

# 离子液体[*bmim*][*PF*<sub>6</sub>]与乙腈混合体系中的激光光解研究

徐静静, 吴国忠, 龙德武, 姚思德

中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800

**摘要** 以蒽醌(AQ)作为探针分子, 利用激光光解技术研究了咪唑型离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟化磷([*bmim*][*PF*<sub>6</sub>])与乙腈(MeCN)混合体系中的光化学反应行为。研究表明, 离子液体[*bmim*][*PF*<sub>6</sub>]自身可与激发三线态的蒽醌分子(<sup>3</sup>AQ\*)进行反应, 且表观反应速率常数随着[*bmim*][*PF*<sub>6</sub>]/MeCN比例的不同呈现特殊规律性的变化。在离子液体的摩尔分数(*x*<sub>RTIL</sub>)为0.06处观察到一个明显的临界点。当*x*<sub>RTIL</sub><0.06时, 表观速率常数随*x*<sub>RTIL</sub>的增大而增大; 而当*x*<sub>RTIL</sub>>0.06时, 表观速率常数随*x*<sub>RTIL</sub>的增大而减小。文章给出了[*bmim*][*PF*<sub>6</sub>]/MeCN混合体系中激光诱导化学反应的动力学常数, 并初步推测了其反应机理, 进一步揭示了离子液体[*bmim*][*PF*<sub>6</sub>]的一些新的光化学特性。

**关键词** 1-丁基-3-甲基咪唑六氟化磷; 激光光解; 蒽醌

中图分类号: O432.1+2 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)10-1936-03

## 引言

室温离子液体(RTIL)是完全由特定阳离子和阴离子构成的在室温下呈液态的物质<sup>[1]</sup>, 因其独特的性能, 如导电性好, 不挥发, 不易燃, 选择性高以及易于分离等受到国内外研究者的广泛关注, 被认为是水、有机溶剂以外的第三种液体。目前离子液体的性质尚未被完全理解, 它的应用也才刚刚开始。

目前离子液体的研究工作主要集中在有机合成、催化、电化学以及分离过程等领域<sup>[2-5]</sup>。进入21世纪以来, 离子液体也引起了光化学研究者的兴趣, 核磁共振、红外、拉曼、荧光、激光光解以及脉冲辐解<sup>[6-10]</sup>等多种常规光谱和时间分辨光谱技术陆续被用于离子液体的研究, 初步揭示了离子液体光化学方面的一些特殊性质。瞬态光谱将有助于人们对离子液体反应体系中所出现的瞬态粒子及其行为进行详细研究, 以便更加深入地研究其光化学性质<sup>[11, 12]</sup>。Alvaro等<sup>[8]</sup>以[*bmim*][*PF*<sub>6</sub>]为光化学反应介质, 与传统有机溶剂进行了多组对照实验, 发现在离子液体[*bmim*][*PF*<sub>6</sub>]中氧杂蒽酮激发三线态(<sup>3</sup>XAN\*)分子扩散速度减慢, 激发三线态增强、自由基寿命延长。

本文利用时间分辨激光光解技术研究了离子液体[*bmim*][*PF*<sub>6</sub>]与MeCN混合体系中蒽醌的光化学反应行为。选取355 nm激光作为激发光源, 蒽醌(AQ)<sup>[13]</sup>为探针分子,

考查了RTIL/MeCN比例对反应动力学的影响。实验结果表明离子液体自身参加了反应, 且反应速率常数随着[*bmim*][*PF*<sub>6</sub>]与MeCN比例的不同而发生特殊的规律性变化。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 实验试剂

蒽醌(AQ), 1-丁基-3-甲基咪唑六氟化磷([*bmim*][*PF*<sub>6</sub>]), 乙腈(MeCN)均为购自Sigma公司的光谱纯试剂, 其中AQ及MeCN未经进一步处理直接使用, 离子液体[*bmim*][*PF*<sub>6</sub>]在使用之前进行了严格的预处理。先以活性炭纯化48 h, 再经过硅胶柱反复过滤, 将三次过滤后的产品转移至干燥洁净的试剂瓶中。在60~65 °C条件下真空干燥12 h时, 除去水分及挥发性有机物。最后将纯化后的离子液体(含水量低于100 μg·mL<sup>-1</sup>)存储于干燥器中备用。

### 1.2 仪器和方法

激光光解实验装置采用Nd:YAG激光器的三倍频输出波长(355 nm), 脉冲宽度8 ns, 最大单脉冲能量为80 mJ。分析光源采用300 W氙灯并在检测瞬间进行加亮, 分析光与激光垂直透过1 cm×1 cm的石英样品池, 经单色仪分光, R955光电倍增管检测后, 信号由HP 54510B数字示波器记录转换存储至计算机, 最后采用自编软件对数据进行分析处理。实验前样品用N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O或O<sub>2</sub>鼓泡20 min, 所用气体均为99.99%高纯级。实验在室温下进行。

收稿日期: 2006-05-10, 修订日期: 2006-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(20573130, 20673137)资助

作者简介: 徐静静, 1980年生, 中国科学院上海应用物理研究所硕士, e-mail: xujing0539@163.com

## 2 结果与讨论

### 2.1 蒽醌激发三线态( $^3AQ^*$ )的瞬态吸收

在  $N_2$  或  $O_2$  饱和条件下, 保持蒽醌浓度为  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  不变, 改变混合溶液中 RTIL/MeCN 的比例, 经 355 nm 激光激发后得到一系列的瞬态吸收光谱, 观察到最大吸收峰均位于 370 nm 处, 且不随溶液中 RTIL/MeCN 比例的变化发生移动。

以 RTIL 体积分数 20% 的混合溶液为例, 通  $N_2$  或  $O_2$  20 min 后, 经过 355 nm 激光激发, 在 0.1  $\mu\text{s}$  时刻的瞬态吸收谱如图 1 所示。从图中可以看出,  $N_2$  气氛中 370 nm 处的吸收峰在  $O_2$  气氛中被明显猝灭, 结合文献报道可以把 370 nm 处的吸收归属为  $^3AQ^*$  的特征吸收。

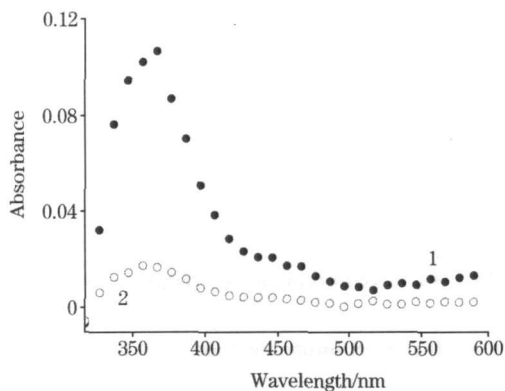


Fig 1 Transient absorption spectra of  $^3AQ^*$  recorded at 0.1  $\mu\text{s}$  after 355 nm laser excitation in RTIL/MeCN mixed solution (RTIL  $\varphi\%$  = 20) containing  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  AQ under  $N_2$  (1) and  $O_2$  (2) purging

在  $N_2$  饱和条件下,  $^3AQ^*$  遵循一级动力学规律衰减, 衰减速率常数与 RTIL/MeCN 比例有关, 不同比例混合溶液中的衰减曲线如图 2 所示。

对比图 2 中各组衰减曲线可以发现, 当离子液体的体积分数小于 20% 时, 随着 RTIL 比例的增大,  $^3AQ^*$  的衰减加快, 寿命缩短。相反, 当离子液体的体积分数大于 20% 后, 随着 RTIL 比例的增大,  $^3AQ^*$  的衰减速率减慢, 寿命延长, 且  $^3AQ^*$  的吸收增强, 这与 Alvaro 等<sup>[8]</sup> 对比 MeCN 在纯的离子液体 [bmim][PF<sub>6</sub>] 中观察到的氧杂蒽醌激发三线态 ( $^3XAN^*$ ) 的衰减规律完全一致。

### 2.2 RTIL/MeCN 比例对 $^3AQ^*$ 衰减的影响

以  $^3AQ^*$  的表现衰减速率常数  $k_{\text{obs}}$  对 RTIL 的摩尔分数作图, 如图 3 所示。从图中可以看出, 随着  $x_{\text{RTIL}}$  的增大,  $k_{\text{obs}}$  存在一个明显的临界点 ( $x_{\text{RTIL}} = 0.06$ ), 对应 RTIL 的体积分数为 20%。在此临界点之前,  $k_{\text{obs}}$  随着  $x_{\text{RTIL}}$  的增大而增大; 在此临界点之后,  $k_{\text{obs}}$  随着  $x_{\text{RTIL}}$  的增大而减小。

临界点前,  $k_{\text{obs}}$  随着  $x_{\text{RTIL}}$  的增大可以解释为  $^3AQ^*$  与 [bmim][PF<sub>6</sub>] 通过能量转移反应而被猝灭, [bmim][PF<sub>6</sub>] 浓度增大, 衰减速率常数相应增大; 临界点后, 随着离子液体比例的提高, 混合溶液的粘度迅速增大<sup>[13,14]</sup>, 体系中分子扩

散速度显著变慢, 导致  $^3AQ^*$  的衰减减慢。以  $^3AQ^*$  衰减的表现速率常数  $k_{\text{obs}}$  对应 RTIL 不同的摩尔浓度作图, 得到  $^3AQ^*$  混合体系中的衰减速率常数为  $2.8 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 这比在传统有机溶剂中报道的  $3.3 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[11]</sup> 低两个数量级。此结果证明我们对混合体系中  $^3AQ^*$  衰减规律的解释是合理的。

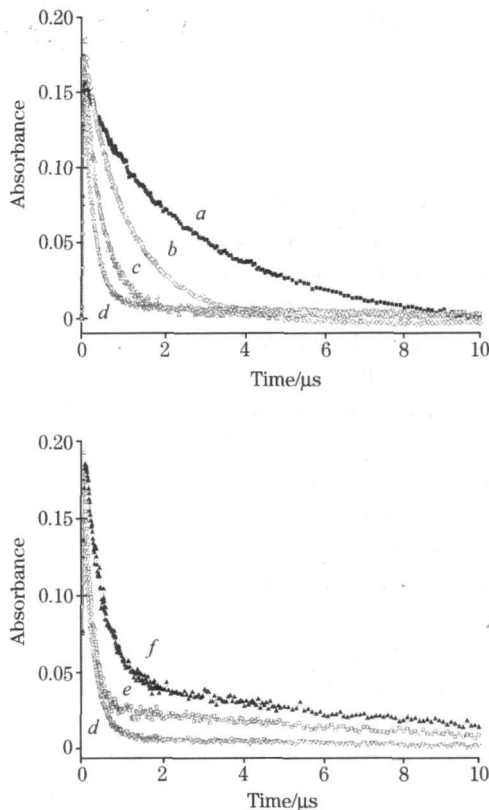


Fig 2 Decay profiles of  $^3AQ^*$  monitored at 370 nm for RTIL/MeCN mixed solutions in the presence of  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  AQ under  $N_2$  purging. Volume fraction of RTIL: a: 0%; b: 1%; c: 10%; d: 20%; e: 50%; f: 80%

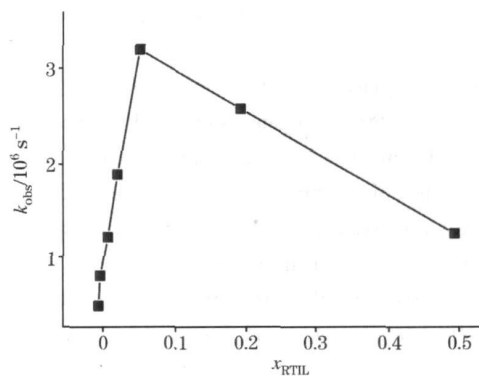
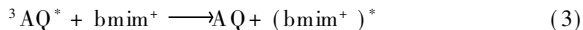


Fig 3 Dependence of  $^3AQ^*$  decay rate constant ( $k_{\text{obs}}$ ) at 370 nm on  $x_{\text{RTIL}}$  in mixed solutions

根据以上实验结果, 体系中可能存在的反应包括。





首先, 体系经 355 nm 光激发后, 基态的 AQ 分子吸收能量跃迁到激发单线态或三线态 ${}^3\text{AQ}^*$  (反应 1), 然后 ${}^3\text{AQ}^*$  分子主要通过两个途径衰减。一方面 ${}^3\text{AQ}^*$  可以与基态 AQ 分子发生自猝灭反应(反应 2) 回到基态; 另外,  ${}^3\text{AQ}^*$  可以被  $\text{bmim}^+$  阳离子通过能量转移反应所猝灭(反应 3)。二者互为竞争反应, 考虑到体系中 RTIL 的浓度远大于 AQ, 体系中反应 3 占主导。

### 3 结 论

在离子液体与传统有机溶剂的混合体系中进行了解光光解研究, 结果表明, 离子液体自身参加了反应, 且反应速率常数随着 RTIL/MeCN 比例的变化呈现规律性的变化。本研究给出了混合体系中光化学反应的机理, 进一步揭示了离子液体 $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  的一些新的光化学特性。

### 参 考 文 献

- [1] LI Ruxiong(李汝雄主编). Green Solvent——The Synthesis and Application of Room Temperature Ionic Liquids(绿色溶剂——离子液体的合成与应用). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2004.
- [2] Gutowski K E, Broker G A. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 6632.
- [3] Dupont J, de Souza R F, Suarez P A Z. Chem. Rev., 2002, 102: 3667.
- [4] Wu G, Liu Y, Long D. Macromol. Rapid. Commun., 2005, 26: 57.
- [5] Wasserscheid P, Keim W. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39: 3772.
- [6] Talaty E R, Raja S, Storhaug V J, et al. J. Phys. Chem., B, 2004, 108: 13177.
- [7] Paul A, Mandal P, Samanta A. Chem. Phys. Lett., 2005, 402: 375.
- [8] Alvaro M, Garcia H. Chem. Phys. Lett., 2002, 362: 435.
- [9] Behar D, Gonzalez C, Neta P. J. Phys. Chem. A, 2001, 105: 7607.
- [10] Karmakar R, Samanta A. Chem. Phys. Lett., 2003, 376: 638.
- [11] LIU Shiheng, WANG Shilong, SUN Xiaoyu, et al(刘士 , 汪世龙, 孙晓宇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(5): 776.
- [12] WANG Shilong, ZHU Dazhang, SUN Xiaoyu, et al(汪世龙, 朱大章, 孙晓宇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(8): 1479.
- [13] Hulme B E, Land E J, et al. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1972, 68: 2003.
- [14] Marsh K N, Boxall J A, et al. Fluid Phase Equilibria, 2004, 219: 93.

## Laser Photolysis Study on Photochemical Reactions in Mixed Solutions of $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ and Acetonitrile

XU Jingjing, WU Guozhong, LONG Dewu, YAO Sida

Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

**Abstract** Laser flash photolysis study was carried out for the first time in the binary mixture of room temperature ionic liquid (RTIL) and traditional organic solvent. Photochemical properties of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  and its binary mixed solutions with MeCN were investigated by laser photolysis technique at an excitation wavelength of 355 nm, using anthraquinone (AQ) as a probe molecule. It was indicated that  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  itself participates in the reaction with  ${}^3\text{AQ}^*$ . Moreover, along with the change in the ratio of RTIL to organic solvent, the decay reaction rate constant of  ${}^3\text{AQ}^*$  changes regularly and a critical point was observed at  $x_{\text{RTIL}} = 0.06$ . Before the critical point, the decay rate constant increases rapidly with increasing  $x_{\text{RTIL}}$ ; however, it decreases obviously with increasing  $x_{\text{RTIL}}$  after the critical point. The kinetic data are given, and the possible reaction mechanisms in mixed solutions are also speculated.

**Keywords** 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate; Laser photolysis; Anthraquinone

(Received May 10, 2006; accepted Aug. 20, 2006)