

## LÍQUIDO IÔNICO [bmim.PF<sub>6</sub>] COMO SOLVENTE: UM MEIO CONVENIENTE PARA ESTUDOS POR FOTÓLISE POR PULSO DE LASER

Ada Ruth Bertoti e José Carlos Netto-Ferreira\*

Departamento de Química Geral e Inorgânica, Universidade Federal da Bahia, Rua Barão de Geremoabo, Campus de Ondina, 40170-290 Salvador - BA, Brasil

Recebido em 4/6/08; aceito em 26/3/09; publicado na web em 10/8/09

IONIC LIQUID [bmim.PF<sub>6</sub>]: A CONVENIENT SOLVENT FOR LASER FLASH PHOTOLYSIS STUDIES. The spectroscopic behavior of thioxanthone and benzil (diphenylethanedione or dibenzoyl) in the ionic liquid [bmim.PF<sub>6</sub>] has been investigated employing the laser flash photolysis technique. Triplet-triplet absorption spectra for these carbonyl compounds in [bmim.PF<sub>6</sub>] are similar to those observed in organic solvents. The triplet lifetime for thioxanthone in desoxygenated samples is very long (71 μs), whereas in oxygen-saturated solution is 500 ns, which indicates the low oxygen solubility in this solvent. For benzil, lifetimes of 10 μs in [bmim.PF<sub>6</sub>] and 3.8 μs in acetonitrile were obtained. The decay for triplet thioxanthone and benzil follows a clear first order kinetics in [bmim.PF<sub>6</sub>], from which one can conclude that triplet-triplet annihilation is not an important decay process in this solvent.

Keywords: ionic liquids, laser flash photolysis; triplet excited state.

### INTRODUÇÃO

Líquidos iônicos (LI) são compostos geralmente formados por um cátion orgânico e um ânion inorgânico ou orgânico e que podem ser aplicados a um sem número de diferentes processos químicos, sendo que os normalmente empregados em extração, reações de síntese, em catálise e em processos eletroquímicos são aqueles contendo cátions baseados no anel imidazólio ou piridínico.<sup>1-8</sup>

Comparado aos solventes orgânicos convencionais, o uso de líquidos iônicos tem inúmeras vantagens, determinadas pela combinação original de suas propriedades: baixo ponto de fusão; composição iônica apresentando uma alta dissociação iônica, embora muitas vezes sejam citados como líquidos fortemente estruturados; condutores de eletricidade; pressão de vapor extremamente baixa; grande variação de suas propriedades físico-químicas como uma função da sua estrutura, formando ampla classe de solventes fortemente polares, com a sua polaridade variando entre acetonitrila e metanol e presença de ligações de hidrogênio fortes.<sup>3-7</sup>

Um grande interesse na utilização de líquidos iônicos baseados nos princípios da química verde, visando processos químicos ambientalmente mais limpos e seletivos, e tendo como uma das preocupações a substituição de solventes orgânicos, especialmente os organo-halogenados,<sup>9</sup> tem sido demonstrado recentemente.

A influência do solvente em reações fotoquímicas está bem estabelecida, sabendo-se que parâmetros como polaridade, viscosidade, habilidade em doar hidrogênio ou elétron e efeito de átomos pesados controlam os mecanismos fotoquímicos.<sup>10</sup>

Os líquidos iônicos da classe dos 1-alquil-3-metilimidazólio têm sido empregados em reações fotoquímicas envolvendo transferência de energia,<sup>11,12</sup> transferência de elétron<sup>13</sup> e transferência de hidrogênio,<sup>14</sup> tendo sido demonstrado que as características cinéticas e espectroscópicas de cetonas aromáticas empregadas como sondas, e que reagem através o seu estado excitado tripleto, são distintas daquelas apresentadas em solventes orgânicos convencionais, tais como benzeno, metanol e acetonitrila.<sup>15</sup> Este comportamento diferente em líquidos iônicos tem sido associado ou à alta viscosidade destes solventes, nos quais a constante de velocidade de difusão é

de 1 a 2 ordens de grandeza mais lenta ( $k_q \approx 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) do que as observadas para solventes orgânicos convencionais,<sup>11</sup> ou à baixa solubilidade do oxigênio nos líquidos iônicos.<sup>16</sup>

O estudo da supressão do estado excitado tripleto de benzofenona por naftaleno, em uma variedade de líquidos iônicos do tipo 1,3-dialquilimidazólio, revelou que a constante de velocidade de supressão, em todos os casos, é controlada por difusão ( $k_q \approx 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).<sup>11</sup> Resultado similar foi obtido empregando-se xantona como doador de energia.<sup>14</sup> Na ausência de supressores, foi observado que a constante de velocidade de abstração de hidrogênio de líquidos iônicos baseados em sais de 1,3-dialquilimidazol pelo tripleto de benzofenona é menor do que a observada para solventes tais como tolueno ou 1-butanol. Além disso, a energia de ativação para aquele processo de abstração de hidrogênio é similar para todos os líquidos iônicos empregados ( $E_a \approx 6,0 \text{ kcal/mol}$ ), sendo 2,4 kcal/mol maior do que os valores obtidos quando se emprega tolueno ou metanol.<sup>16</sup>

Uma diminuição dramática na constante de velocidade de reação também foi observada para reações de abstração de hidrogênio envolvendo o estado excitado tripleto de xantona no líquido iônico [bmim.PF<sub>6</sub>]. Assim, empregando difenilmetano como doador de hidrogênio, foi determinada uma constante de velocidade de supressão de  $6,8 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , tendo sido observada a formação do radical cetila derivado de xantona a 530 nm.<sup>14</sup>

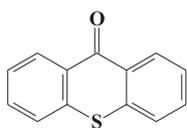
Líquidos iônicos são excelentes solventes para a geração de íons radicais, tendo sido empregados no estudo de diversos estudos envolvendo transferência de elétron. A reação de transferência de elétron entre [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> fotoexcitado e o dicátion de metilviologênio (MV<sup>2+</sup>)<sup>17</sup> se passa por uma reação controlada por difusão, havendo, entretanto, um grau de escape da gaiola do solvente muito superior àquele encontrado em solventes orgânicos convencionais.<sup>18</sup> Outros exemplos de reação de transferência de elétron em líquidos iônicos incluem tanto a supressão do estado excitado singleto do íon 2,4,6-trifenilpirílio quanto do seu estado excitado tripleto, bem como a supressão do tripleto de antraceno pelo dicátion de metilviologênio (MV<sup>2+</sup>).<sup>14</sup>

Entretanto, é importante se assinalar que a fotorredução de benzofenona por aminas em líquidos iônicos, a temperatura ambiente, fornece principalmente benzidrol, diferentemente do que ocorre com solventes orgânicos, nos quais o processo principal corresponde a uma transferência de elétron, seguida por transferência de próton e

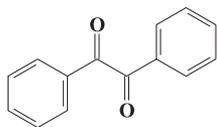
\*e-mail: jcnetto@ufrj.br

posterior pinacolização ou acoplamento entre o radical cetila derivado da benzofenona e o radical  $\alpha$ -aminila.<sup>13</sup>

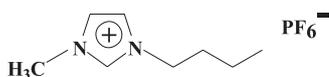
Nesta nota técnica, o comportamento cinético e espectroscópico de tioxantona (1) e benzil (difeniletanodiona ou dibenzoil) (2) no líquido iônico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, [bmim.PF<sub>6</sub>], é comparado àquele em acetonitrila, visando demonstrar claramente a conveniência da utilização deste líquido iônico em estudos por fotólise por pulso de laser.



(1)



(2)

[bmim.PF<sub>6</sub>]

## PARTE EXPERIMENTAL

### Equipamentos

Os espectros na região do ultravioleta foram obtidos em um espectrofotômetro Hewlett Packard 8453 com detector de conjunto de diodos, interfaciado com um computador pessoal contendo o programa Windows Workstation 4.0.

Os experimentos de fotólise por pulso de laser em nanossegundos foram realizados utilizando um sistema Luzchem modelo MLFP 112 empregando uma lâmpada de xenônio Cermax de 175 W, um monocromador da CUI laser Corporation Digikröm CM 110, uma fotomultiplicadora Hamamatsu e um osciloscópio Tektronix modelo TDS 2012, onde os sinais da fotomultiplicadora são digitalizados. O osciloscópio empregado tem a capacidade de fazer aquisições a cada 2 ns e memória para armazenar até 15000 pontos. Estes dados adquiridos pelo osciloscópio são transmitidos para um computador (Dell, Pentium IV 3.4 GHz) por meio de uma interface GPIB. A aquisição, processamento, bem como a frequência do pulso de laser e a abertura dos obturadores são controlados pelo computador através do programa Kinetic Processor, que utiliza o software Labview fabricado pela National Instruments. O programa realiza vários disparos com o laser e tira uma média dos sinais obtidos a fim de minimizar o ruído contido no sinal, sendo o número de disparos utilizados em cada análise dependente da intensidade do sinal obtido.

As amostras foram irradiadas com um laser Nd/YAG da Continuum, modelo Surelite II, utilizando o terceiro harmônico ( $\lambda = 355$  nm, pulso de 10 ns, ~ 40 mJ/pulso). O feixe é concentrado, porém não focalizado, no compartimento da amostra por uma combinação de espelhos e prismas. O laser é pulsado continuamente a uma frequência entre 0,5 e 1 Hz, ajustada pelo programa de controle do instrumento, a fim de reproduzir a energia dos feixes.

A concentração das cetonas foi escolhida de forma a fornecer uma absorção no comprimento de onda de excitação (355 nm) de 0,2. Esta absorbância, neste comprimento de onda, corresponde a uma concentração tanto para tioxantona como para benzil de cerca de  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>.

Como resposta do sistema de laser computadorizado, obtém-se um gráfico do decaimento do sinal do transiente, medido pela

variação da densidade ótica, em função do tempo. A representação semilogarítmica fornece a ordem deste traço cinético, sua constante de velocidade, o tempo de vida do transiente e a densidade ótica no máximo de absorção.

O espectro de absorção dos transientes é feito pela seleção de intervalos de tempo após o pulso do laser, em comprimento de onda previamente determinado para o monitoramento, com a aquisição do espectro sendo feita ponto-a-ponto.

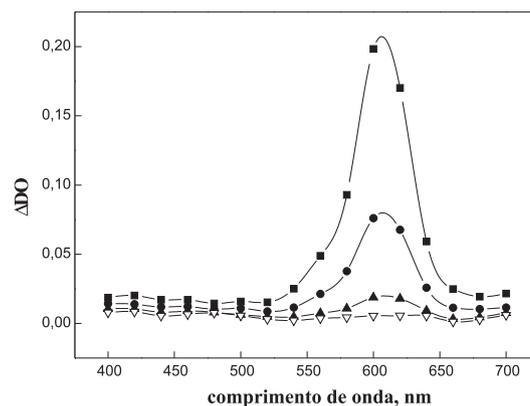
Em todos os experimentos foi utilizada uma cela de quartzo estática de 10 mm x 10 mm contendo 1 mL (para o líquido iônico) ou 3 mL (para acetonitrila) de solução da cetona, a qual foi deaerada por 30 min com nitrogênio. Nos casos em que os dados foram obtidos em solução saturada com oxigênio, esta saturação foi obtida pela passagem deste gás por 30 min.

### Reagentes

Acetonitrila grau HPLC foi adquirida de J. T. Baker. Hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio foi adquirido da Fundação Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Benzil e tioxantona foram adquiridos da Aldrich e usados como recebidos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

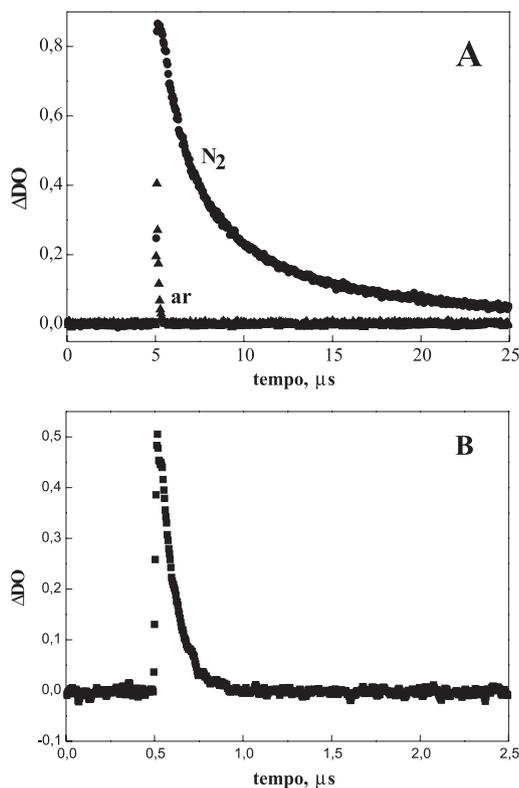
A excitação com laser (355 nm) de uma solução de tioxantona em [bmim.PF<sub>6</sub>] levou à formação de um transiente que decai com uma cinética de 1ª ordem e tempo de vida de 71  $\mu$ s, com absorção máxima a 610 nm (Figura 1), o qual foi associado ao estado excitado triplete da tioxantona, de acordo com dados anteriores da literatura.<sup>19</sup>



**Figura 1.** Espectros de absorção triplete-triplete para tioxantona em [bmim.PF<sub>6</sub>] ( $\lambda_{exc} = 355$  nm), registrados 35  $\mu$ s (■), 54  $\mu$ s (●), 139  $\mu$ s (▲) e 196  $\mu$ s (▽) após o pulso do laser

Nas Figuras 2a e 2b podemos comparar os decaimentos cinéticos de primeira ordem utilizando acetonitrila como solvente, em escalas de tempo diferentes, os quais apresentam tempo de vida de 3,0  $\mu$ s para uma amostra desaerada e 0,1  $\mu$ s para a amostra não desaerada. Comparando os dois decaimentos, pode-se observar claramente um decréscimo acentuado no tempo de vida do estado excitado triplete da xantona em amostra saturada com ar, consequência da sua desativação por um processo de transferência de energia pelo oxigênio presente no ar. Na Figura 3 podemos observar o decaimento cinético do triplete da tioxantona em [bmim.PF<sub>6</sub>] para a amostra desaerada (Figura 3a), assim como para a amostra em presença de ar ou saturada exaustivamente com oxigênio (Figura 3b), as quais apresentaram cinética de primeira ordem em todos os casos. O tempo de vida para o estado excitado triplete de tioxantona na amostra desaerada é de 71  $\mu$ s, o qual diminui substancialmente para a amostra em presença de ar

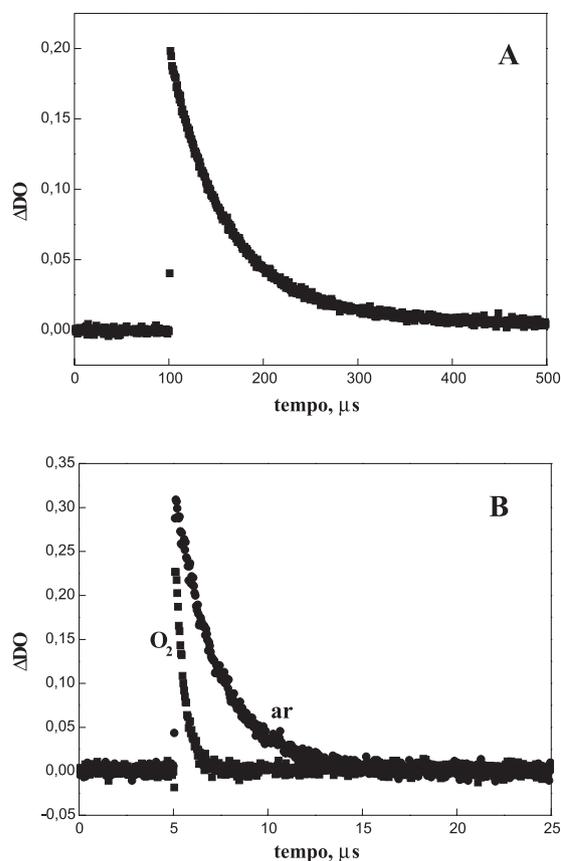
( $\tau_1 = 2,5 \mu\text{s}$ ) e mais ainda para aquela saturada com oxigênio ( $\tau_1 = 0,5 \mu\text{s}$ ). Este comportamento é perfeitamente esperado, pois o oxigênio é um excelente supressor para estados excitados triplete. Entretanto, é interessante se observar que a eficiência de supressão do triplete é menor do que para as amostras que utilizaram acetonitrila como solvente. Comportamento semelhante foi observado anteriormente no caso da determinação do tempo de vida para xantona em  $[\text{bmim.PF}_6]$ , quando em soluções saturadas com oxigênio não ocorreu a supressão total do seu triplete.<sup>14</sup> Estes resultados claramente indicam uma baixa solubilidade para o oxigênio neste líquido iônico.



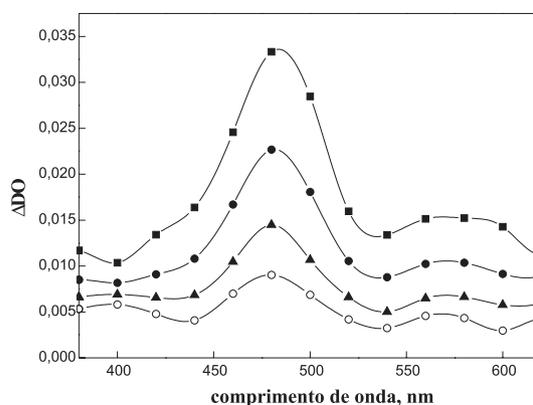
**Figura 2.** Efeito do oxigênio no decaimento do estado excitado triplete de tioxantona ( $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{mon}} = 610 \text{ nm}$ ), em acetonitrila. (a): amostra desaerada e em presença de ar em uma escala de tempo de 25  $\mu\text{s}$ ; (b): amostra em presença de oxigênio em uma escala de tempo de 2,5  $\mu\text{s}$

O espectro de absorção para o transiente gerado na irradiação de benzil em  $[\text{bmim.PF}_6]$  apresenta absorção máxima a 480 nm e é mostrado na Figura 4. Este transiente foi associado ao estado excitado triplete do benzil, por comparação do seu espectro com aquele encontrado na literatura para a absorção deste triplete em outros solventes.<sup>20</sup> Em acetonitrila, o espectro obtido nas mesmas condições também apresenta absorção máxima a 480 nm. O transiente assim obtido, isto é, o estado excitado triplete do benzil, decai ao estado fundamental com um tempo de vida de 3,8  $\mu\text{s}$ , sendo também eficientemente suprimido por oxigênio (Figura 5a). De modo semelhante ao encontrado para tioxantona, a supressão por oxigênio não é tão eficiente quando uma solução de benzil no líquido iônico  $[\text{bmim.PF}_6]$  é analisada usando a técnica de fotólise por pulso de laser (Figura 5b).

Assumindo uma cinética de primeira ordem para o decaimento deste estado excitado, o traço cinético calculado e mostrado na Figura 6a (traço contínuo), e correspondente ao decaimento do estado excitado triplete de benzil em uma solução desaerada em acetonitrila ( $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{mon}} = 480 \text{ nm}$ ), indica que o decaimento experimental observado (traço pontilhado) não corresponde a

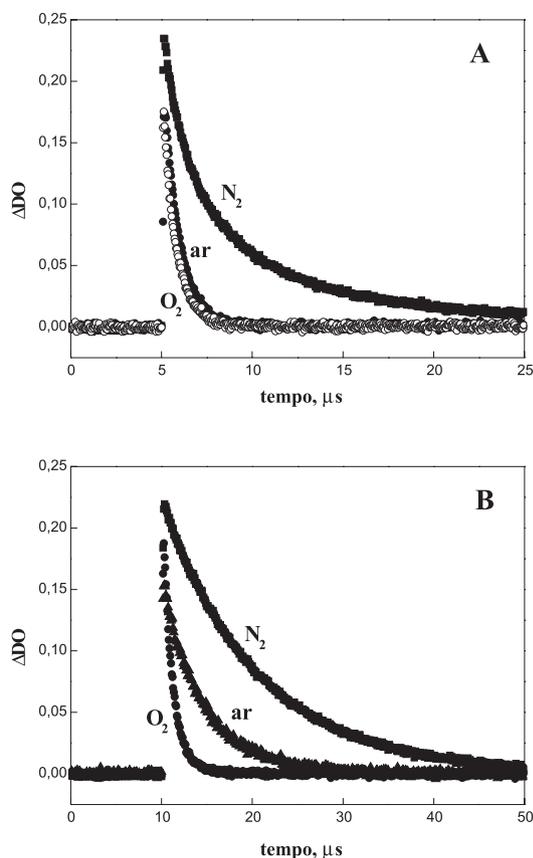


**Figura 3.** Perfis de decaimento para tioxantona em  $[\text{bmim.PF}_6]$  após excitação a 355 nm ( $\lambda_{\text{mon}} = 610 \text{ nm}$ ). (a): amostra desaerada; (b): em presença de ar e saturada com oxigênio



**Figura 4.** Espectros de absorção triplete-triplete para benzil em  $[\text{bmim.PF}_6]$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$ ), registrados 1,4  $\mu\text{s}$  (■), 1,9  $\mu\text{s}$  (●), 2,8  $\mu\text{s}$  (▲) e 3,2  $\mu\text{s}$  (○) após o pulso do laser

um decaimento simples de primeira ordem, contendo também contribuições de um decaimento de segunda ordem, normalmente associado a um processo de desativação por aniquilamento triplete-triplete.<sup>10</sup> Este processo de desativação está frequentemente presente em tripletes com tempo de vida longo e em solventes de baixa viscosidade e que, portanto, apresentam alta constante de velocidade de difusão. Por exemplo, para acetonitrila, a 25 °C, o valor da constante de velocidade no limite difusional, a qual pode ser determinada pela Equação 1, segundo a teoria de Smoluchowski,<sup>21</sup> é de  $\sim 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



**Figura 5.** Efeito do oxigênio no decaimento do estado excitado triplete de benzil ( $\lambda_{exc}=355$  nm;  $\lambda_{mon}=480$  nm). (a): em acetonitrila; (b): em [bmim.PF<sub>6</sub>]

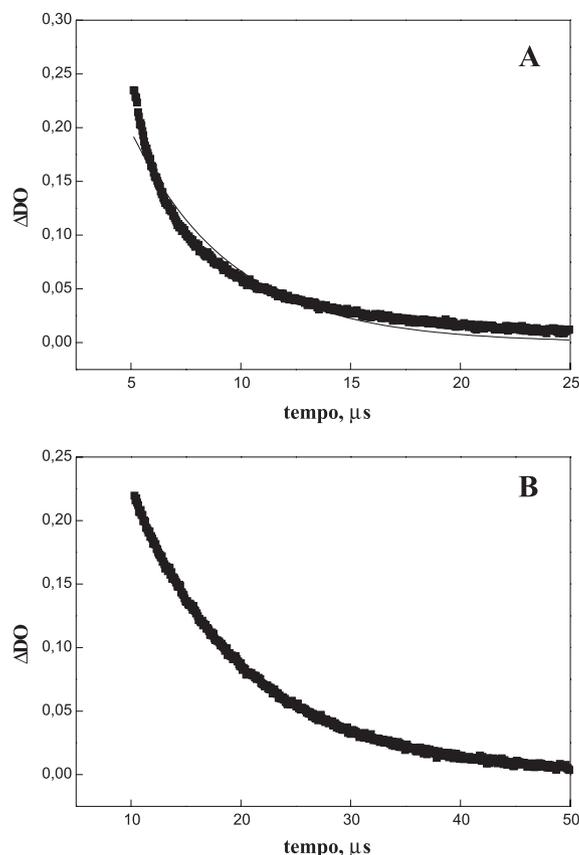
$$K_{diff} = 8000RT/3\eta \quad (1)$$

onde: R é a constante dos gases, T a temperatura e  $\eta$  é a viscosidade do solvente em cpoise.

Por outro lado, a fotólise ( $\lambda_{exc}=355$  nm;  $\lambda_{mon}=480$  nm) de benzil em solução desaerada de [bmim.PF<sub>6</sub>] (Figura 6b) resultou na obtenção de um tempo de vida para este triplete de 10  $\mu$ s. Neste caso, os dois decaimentos, o calculado e o experimental, são exatamente superponíveis, o que mostra que, empregando-se o líquido iônico [bmim.PF<sub>6</sub>] como solvente, o decaimento do estado excitado triplete de benzil é puramente de primeira ordem. Isto indica que, para este solvente, a desativação do triplete do benzil pelo aniquilamento triplete-triplete é altamente ineficiente, consequência da menor constante de velocidade de difusão quando substituímos acetonitrila por [bmim.PF<sub>6</sub>]. Esta menor constante de velocidade de difusão é devida à maior viscosidade do LI, comparada à de acetonitrila, uma vez que, como mostra a Equação 1, esta constante é inversamente proporcional à viscosidade, sendo de aproximadamente 10<sup>8</sup> L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> para [bmim.PF<sub>6</sub>].<sup>7</sup>

## CONCLUSÕES

Empregando-se a técnica de fotólise por pulso de laser de nanossegundo, foi observada a formação dos estados excitados triplete para os compostos carbonilados aromáticos tioxantona e benzil utilizando o líquido iônico [bmim.PF<sub>6</sub>] como solvente. Estudos acerca do efeito do oxigênio sobre o tempo de vida do estado excitado triplete de tioxantona revelaram que a eficiência de supressão do triplete é bem menor do que para as amostras que utilizaram acetonitrila como solvente, o que indica a baixa solubilidade do oxigênio neste líquido



**Figura 6.** Decaimento cinético para o estado excitado triplete de benzil ( $\lambda_{exc}=355$  nm;  $\lambda_{mon}=480$  nm), em amostras desaeradas. (a): em ACN; (b): em [bmim.PF<sub>6</sub>]

iônico. A ausência de uma contribuição de segunda ordem na cinética de desativação do estado excitado triplete de benzil em [bmim.PF<sub>6</sub>] leva à conclusão que o processo de desativação por aniquilamento triplete-triplete para esta dicetona, neste líquido iônico, não deve ser considerado. Estes resultados indicam claramente que [bmim.PF<sub>6</sub>] é um excelente solvente para o estudo da reatividade de estados excitados triplete quando se empregam técnicas resolvidas no tempo.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela FAPESB, CNPq e FINEP. A. R. Bertoti agradece ao CNPq a bolsa de doutoramento concedida. J. C. Netto-Ferreira agradece ao CNPq a bolsa como Pesquisador Visitante na Universidade Federal da Bahia.

## REFERÊNCIAS

- Koch, V. R.; Miller, L. L.; Osteryoung, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5277.
- Golezdzinowski, M.; Birss, V. I.; Galuszka, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 1795.
- Rogers, R. D.; Seddon, K. R., eds.; *Ionic Liquids IIIB: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities: Properties and Structure*, (ACS Symposium Series 902), American Chemical Society: Washington, 2005.
- Rogers, R. D.; Seddon, K. R., eds.; *Ionic Liquids As Green Solvents: Progress and Prospects*, (ACS Symposium Series 856), American Chemical Society: Washington, 2003.
- Welton, T.; *Coordin. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2459.

6. Rogers, R. D.; Seddon, K. R., eds.; *Ionic Liquids Industrial Applications to Green Chemistry*, (ACS Symposium Series 816), American Chemical Society: Washington, 2001.
7. Binnemans, K.; *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4148.
8. Welton, T.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
9. Consorti, C. S.; Souza, R. F.; Dupont, J.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 830.
10. Gilbert, A.; Baggott, J.; *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific Publications: London, 1991.
11. McLean, A. J.; Muldoon, M. J.; Gordon, C. M.; Dunkin, I. R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2002**, 1880.
12. Hubbard, S. C.; Jones, P. B.; *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7425.
13. Reynolds, J. L.; Erdner, K. R.; Jones, P. B.; *Org. Lett.* **2002**, *4*, 917.
14. Álvaro, M.; Ferrer, B.; García, H.; Narayana, M.; *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 435.
15. Pagni, R. M.; Gordon, C. M.; *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, CRC Press, 2004, 2<sup>nd</sup> ed., falta editora: Boca Raton.
16. Muldoon, M. J.; McLean, A. J.; Gordon, C. M.; Dunkin, I. R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 2364.
17. Álvaro, M.; Carbonell, E.; Ferrer, B.; Garcia, H.; Herance, J. R.; *Photochem. Photobiol.* **2006**, *82*, 185.
18. Gordon, C. M.; McLean, A. J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 1395.
19. Neumann, M. G.; Gehlen, M. H.; Encinas, M. V.; Allen, N. S.; Corrales, T.; Peinado, C.; Catalina, F.; *J. Chem. Soc., Faraday* **1997**, *93*, 1517.
20. Encinas, M. V.; Scaiano, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7740.
21. Murov, S. L.; Carmichael, I.; Hug, G. L.; *Handbook of Photochemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., Marcel Dekker, Inc.: New York, 1993.