

## [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]和[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]离子液体辐射诱导的相行为及荧光行为变化

袁立永 彭 静 李久强 翟茂林\*

(北京大学化学与分子工程学院, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871)

**摘要:** 离子液体因其低挥发性, 高热稳定性及优良的萃取性能被认为是萃取分离放射性核素的新一代绿色溶剂, 而研究离子液体本身的辐射效应是其实际应用的重要前提. 本文以<sup>60</sup>Co为辐射源, 系统研究了 $\gamma$ 辐照对两种常见的憎水性咪唑离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>])和 1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲基磺酰胺酸盐([C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>])的相行为及荧光行为的影响. 在相行为方面,  $\gamma$ 辐照使离子液体的结晶弛豫时间增加, 导致其低温结晶延迟. 在荧光行为方面,  $\gamma$ 辐照后离子液体的荧光光谱保持原有的“红边效应(red edge effect)”, 但随吸收剂量增加, 光谱整体发生红移(最大移动幅度达 150 nm). 并且这种“红边效应”在辐照后离子液体的乙腈稀释剂中仍然存在, 且随稀释倍数增加光谱整体发生蓝移. [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]和[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]离子液体辐照后的这种相行为及荧光行为的变化可归因于辐照对其阴阳离子空间相关性(缔合行为)的影响.

**关键词:** 离子液体; 相行为; 结晶; 荧光行为; 红边效应

**中图分类号:** O644

## Radiation-Induced Changes of Phase Behavior and Fluorescence Properties of the Ionic Liquids [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] and [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]

YUAN Li-Yong PENG Jing LI Jiu-Qiang ZHAI Mao-Lin\*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

**Abstract:** The application of room-temperature ionic liquids (RTILs) to the separation of high level radioactive nuclides from waste water demands a comprehensive knowledge of the radiation effects on the RTILs. Herein, we report a systematic study on the influence of  $\gamma$ -irradiation on the phase behavior and fluorescence properties of the widely used hydrophobic room-temperature ionic liquids [C<sub>n</sub>mim]X, where [C<sub>n</sub>mim]<sup>+</sup> is 1-butyl-3-methylimidazolium and X<sup>-</sup> is hexafluorophosphate (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) and bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide (NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>), respectively. It was found that the relaxation time of crystallization in the ILs increased during  $\gamma$ -irradiation leading to a delay before crystallization. The irradiated ILs showed an obvious “red edge effect” similar to that in unirradiated ILs. The whole spectrum, however, shifted to a longer wavelength with dose and the maximum variation was ca 150 nm. Furthermore, the “red edge effect” was unexpectedly observed in an acetonitrile solution of irradiated ILs and the whole spectrum shifted towards a shorter wavelength with increasing the dilution. All the above-mentioned observations relating to the phase behavior and fluorescence properties are attributed to a change in the spatial correlation between cations and anions in the ILs after  $\gamma$ -irradiation.

**Key Words:** Ionic liquids; Phase behavior; Crystallization; Fluorescence property; Red edge effect

Received: November 23, 2009; Revised: January 22, 2010; Published on Web: March 1, 2010.

\*Corresponding author. Email: mlzhai@pku.edu.cn; Tel/Fax: 86-10-62753794.

The project was supported by the National Key Technology R&D Program of China (2006BAC02A10).

国家科技支撑计划项目(2006BAC02A10)资助

离子液体的非挥发性, 高热稳定性, 可回收性及在金属离子萃取方面的潜力, 使其在取代传统有机溶剂, 作为新型稀释剂用于乏燃料后处理方面展现出了广阔的前景<sup>[1-3]</sup>. 因此, 有必要对离子液体的辐射稳定性进行研究. 近年来, 很多学者纷纷致力于此方面的研究. Allen 等<sup>[4]</sup>首次对几种亲水性咪唑离子液体的  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  辐射稳定性进行了初步研究. 结果表明, 所试验离子液体的辐射稳定性明显高于磷酸三丁酯/煤油(TBP/OK)体系而与取代苯相似. Berthon 等研究了憎水性咪唑离子液体  $[C_4\text{mim}][PF_6]$  和  $[C_4\text{mim}][NTf_2]$ <sup>[5]</sup> 及憎水性季铵盐离子液体 N1444NTf<sub>2</sub><sup>[6]</sup> 的  $\gamma$  辐射稳定性. 尽管  $\gamma$  辐照会导致离子液体的颜色、UV 吸收及粘度等的变化, 但 NMR、ESI-MS 等分析结果表明, 这些离子液体在吸收剂量大于 1000 kGy 时仍具有较高的结构稳定性. Wu 等利用 UV、FTIR、Raman、荧光、NMR 光谱及热分析等系统全面地研究了  $[C_4\text{mim}][PF_6]$ <sup>[7]</sup> 和  $[C_4\text{mim}][BF_4]$ <sup>[8]</sup> 离子液体的  $\gamma$  辐射稳定性, 结果发现  $[C_4\text{mim}][BF_4]$  的辐射稳定性高于  $[C_4\text{mim}][PF_6]$ . Bartels 等<sup>[9]</sup>测定了一系列咪唑类、吡啶类及磷喹盐离子液体的  $H_2$  辐射产额( $G_{H_2}$ ), 结果发现, 对于咪唑和吡啶类离子液体,  $G_{H_2}$  在  $2.6 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  数量级, 而对于磷喹盐离子液体,  $G_{H_2}$  明显高于此值, 在  $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  数量级. Shkrob 等<sup>[10]</sup>通过脉冲辐解和激光光解技术以顺磁共振光谱(EPR)为检测手段研究了三烷基磷酸酯(一种常用萃取剂)在  $[C_{10}\text{mim}][NTf_2]$  离子液体中的辐射稳定性. 结果表明,  $[C_{10}\text{mim}][NTf_2]$  离子液体能有效抑制三烷基磷酸酯的辐解, 对萃取剂具有一定的保护效应. 考虑到实际乏燃料萃取工艺是油相萃取剂从硝酸水溶液中萃取放射性核素, 我们研究了  $[C_4\text{mim}][PF_6]$  在硝酸存在下的辐射稳定性<sup>[11]</sup> 及利用硝酸对辐照后的  $[C_4\text{mim}][NTf_2]$  氧化脱色<sup>[12]</sup>. 结果发现, 硝酸对  $[C_4\text{mim}][PF_6]$  的辐解具有一定的敏化作用, 但同时亦可明显抑制  $[C_4\text{mim}][PF_6]$  在辐照过程中的颜色加深. 硝酸对辐照后的  $[C_4\text{mim}][NTf_2]$  的脱色也有一定效果. 此外, 我们还研究了  $\gamma$  辐照对  $[C_4\text{mim}][PF_6]$  和  $[C_4\text{mim}][NTf_2]$  萃取  $Sr^{2+}$  的影响<sup>[13-14]</sup>. 离子液体经  $\gamma$  辐照后其冠醚体系从  $Sr(\text{NO}_3)_2$  水溶液中萃取  $Sr^{2+}$  的能力下降. 但经过简单水洗后, 离子液体可循环使用. 本文在以上研究的基础上对离子液体的辐射效应做了进一步较深入的研究, 系统探讨了  $\gamma$  辐照对两种常见的憎水性咪唑离子液体  $[C_4\text{mim}][PF_6]$  和  $[C_4\text{mim}][NTf_2]$  相行为及荧光行为的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

$[C_4\text{mim}][PF_6]$  (纯度 >99%) 和  $[C_4\text{mim}][Cl]$  (纯度 >99%) 购买于兰州化学物理研究所; 三氟甲基磺酰胺锂 ( $\text{LiNTf}_2$ , 纯度 >98%) 购买于日本 TCI 化学品公司;  $[C_4\text{mim}][NTf_2]$  用  $[C_4\text{mim}][Cl]$  和  $\text{LiNTf}_2$  通过置换反应<sup>[15]</sup> 在本实验室自行合成. 所有离子液体使用前均按照文献[16]中的方法进行纯化, 并通过 NMR、FT-IR、UV、元素分析和水分测定等表征样品纯度. 辐照前,  $[C_4\text{mim}][PF_6]$  和  $[C_4\text{mim}][NTf_2]$  的主要特征数据如下:

$[C_4\text{mim}][PF_6]$ :  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ , 400 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ : TMS(0), 0.9 (t, 3H), 1.27 (sextet, 2H), 1.77 (quintet, 2H), 3.85 (s, 3H), 4.16 (t, 2H), 7.68 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 9.08 (s, 1H). FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (ATR): 3169, 3121 ( $\nu_{\text{C-H}}$  str. aromatic), 2959, 2938, 2877 ( $\nu_{\text{C-H}}$  str. aliphatic), 1575, 1463 (ring str. sym.), 1432, 1385 (MeC—H sym.), 1169 (ring str. sym.), 838 ( $\nu_{\text{F-P}}$  str.  $\text{PF}_6^-$ ). Anal. Calcd (%): C 33.80, N 9.86, H 5.32; found (%): C 33.80, N 9.65, H 5.32; Water content <  $300 \times 10^{-6}$ .

$[C_4\text{mim}][NTf_2]$ :  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ , 400 MHz)  $\delta_{\text{H}}$ : TMS (0), 0.9 (t, 3H), 1.26 (sextet, 2H), 1.76 (quintet, 2H), 3.84 (s, 3H), 4.15 (t, 2H), 7.68 (s, 1H), 7.74 (s, 1H), 9.09 (s, 1H).  $^{19}\text{F NMR}$   $\delta_{\text{F}}$ :  $\text{C}_6\text{F}_6$  (-162.8), -79.45 (s,  $\text{CF}_3\text{SO}_2$ ). FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (ATR): 3157, 3120 ( $\nu_{\text{C-H}}$  str. aromatic); 2968, 2877 ( $\nu_{\text{C-H}}$  str. aliphatic); 1572, 1464 (ring str. sym.); 1352, 1140 ( $\nu_{\text{S=O}}$  str.  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ); 1196, 1059 ( $\nu_{\text{C-F}}$  str.  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ); Water content <  $1.50 \times 10^{-4}$ .

实验所用其它试剂(分析纯)从北京试剂公司购买, 使用前未做进一步纯化处理.

### 1.2 样品辐照

将纯化后的离子液体分别装入辐照管中, 通  $\text{N}_2$  15 min 后封口. 然后将样品置于  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  源(北京大学化学与分子工程学院应用化学系)辐照室中辐照, 剂量率  $60 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$ , 剂量范围 0–550 kGy. 辐照后的样品立即进行相关的表征分析.

### 1.3 样品表征与分析

FT-IR 测定使用 VECTOR22 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); NMR 测定使用 Avance AV 400 MHz 核磁共振仪(德国 Bruker 公司); 元素分析(C、H、N)使用 VARIO EL 元素分析仪(德国 Elementar Analysensysteme GmbH 公司); UV-3010 紫外-可见分光光度计和 F-4500 荧光光度计(日本

Hitachi 公司)分别用于紫外和荧光光谱测定;热分析使用 TA Q100 调制式差示扫描量热(DSC)仪(美国 Thermal Analysis 公司),以具盖铝坩埚为样品池, N<sub>2</sub> 保护. Karl-Fisher DL31 水分测定仪(瑞士 Mettler 公司)用于测定离子液体中的水含量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 离子液体辐照前后的相行为变化

利用差示扫描量热(DSC)仪分析了[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]和[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]离子液体辐照前后熔点、结晶温度等相行为的变化,分别如图 1 和图 2 所示. 对于[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]离子液体,辐照前存在一个结晶峰和两个熔化峰,并且各峰的强度在纯化前后无明显变化. 这说明[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]在低温时至少存在两种晶型(晶型 I 和晶型 II),并且两种晶型具有不同的熔点(晶型 I 约为 -18 °C,晶型 II 约为 11 °C). 经  $\gamma$  辐照后[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]的 DSC 曲线随吸收剂量发生如下变化: (1) 结晶峰向高温方向移动,熔化峰 II 向低温方向移动,两峰的强度不断减小,经 300 kGy 辐照后消失; (2) 熔化峰 I 向高温方向移动,强度先增大后减小,经 300 kGy 辐照后消失. 变化(1)说明  $\gamma$  辐照引起了离子液体微观聚集行为的变化,从而导致其宏观状态发生变化——由晶态向玻璃态转变. 而变化(2)则说明  $\gamma$  辐照会诱导[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]由晶型 II 向晶型 I 转变. 在对[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]离子液体做同样的测定后发现,辐照后的[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]离子液体表现出与[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]相似的相行为变化(如图 2 所示),即随剂量增加结晶区间缩短,相变峰强度减小,一定剂量后各峰消失. 不同的是[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]只有一个熔化峰,并且各相变峰消失的剂量限值由 300 kGy 增

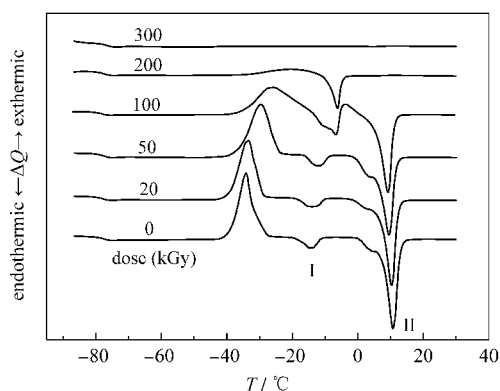


图 1 [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]随辐照剂量变化的 DSC 曲线  
Fig.1 DSC traces of [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] irradiated at different doses

The heating rate is 5 °C·min<sup>-1</sup>.

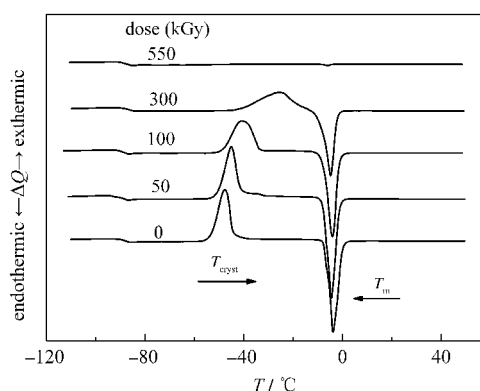


图 2 [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]随辐照剂量变化的 DSC 曲线  
Fig.2 DSC traces of [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] irradiated at different doses

The heating rate is 5 °C·min<sup>-1</sup>; T<sub>cyst</sub>: crystallization temperature; T<sub>m</sub>: melting temperature

加至 550 kGy. 从以上结果来看,  $\gamma$  辐照对两种离子液体相行为的影响是相似的,同时离子液体的阴离子对离子液体本身的结晶行为及结晶的耐辐照稳定性亦具有重要影响.

为进一步了解  $\gamma$  辐照对离子液体相行为影响的具体原因,我们尝试使用活性炭吸附、硅胶吸附及碱洗等方法去除离子液体中的辐解产物,以期对辐照后的离子液体做恢复处理. 结果发现以上处理均不能使离子液体的相行为恢复至辐照前的水平,说明辐照后离子液体相行为的变化是  $\gamma$  辐照对离子液体体系整体作用的结果,并且这种影响是不易恢复或不可逆的. 考虑到以上 DSC 测定是在常规条件即采用 5 °C·min<sup>-1</sup> 的升温速率下进行的,我们进一步研究了测试条件对 DSC 曲线的影响. 图 3 给出了不同升温速率对 300 kGy 辐照后的[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] DSC 曲线的影响. 从图 3 中可以看出,当采用 5 °C·min<sup>-1</sup> 的

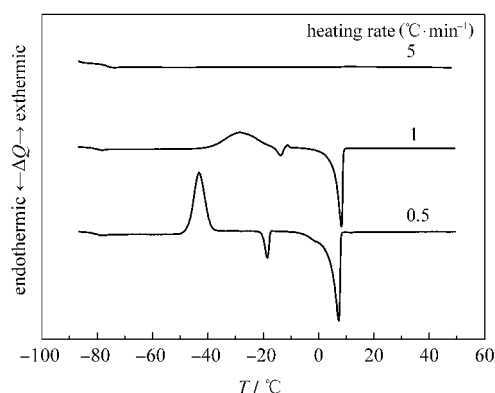


图 3 升温速率对 300 kGy 辐照后的[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]的 DSC 曲线的影响

Fig.3 Dependence of the DSC traces of [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] irradiated at 300 kGy on heating rate

升温速率时,经 300 kGy 辐照后的 $[C_4mim][PF_6]$ 表现出玻璃体的特征,即只有一个玻璃态转变而无其它任何相变过程.而当升温速率降低至  $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  时, $[C_4mim][PF_6]$ 开始具有结晶和熔化过程.当升温速率继续降低至  $0.5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  时, $[C_4mim][PF_6]$ 的 DSC 曲线呈现出了更加“完美”的结晶和熔化过程,其形状与辐照前的 $[C_4mim][PF_6]$ 的 DSC 曲线相似.这些事实表明, $\gamma$  辐照并没有从本质上破坏 $[C_4mim][PF_6]$ 的结晶性,而只是增加了其结晶的驰豫时间.当采用  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率时,较快的温度变化不能满足 $[C_4mim][PF_6]$ 结晶所需的较长的驰豫时间,阴阳离子不能及时地到达合适的晶格位置,进而影响了整体的结晶,体现在 DSC 曲线上只有玻璃态转变而无其它相变过程.相反,当采用较低的升温速率如 1 或  $0.5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  时, $[C_4mim][PF_6]$ 结晶所需的驰豫时间得到满足,即此时 $[C_4mim][PF_6]$ 的阴阳离子有足够的时间运动到合适的晶格位置进而完成冷态晶化,从而在 DSC 曲线上呈现出明显的结晶和熔化过程.

基于文献中有关离子液体聚集行为的研究报道,我们认为 $\gamma$  辐照导致离子液体驰豫时间增加的原因可能有两个:(1) 粘度因素. Berthon 等<sup>[5]</sup>的研究结果和我们之前的工作都表明 $\gamma$  辐照会显著增加离子液体的粘度.尽管粘度增大的原因目前还不清楚,但粘度增大会使离子液体阴阳离子的运动性降低,使体系的晶格驰豫时间变长.当温度达到结晶温度时,运动受限的阴阳离子不能到达合适的晶格位置,进而影响了整体的结晶行为.(2) 烷基构象因素.以 $[C_4mim][PF_6]$ 离子液体为例, $[C_4mim][PF_6]$ 在低温时存在两种晶型(如图 1 所示 I、II),与其它离子液体的多态现象类似<sup>[17-20]</sup>,两种晶型实际上对应于两种不同的烷基构象<sup>[7]</sup>.辐照前, $[C_4mim][PF_6]$ 在低温时处于亚稳态的晶型 II 含量明显低于相对稳定的晶型 I(通过熔化焓可以看出).辐照后, $[C_4mim][PF_6]$ 吸收辐射能,使其烷基构象发生某种不可逆变化,进而导致晶型 II 的含量显著增加(II 熔化峰强度随剂量增加而增强).含量增加的晶型 II 与晶型 I 竞争结晶,在各晶型熔点以下形成共熔体,从而造成体系整体结晶的驰豫时间增加,宏观体现为 $[C_4mim][PF_6]$ 结晶的延迟,甚至不结晶.

总之,无论是因为粘度增大还是烷基构象改变,都说明离子液体辐照后其阴阳离子空间相关性(缔合行为)发生改变并最终导致其宏观相行为发生了变化.有关离子液体阴阳离子空间相关性的变化后文

还将进一步讨论.

## 2.2 离子液体辐照前后的荧光行为变化

Paul 等<sup>[16,21]</sup>曾报道咪唑离子液体具有特殊的激发波长依赖的荧光行为,即随着激发波长增加,最大发射波长向长波方向移动,称之为“红边效应”.他们认为造成此“红边效应”的原因是体系中存在多种能量状态.离子液体中阴阳离子相互作用,形成各种具有不同能量状态的聚集体.不同的激发波长激发不同能量状态的聚集体,从而造成这种特殊的激发波长依赖的荧光行为.本研究在测定纯化后的 $[C_4mim][PF_6]$ 和 $[C_4mim][NTf_2]$ 的荧光光谱时也发现此“红边效应”的存在.如果如前文所述 $\gamma$  辐照能改变离子液体阴阳离子的空间相关性(缔合行为),那么是否也会影响到此“红边效应”?为此,我们分别测定分析了不同剂量辐照的 $[C_4mim][PF_6]$ 和 $[C_4mim][NTf_2]$ 的荧光光谱变化.

图 4(I-V)给出了不同吸收剂量下的 $[C_4mim][PF_6]$ 的荧光光谱图.由图可以看出,经 $\gamma$  辐照后, $[C_4mim][PF_6]$ 仍表现出明显的甚至更加“完美”的“红边效应”,即使吸收剂量达到 550 kGy,此效应仍不消失.但随吸收剂量增加,整体荧光强度降低,最大发射波长向长波方向移动(最佳激发波长也向长波方向移动).即 $[C_4mim][PF_6]$ 的荧光光谱随剂量整体发生红移,移动幅度甚至超过 150 nm.在对辐照后的 $[C_4mim][NTf_2]$ 做同样测定后发现, $[C_4mim][NTf_2]$ 也具有类似的随剂量变化的荧光行为(见图 4(I'-V')).

Paul 等<sup>[16]</sup>将“红边效应”归因于体系中存在多种能量状态的聚集体.我们认为 $\gamma$  辐照导致的荧光光谱的移动同样与体系中的聚集行为变化有关.具体地说, $\gamma$  辐照并未改变咪唑离子液体多种能量状态并存的存在形式,但改变了离子液体阴阳离子之间的空间相关性(缔合行为),从而改变了体系中的能量分布,降低了各能量状态基态和激发态间的能级差,并最终导致荧光光谱整体的红移.既然离子液体特殊的荧光行为与离子液体阴阳离子的聚集有关,那么将离子液体用分子溶剂稀释后其荧光光谱势必会发生显著变化.图 5 给出了不同剂量下的 $[C_4mim][PF_6]$ 乙腈溶液的荧光光谱图.对于辐照前的 $[C_4mim][PF_6]$ ,用乙腈稀释 300 倍后,其“红边效应”消失.这恰好证明了 $[C_4mim][PF_6]$ 的“红边效应”是由其阴阳离子聚集产生的.加入乙腈稀释剂后,聚集体被破坏,重新分散成了单个的阴阳离子,体现在荧光光谱上为不随激发波长变换位置的单一吸收峰(图 5(I)).

而当[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]经过辐照后, 其乙腈溶液重现“红边效应”. 且随剂量增加, “红边效应”变得愈加显著. 100 kGy 辐照后, [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]的乙腈溶液甚至表现

出了与纯[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]相似的荧光特性. 为了证实辐照后的[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]的乙腈溶液表现出的“红边效应”是由离子液体阴阳离子的物理聚集而非辐射诱

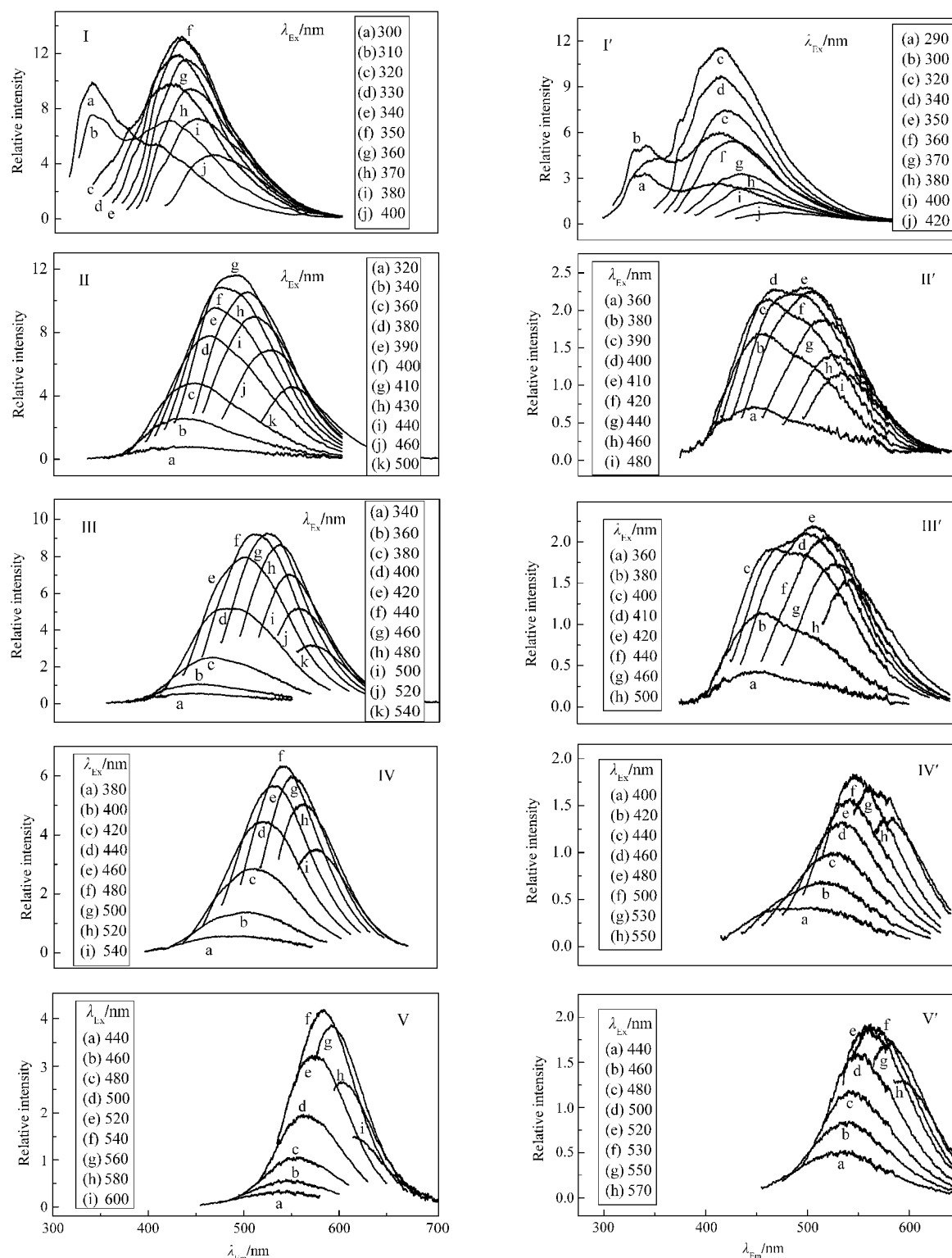


图 4 不同辐照剂量下的[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] (I-V)和[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] (I'-V')的荧光光谱图

Fig.4 Excitation wavelength dependent fluorescence spectra of [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] (I-V) and [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] (I'-V') irradiated at different doses

The doses are 0 kGy(I, I'), 50 kGy(II, II'), 100 kGy(III, III'), 300 kGy(IV, IV'), and 550 kGy(V, V').  $\lambda_{\text{Ex}}$ : excitation wavelength,  $\lambda_{\text{Em}}$ : emission wavelength

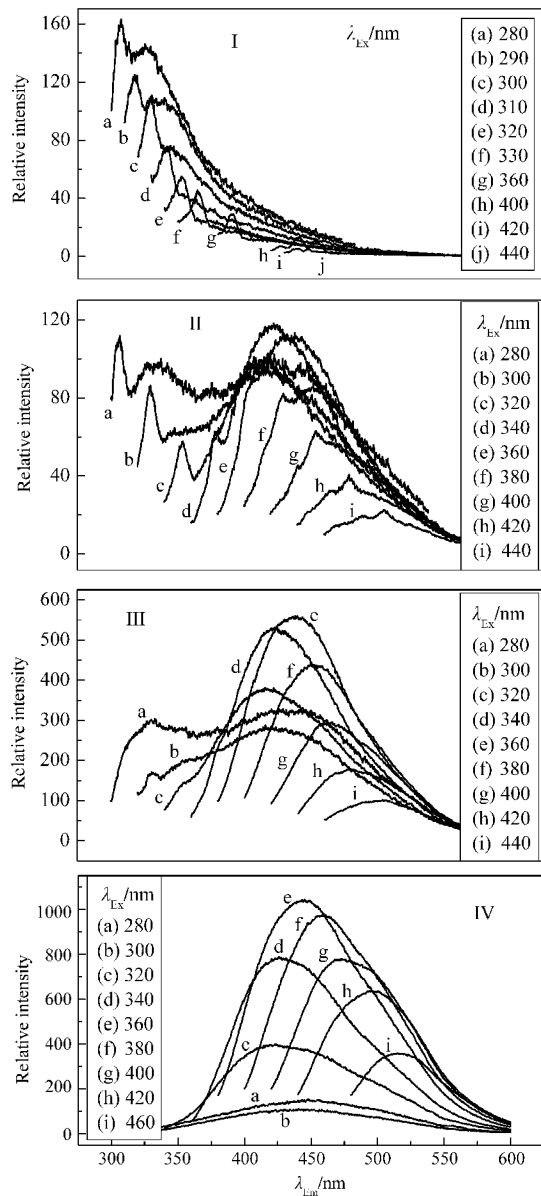


图5 不同辐照剂量 $[C_4mim][PF_6]$ 的乙腈溶液的荧光光谱  
Fig.5 Fluorescence spectra of acetonitrile solution of  $[C_4mim][PF_6]$  irradiated at different doses

The doses are 0 kGy(I), 20 kGy(II), 100 kGy(III), and 550 kGy(IV).  
dilution factor: 300

导的化学交联的多聚体引起的, 我们考察了乙腈稀释倍数对 550 kGy 辐照后的 $[C_4mim][PF_6]$ 的荧光光谱的影响, 如图 6 所示. 由图可以看出, 随着稀释倍数增加, 体系的荧光光谱整体向短波长方向移动, 并伴随荧光强度的降低. 这表明造成体系“红边效应”的确是体系阴阳离子的物理聚集. 随着溶剂稀释倍数增加, 这种物理聚集被逐步破坏, 从而引起体系荧光光谱的蓝移. 综上所述, 我们认为  $\gamma$  辐照改变了离子液体阴阳离子的空间相关性, 使离子液体阴阳离子之间以某种方式重新聚集, 生成某些更加稳定的

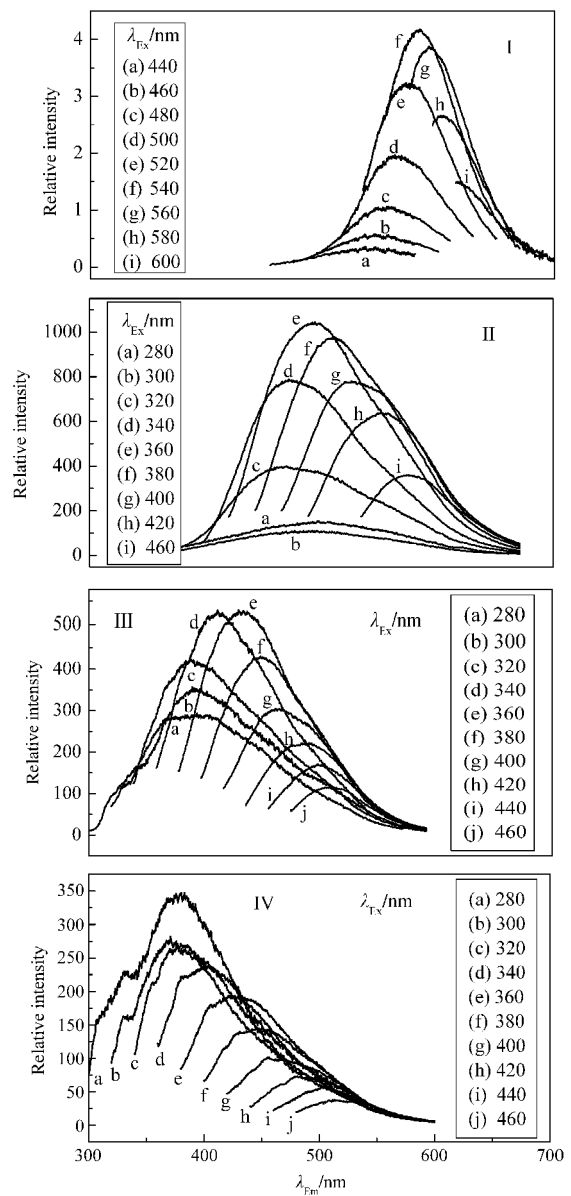


图6 550 kGy 辐照后的 $[C_4mim][PF_6]$ 随稀释倍数变化的荧光光谱图

Fig.6 Fluorescence spectra of 550 kGy irradiated  $[C_4mim][PF_6]$  at different dilution factors by acetonitrile

The dilution factors were 0 (I), 300 (II), 1000 (III), and 3000 (IV).  
聚集体, 这些聚集体甚至不易被稀释剂破坏.

### 3 结论

本文以  $^{60}Co$  为辐射源, 利用 DSC 和荧光分析等研究了  $\gamma$  辐照对两种常见的憎水性咪唑离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ( $[C_4mim][PF_6]$ ) 和 1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酰胺酸盐 ( $[C_4mim][NTf_2]$ ) 的相行为及荧光行为的影响. 结果表明,  $\gamma$  辐照使离子液体的结晶弛豫时间增加, 导致其低温结

晶延迟;  $\gamma$  辐照后离子液体的荧光光谱依然保持原有的“红边效应(red edge effect)”, 但随吸收剂量增加, 光谱整体发生红移(最大移动幅度达 150 nm). 此外, 辐照后的离子液体在乙腈稀释剂中仍然具有显著的“红边效应”, 且随稀释倍数增加光谱整体发生蓝移. [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]和[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]离子液体辐照后相行为及荧光行为的变化与其阴阳离子的缔合行为变化有关. 离子液体中的咪唑阳离子吸收辐射能后, 其丁基越过能垒发生某种构象变化, 进而引起体系阴阳离子之间的空间相关性(缔合行为)发生变化. 新形成的缔合体具有较高的基态能量或较低的激发态能量, 因而表现为荧光光谱整体的红移. 同时新的缔合体限制了阴阳离子的自由移动, 在相行为上表现为低温结晶的延迟.

## References

- 1 Visser, A. E.; Rogers, R. D. *J. Solid State Chem.*, **2003**, **171**: 109
- 2 Nikitenko, S. I.; Cannes, C.; Le Naour, C.; Moisy, P.; Trubert, D. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**: 9497
- 3 Cocalia, V. A.; Gutowski, K. E.; Rogers, R. D. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, **250**: 755
- 4 Allen, D.; Baston, G.; Bradley, A. E.; Gorman, T.; Haile, A.; Hamblett, I.; Hatter, J. E.; Healey, M. J. F.; Hodgson, B.; Lewin, R.; Lovell, K. V.; Newton, B.; Pitner, W. R.; Rooney, D. W.; Sanders, D.; Seddon, K. R.; Sims, H. E.; Thied, R. C. *Green Chem.*, **2002**, **4**: 152
- 5 Berthon, L.; Nikitenko, S. I.; Bisel, I.; Berthon, C.; Faucon, M.; Saucerotte, B.; Zorz, N.; Moisy, P. *Dalton Trans.*, **2006**, **21**: 2526
- 6 Bosse, E.; Berthon, L.; Zorz, N.; Monget, J.; Berthon, C.; Bisel, I.; Legand, S.; Moisy, P. *Dalton Trans.*, **2008**, **7**: 924
- 7 Qi, M. Y.; Wu, G. Z.; Chen, S. M.; Liu, Y. D. *Radiat. Res.*, **2007**, **167**: 508
- 8 Qi, M. Y.; Wu, G. Z.; Li, Q. M.; Luo, Y. S. *Radiat. Phys. Chem.*, **2008**, **77**: 877
- 9 Tarábek, P.; Liu, S.; Haygarth, K.; Bartels, D. M. *Radiat. Phys. Chem.*, **2009**, **78**: 168
- 10 Shkrob, I. A.; Chemerisov, S. D.; Wishart, J. F. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, **111**: 11786
- 11 Yuan, L. Y.; Peng, J.; Zhai, M. L.; Li, J. Q.; Wei, G. S. *Radiat. Phys. Chem.*, **2009**, **78**: 737
- 12 Yuan, L. Y.; Peng, J.; Zhai, M. L.; Li, J. Q.; Wei, G. S. *Radiat. Phys. Chem.*, **2009**, **78**: 1133
- 13 Yuan, L. Y.; Peng, J.; Xu, L.; Zhai, M. L.; Li, J. Q.; Wei, G. S. *Dalton Trans.*, **2008**, **45**: 6358
- 14 Yuan, L. Y.; Peng, J.; Xu, L.; Zhai, M. L.; Li, J. Q.; Wei, G. S. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, **113**: 8948
- 15 Bonhote, P.; Dias, A. P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**: 1168
- 16 Paul, A.; Mandal, P. K.; Samanta, A. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, **402**: 375
- 17 Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Nieuwenhuyzen, M.; Johnston, S.; Seddon, K. R.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.*, **2003**, (14): 1636
- 18 Ozawa, R.; Hayashi, S.; Saha, S.; Kobayashi, A.; Hamaguchi, H. *Chem. Lett.*, **2003**, **32**: 948
- 19 Katayanagi, H.; Hayashi, S.; Hamaguchi, H. O.; Nishikawa, K. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **392**: 460
- 20 Hayashi, S.; Ozawa, R.; Hamaguchi, H. *Chem. Lett.*, **2003**, **32**: 498
- 21 Paul, A.; Mandal, P. K.; Samanta, A. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 9148