

# 离子液体中 $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$ 的 组装及 CMPO 萃取铀的机理

吴凯阁, 沈兴海\*

北京分子科学国家研究中心, 放射化学与辐射化学重点学科实验室,  
应用物理与技术研究中心, 化学与分子工程学院, 北京大学, 北京 100871

**摘要:** 离子液体具有独特的物理化学性质, 可以参与或影响两亲分子自组装。离子液体介质中的自组装研究所涉及的两亲分子多为有机化合物, 而金属配合物在离子液体中的组装鲜有报道。另外, 萃取剂正辛基苯基-*N,N*-二异丁基胺基甲酰基甲基氧化膦(CMPO)在 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺盐( $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$ )中萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  时形成的萃合物结构组成有待深入研究。本工作探究了  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$  在  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  中的组装行为。原位透射电镜(原位 TEM)研究表明:  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$  在  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  (含 70  $\mu\text{L}$  水)中形成聚集体, 冷冻刻蚀电镜(FF-TEM)显示该聚集体是胶束。此外, 研究了 CMPO- $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  体系萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  时形成的萃合物组成。离子色谱结果表明: 萃取前后水相中  $\text{NO}_3^-$  浓度变化不大, 电喷雾质谱(ESI-MS)上均为  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NTf}_2)_2$  的碎片离子峰, 这些结果说明: CMPO- $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  体系萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  时形成的萃合物组成为  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NTf}_2)_2$  而非  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$ 。这有助于深入了解金属配合物在离子液体中的组装行为, 并对理解 CMPO- $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  体系萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  的机理提供了重要参考。

**关键词:**  $\text{UO}_2^{2+}$ ; CMPO; 离子液体; 胶束; 超分子组装

**中图分类号:** O615    **文献标志码:** A    **文章编号:** 0253-9950(2021)02-0136-06

**doi:** 10. 7538/hhx. 2021. YX. 2019057

## Assembly of $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$ and Mechanism of Uranyl Extraction by CMPO in Ionic Liquid

WU Kai-ge, SHEN Xing-hai\*

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Fundamental Science on Radiochemistry and  
Radiation Chemistry Laboratory, Center for Applied Physics and Technology,  
College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

**Abstract:** Ionic liquid can participate in or affect the self-assembly of amphiphiles due to its unique physical and chemical properties. Most amphiphiles used in the field of self-assembly based on ionic liquid are organic compounds, while the assembly of metal complexes in ionic liquid is rarely reported. In addition, the complex formed in the extraction of  $\text{UO}_2^{2+}$  by octyl (phenyl)-*N,N*-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide(CMPO)-1-ethyl-3-methylimid-

**收稿日期:** 2019-07-01; **修订日期:** 2019-09-29

**基金项目:** 科学挑战计划项目(TZ2016004); 国家自然科学基金项目(U1830202)

**作者简介:** 吴凯阁(1989—), 男, 河北邢台人, 硕士研究生, 应用化学专业, E-mail: 1601210212@pku.edu.cn

\* **通信联系人:** 沈兴海(1965—), 男, 江苏苏州人, 博士, 教授, 博士生导师, 从事超分子化学与核燃料化学研究, E-mail: xshen@pku.edu.cn

azolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide( $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$ ) system needs further study. In this work, the self-assembly of  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$  in  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  was studied. In situ transmission electron microscope(in situ TEM) demonstrates that  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$  formed assembly in  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  in the presence of 70  $\mu\text{L}$  water. Freeze-fracture transmission electron microscope(FF-TEM) shows that the assembly was micelle. In addition, the complex formed in the extraction of  $\text{UO}_2^{2+}$  by CMPO- $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  system was studied. Ion chromatography shows that the concentration of  $\text{NO}_3^-$  in water phase is almost unchanged before and after extraction. The peaks appeared in electrospray ionization mass spectrometry(ESI-MS) are attributed to the fragments of  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NTf}_2)_2$ . These results indicate that the extraction complex is  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NTf}_2)_2$  instead of  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$ . This work helps understand the assembly of metal complexes in ionic liquid and provides an important insight into the extraction mechanism of  $\text{UO}_2^{2+}$  by CMPO- $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  system.

**Key words:**  $\text{UO}_2^{2+}$ ; CMPO; ionic liquid; micelle; supramolecular assembly

离子液体(ionic liquid, IL)是一种由阴阳离子构成、在室温或室温附近温度下呈液体状态的有机盐类,由于其具有蒸气压低、稳定性高、溶解能力强等优点已被广泛应用于萃取分离、化学合成、催化以及胶体与界面化学等众多领域<sup>[1-5]</sup>。

目前,已有文献<sup>[6-14]</sup>综述了两亲分子在 IL 中形成的胶束、囊泡、微乳液、液晶等超分子组装体。Rao 等<sup>[15]</sup>研究了 Triton X-100(TX-100)在 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐( $\text{C}_4\text{mimPF}_6$ )与硝酸乙基胺(EAN)混合溶剂中的聚集行为。结果表明,将 EAN 加入到 TX-100/ $\text{C}_4\text{mimPF}_6$  溶液后,EAN 可以插入到 TX-100/ $\text{C}_4\text{mimPF}_6$  胶束中。Gayet 等<sup>[16]</sup>发现一种磷脂酰胆碱类两亲分子在 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐( $\text{C}_4\text{mimBF}_4$ )、 $\text{C}_4\text{mimPF}_6$ 、1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺盐( $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$ )和 *N*-苄基吡啶双三氟甲基磺酰亚胺盐( $\text{BnPyNTf}_2$ )中均可以自发形成囊泡。离子液体介质中的自组装研究所涉及的两亲分子多为有机化合物,而金属配合物在离子液体中的组装鲜有报道。Hao 等<sup>[17]</sup>发现  $\text{Zn}(\text{OOCCH}_2\text{C}_6\text{F}_{13})_2$  在  $\text{C}_4\text{mimBF}_4$  中可以形成囊泡,十四烷基二甲氧化胺( $\text{C}_{14}\text{DMAO}$ )、 $\text{Zn}(\text{OOCCH}_2\text{C}_6\text{F}_{13})_2$  混合体系在  $\text{C}_4\text{mimPF}_6$  中也可以形成囊泡。作者推测  $\text{Zn}(\text{OOCCH}_2\text{C}_6\text{F}_{13})_2$  结构中的  $\text{Zn}^{2+}$  是疏溶剂部分,碳氢、碳氟链是亲溶剂部分。分子之间通过弱的相互作用如偶极-偶极、范德华力形成聚集体。离子液体与  $\text{Zn}(\text{OOCCH}_2\text{C}_6\text{F}_{13})_2$  的极性头存在静电相互作用,具体的形成机理需要进一步研究。Rao 等<sup>[18]</sup>用 *N,N,N',N'*-四(2-乙基己基)-3-氧戊二酰胺(T2EHDGA)和正辛基苯基-*N,N*-二异

丁基胺基甲酰基甲基氧化膦(CMPO)萃取  $\text{Eu}^{3+}$  时发现,萃合物在甲基三丁基铵双三氟甲基磺酰亚胺盐( $\text{N}_{1444}\text{NTf}_2$ )中形成了聚集体,但并未深入研究其形貌和类型。

铀是一种重要的核资源。离子液体体系萃取铀的研究中所使用的萃取剂包括膦氧类、二酰胺类、酰胺英醚类、*N*-杂环配体类、大环类、 $\beta$ -二酮类<sup>[19]</sup>。其中,CMPO 是一种重要的膦氧类萃取剂。本课题组<sup>[20]</sup>系统研究了 CMPO 在  $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  ( $n=2,4,6,8$ )中萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  时硝酸浓度、离子液体碳链长度、萃取剂浓度对体系萃取选择性的影响。本课题组<sup>[21]</sup>还曾研究了 CMPO- $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  体系萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  的电化学行为,并证明了萃取过程中 CMPO 与  $\text{UO}_2^{2+}$  形成摩尔比为 3:1 的配合物。Shi 等<sup>[22]</sup>根据  $\text{HNO}_3$  浓度对萃取率的影响提出 CMPO- $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  ( $n=2,8,12$ )体系萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  的机理为中性复合物机理,根据双对数曲线判断形成的萃合物为  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_6(\text{NO}_3)_2$ ,但未从其他角度深入研究萃取机理和萃合物组成。为了进一步揭示 CMPO-IL 体系萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  的萃合物结构特征,Wu 等<sup>[23]</sup>研究了 CMPO 和  $\text{UO}_2^{2+}$  在“干”和“湿”的  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  中的溶剂化和配位行为。结果表明,CMPO 和  $\text{UO}_2^{2+}$  逐步形成组成为  $[\text{UO}_2(\text{CMPO})_j]^{2+}$  ( $j=1\sim 3$ )的配合物。最近,本课题组和中国工程物理研究院<sup>[24]</sup>共同报道了用 1-羟乙基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺盐(CMPO- $\text{C}_2\text{OHmimNTf}_2$ )体系通过形成宏观超分子组装体来高效萃取  $\text{UO}_2^{2+}$ 。在研究宏观组装体成分时,合成了  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$ ,并通过质谱、元素分析对配合物进行了表征<sup>[24]</sup>。宏观组装体

基本结构单元<sup>[24]</sup>为 $\{[\text{UO}_2(\text{CMPO})_3]_3[\text{C}_2\text{OHmim}]\} - [\text{NTf}_2]_7, \text{NO}_3^-$ 未进入其中,但是萃取前水相中存在 $\text{NO}_3^-$ 。因此,本工作认为有必要研究 $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$ 在 $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$ 中的组装及 $\text{CMPO}-\text{C}_2\text{mimNTf}_2$ 体系萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的萃合物组成。

从结构特征推测, $[\text{UO}_2(\text{CMPO})_3]^{2+}$ 具有一定的表面活性,可能会在离子液体中形成聚集体。 $\text{CMPO}-\text{C}_2\text{mimNTf}_2$ 体系萃取 $\text{UO}_2^{2+}$ 形成的萃合物结构有待深入研究。因此,本工作拟研究 $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$ 在 $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$ 中的超分子组装行为。此外,通过离子色谱、电喷雾质谱(ESI-MS)等手段研究 $\text{CMPO}-\text{C}_2\text{mimNTf}_2$ 体系萃取 $\text{UO}_2^{2+}$ 后的萃合物组成,这有助于深入理解萃取过程。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

CMPO,纯度高于98%,卡博森斯化学科技(苏州)有限公司。 $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$ 由1-乙基-3-甲基咪唑溴盐( $\text{C}_2\text{mimBr}$ )和双三氟甲基磺酰亚胺锂盐( $\text{LiNTf}_2$ )反应制得<sup>[25]</sup>; $\text{C}_2\text{mimBr}$ 和 $\text{LiNTf}_2$ ,纯度均高于99%,中国科学院兰州化学物理研究所。 $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$ 使用前在 $60^\circ\text{C}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 存在下真空干燥24 h,其含水量可忽略不计<sup>[26]</sup>。 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是粗产物经重结晶得到。1,2-二氯乙烷为分析纯, $\text{HNO}_3$ 为优级纯,实验用水为超纯水(自制)。 $\text{CMPO}$ 、 $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$ 的结构示于图1。

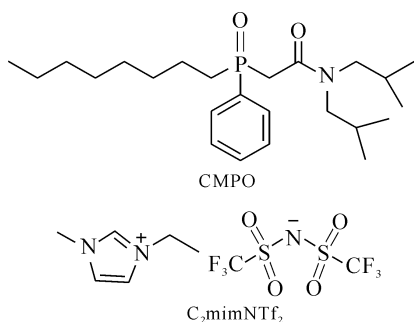


图1  $\text{CMPO}$ 、 $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  结构

Fig. 1 Structures of  $\text{CMPO}$  and  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$

### 1.2 仪器

Solarix XR 傅立叶变换离子回旋共振质谱仪, Bruker 公司; JEM-2100 透射电子显微镜(TEM), 日本电子公司; DENSsolutions Ocean S3 液体样品杆, DENS 公司; Leica BAF-060 冷冻

刻蚀仪, LEICA 公司; Tecnai G2 T20 透射电子显微镜, FEI 公司; Dionex model ICS-900 离子色谱, Dionex 公司, 数据通过 Chromeleon 7.0 软件处理; TSQ-280 恒温振荡器, 精宏公司; Master-S 超纯水机, 上海和泰仪器有限公司。

### 1.3 实验方法

(1)  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$  在  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  中的组装研究

按照文献<sup>[24]</sup>的方法合成  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$ 。将  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$  溶解在  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  中, 配制成 1 mmol/L 溶液。在 3 mL 上述溶液中加入 70  $\mu\text{L}$  水, 振荡混合成均一溶液作为 TEM 待测样品。

原位 TEM 的样品制备是在室温下将待测样品密封于芯片中, 然后由液体样品杆转移到 JEM-2100 透射电子显微镜样品腔中进行观察。冷冻刻蚀样品制备是将待测样品快速冷却以使溶剂玻璃化, 从而保持住样品中聚集体的原始结构。在冷冻刻蚀仪上以外加力将固态样品断裂, 对所得的截面依次喷铂和碳, 再溶解掉原样品, 得到铂-碳复型膜。最后, 将制得的铂-碳复型膜转移至 T20 透射电子显微镜中观察。

(2)  $\text{CMPO}-\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  的萃合物结构研究

在 2 mL 塑料离心管中加入 0.5 mL 离子液体相和 0.5 mL 水相, 在恒温振荡器中( $25 \pm 1$ ) $^\circ\text{C}$  下振荡 1 h(根据文献<sup>[22]</sup>报道, 5 min 即可达到萃取平衡)。离子液体相为 60 mmol/L  $\text{CMPO}$  的  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  溶液, 水相为 10 mmol/L  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  的水溶液( $\text{HNO}_3$  浓度为 0.1 mol/L)。

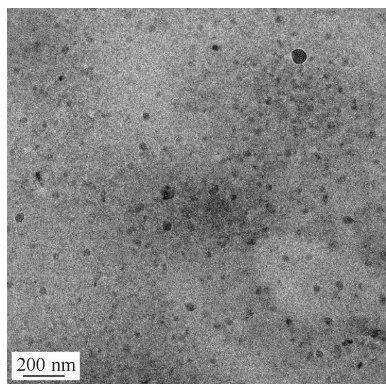
萃取实验结束后, 取少量离子液体相进行 ESI-MS 表征。对于  $\text{NO}_3^-$  浓度的测定, 采用 IonPacAS16 (250 mm  $\times$  4 mm) 分析柱和 IonPacAG16(50 mm  $\times$  4 mm) 保护柱, 30 mmol/L 的  $\text{KOH}$  溶液作洗脱剂, 流速为 0.8 mL/min, 采用 AMMS 300 型抑制器进行电抑制。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$ 在 $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$ 中的组装

图 2 为 3 mL 1 mmol/L  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$  的  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  溶液(含 70  $\mu\text{L}$  水)的原位 TEM 图。由图 2 可知: 聚集体主要是球形, 也有小部分为椭球形, 聚集体粒径分布不均(20~80 nm)。3 mL 1 mmol/L  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$  的  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$

溶液(含  $70 \mu\text{L}$  水)的 FF-TEM 图示于图 3。由图 3 可知:聚集体为球形、椭球形、不规则形状的液滴,粒径与原电镜相符,可能是胶束。在水溶液中,两亲分子形成胶束的驱动力是疏水效应。在离子液体中,两亲分子的碳氢链和离子液体之间的疏溶剂作用是形成胶束的主要驱动力<sup>[27]</sup>,但离子液体的阴阳离子存在于两亲分子的极性头周围。离子液体的阳离子或阴离子与两亲分子的极性头具有强烈的相互作用。这种相互作用增强了极性头之间的静电排斥,使得两亲分子排列松散,形成的胶束尺寸较大<sup>[28-31]</sup>。此外,在 FF-TEM 图上,离子液体中的胶束一般为不规则液滴并且胶束之间倾向于聚集在一起<sup>[28-31]</sup>。Hao 等<sup>[17]</sup>发现  $\text{Zn}(\text{OOCCH}_2\text{C}_6\text{F}_{13})_2$  在  $\text{C}_4\text{mimBF}_4$  中可以形成



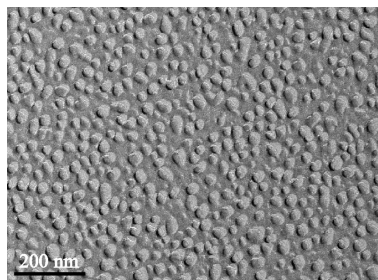
$V(\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2) = 3 \text{ mL}$ ,  
 $c(\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2) = 1 \text{ mmol/L}$

图 2  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$  的

$\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  溶液(含  $70 \mu\text{L}$  水)的原位 TEM 图

Fig. 2 In situ TEM image of  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$

in  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  (in presence of  $70 \mu\text{L}$  water)



$V(\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2) = 3 \text{ mL}$ ,  
 $c(\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2) = 1 \text{ mmol/L}$

图 3  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$  的

$\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  溶液(含  $70 \mu\text{L}$  水)的 FF-TEM 图

Fig. 3 FF-TEM image of  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$

in  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  (in presence of  $70 \mu\text{L}$  water)

囊泡,  $\text{C}_{14}\text{DMAO}$ 、 $\text{Zn}(\text{OOCCH}_2\text{C}_6\text{F}_{13})_2$  混合体系在  $\text{C}_4\text{mimPF}_6$  中也可以形成囊泡, FF-TEM 图上有 多层囊泡结构。  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$  在  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  中形成的聚集体的 FF-TEM 图更接近胶束<sup>[29]</sup>。推测  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$  在  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  中形成的胶束结构中, CMPO 通过疏溶剂作用位于胶束内部,  $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$  位于胶束外部(图 4)。

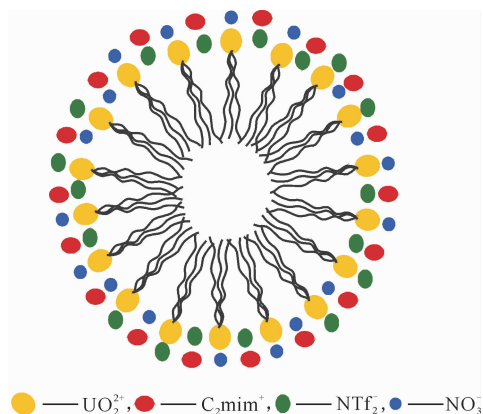


图 4  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$  在  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  中形成胶束示意图

Fig. 4 Micelle formed by  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$  in  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$

## 2.2 CMPO- $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$ 萃取 $\text{UO}_2^{2+}$ 的萃合物结构

### (1) 离子色谱表征

为了进一步研究萃合物组成,通过离子色谱测定了萃取前  $10 \text{ mmol/L}$   $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  ( $0.1 \text{ mol/L}$   $\text{HNO}_3$ ) 及  $\text{CMPO-C}_2\text{mimNTf}_2$  体系萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  达平衡后水相  $\text{NO}_3^-$  的浓度变化。萃取前  $\text{NO}_3^-$  浓度为  $(114.4 \pm 2.2) \text{ mmol/L}$  ( $n=3$ ), 萃取平衡后其浓度为  $(115.2 \pm 0.7) \text{ mmol/L}$  ( $n=3$ ), 浓度变化不大。若为中性复合物机理,即萃合物为  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NO}_3^-$  进入离子液体相,则萃取后水相  $\text{NO}_3^-$  浓度应该降低;若为阳离子交换机理,即  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3^{2+}$  与  $\text{C}_2\text{mim}^+$  进行交换后进入离子液体相,而  $\text{NO}_3^-$  保留在水相,则萃取后水相  $\text{NO}_3^-$  浓度不会发生明显变化。根据实验结果,萃取机理应为阳离子交换,  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3^{2+}$  进入离子液体相,萃合物为  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NTf}_2)_2$ 。

### (2) ESI-MS 表征

为了确认萃合物组成,将  $\text{CMPO-C}_2\text{mimNTf}_2$  体系萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  达平衡后的离子液体相进行质谱分析,结果示于图 5。  $m/z=502.1$  的质谱峰归属为  $[\text{C}_2\text{mim-NTf}_2-\text{C}_2\text{mim}]^+$ , 这是离子液体的质谱峰。

$m/z=746.0, 957.3, 1364.5, 1771.8$  的质谱峰分别归属为  $[\text{UO}_2(\text{CMPO})_3]^{2+}$ 、 $[\text{UO}_2(\text{CMPO})(\text{NTf}_2)]^+$ 、 $[\text{UO}_2(\text{CMPO})_2(\text{NTf}_2)]^+$ 、 $[\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NTf}_2)]^+$ 。ESI-MS 结果进一步说明萃合物为  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NTf}_2)_2$ 。

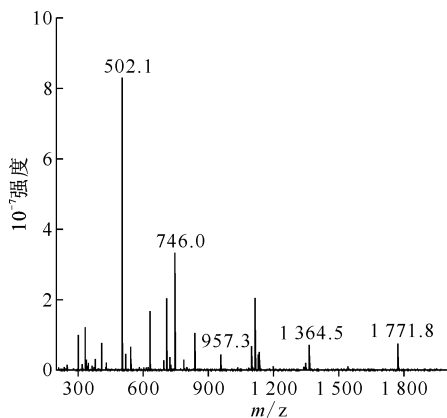
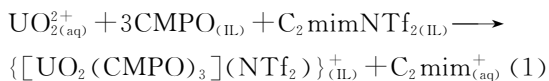


图5 萃取平衡后离子液体相 ESI-MS 图(正离子模式)  
Fig. 5 Positive mode ESI-MS spectra of IL phase after extraction equilibrium

综上所述,60 mmol/L CMPO 的  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  溶液萃取 10 mmol/L  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  (0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$ ) 的萃合物为  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NTf}_2)_2$ , 萃取机理为阳离子交换(式(1))。



$\text{HNO}_3$  浓度会影响中性配体如磷酸三丁酯(TBP)在离子液体中萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  的萃取机理,硝酸浓度较低时,其萃取机理是阳离子交换<sup>[32-35]</sup>。Shi 等<sup>[22]</sup>发现  $\text{HNO}_3$  浓度对 CMPO 在  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$ 、 $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$  和  $\text{C}_{12}\text{mimNTf}_2$  萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  时呈现不同的影响行为:对于  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  体系,其对  $\text{UO}_2^{2+}$  的萃取率几乎不受  $\text{HNO}_3$  浓度影响,说明  $\text{NO}_3^-$  不参与萃取过程; $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$ 、 $\text{C}_{12}\text{mimNTf}_2$  体系对  $\text{UO}_2^{2+}$  的萃取率随  $\text{HNO}_3$  浓度增加而变大,说明  $\text{NO}_3^-$  参与萃取过程。CMPO 在  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  和  $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$  与  $\text{C}_{12}\text{mimNTf}_2$  中对  $\text{UO}_2^{2+}$  的萃取机理可能有所不同。 $\text{C}_2\text{mim}^+$  亲水性强,有利于和  $[\text{UO}_2(\text{CMPO})_3]^{2+}$  发生离子交换,萃取机理为阳离子交换,萃合物为  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NTf}_2)_2$ 。随着  $\text{C}_n\text{mim}^+$  ( $n=8,12$ ) 碳链增长,其阳离子交换能力会减弱,萃取机理为中性复合物机理<sup>[22]</sup>。本课题组<sup>[36]</sup>在研究三丁基氧化膦-离子液体体系萃

取  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  时也发现  $\text{NO}_3^-$  在  $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  ( $n=2,4,6,8$ ) 中参与萃取的程度随碳链的增长而变大,这也和  $\text{C}_n\text{mim}^+$  ( $n=2,4,6,8$ ) 的阳离子交换能力有关。

### 3 结论

研究了  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$  在  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  中的组装行为。 $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$  在  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  (含 70  $\mu\text{L}$  水) 中形成胶束。CMPO- $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  体系萃取  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  的萃合物为  $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NTf}_2)_2$ , 萃取机理为阳离子交换。进一步研究了金属配合物在离子液体中的组装现象并对 CMPO- $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  体系萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  机理进行了较为系统的研究。

### 参考文献:

- [1] Hallett J, Welton T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2 [J]. Chem Rev, 2011, 111(5): 3508-3576.
- [2] Zhang S, Sun J, Zhang X, et al. Ionic liquid-based green processes for energy production [J]. Chem Soc Rev, 2014, 43(22): 7838-7869.
- [3] Wang L, Guo Q, Lee M. Recent advances in metal extraction improvement: mixture systems consisting of ionic liquid and molecular extractant [J]. Sep Purif Technol, 2019, 210: 292-303.
- [4] 刘海望, 杨涛, 陈庆德, 等. 离子液体体系的萃取行为及其在乏燃料后处理中的应用前景 [J]. 核化学与放射化学, 2015, 37(5): 286-309.
- [5] Tamate R, Hashimoto K, Ueki T, et al. Block copolymer self-assembly in ionic liquids [J]. Phys Chem Chem Phys, 2018, 20(39): 25123-25139.
- [6] Hao J, Zemb T. Self-assembled structures and chemical reactions in room-temperature ionic liquids [J]. Curr Opin Colloid Interface Sci, 2007, 12(3): 129-137.
- [7] Greaves T, Drummond C. Ionic liquids as amphiphile self-assembly media [J]. Chem Soc Rev, 2008, 37(8): 1709-1726.
- [8] Greaves T, Drummond C. Solvent nanostructure, the solvophobic effect and amphiphile self-assembly in ionic liquids [J]. Chem Soc Rev, 2013, 42(3): 1096-1120.
- [9] Zhang J, Peng L, Han B. Amphiphile self-assemblies in supercritical  $\text{CO}_2$  and ionic liquids [J]. Soft Matter, 2014, 10(32): 5861-5868.
- [10] Li Q, Chen X. Lyotropic liquid crystals fabricated in ionic liquids [J]. Chin Sci Bull, 2016, 62(6):

- 478-485.
- [11] Lu F, Zheng L. Amphiphile self-assembly based on ionic liquids[J]. *Chin Sci Bull*, 2016, 62(6): 546-562.
- [12] Shen X, Chen Q, Zhang J, et al. Supramolecular structures in the presence of ionic liquids[M] // Kokorin A. *Ionic liquids*. Rijeka, Croatia: Intech, 2011: 427-482.
- [13] Zech O, Kunz W. Conditions for and characteristics of nonaqueous micellar solutions and microemulsions with ionic liquids[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(12): 5507-5513.
- [14] Fong C, Le T, Drummond C. Lyotropic liquid crystal engineering-ordered nanostructured small molecule amphiphile self-assembly materials by design[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(3): 1297-1322.
- [15] Rao V, Mandal S, Ghosh S. Aggregation behavior of Triton X-100 with a mixture of two room-temperature ionic liquids; can we identify the mutual penetration of ionic liquids in ionic liquid containing micellar aggregates? [J]. *J Phys Chem B*, 2012, 116(47): 13868-13877.
- [16] Gayet F, Marty J, Brulet A, et al. Vesicles in ionic liquids[J]. *Langmuir*, 2011, 27(16): 9706-9710.
- [17] Hao J, Song A, Wang J, et al. Self-assembled structure in room-temperature ionic liquids[J]. *Chem Eur J*, 2005, 11(13): 3936-3940.
- [18] Rao C, Rout A, Venkatesan K. Europium (III) complexation behaviour in an alkyl ammonium ionic liquid medium containing neutral extractants[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 213: 545-552.
- [19] Leoncini A, Huskens J, Verboom W. Ligands for f-element extraction used in the nuclear fuel cycle[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(23): 7229-7273.
- [20] Sun T, Chen Q, Shen X. Investigation of selective extraction of  $\text{UO}_2^{2+}$  from aqueous solution by CMPO and TBP in ionic liquids[J]. *Acta Phys-Chim*, 2015, 31: 32-38.
- [21] 吴京珂,陈庆德,沈兴海. CMPO-离子液体萃取分离铀(VI)体系的电化学性质[J]. *物理化学学报*, 2013, 29: 1705-1711.
- [22] Shi J, Yuan W, Dong Z, et al. Extraction behavior of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{UO}_2^{2+}$  using CMPO/ $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  systems[J]. *Chin J Inorg Chem*, 2016, 32(3): 414-420.
- [23] Wu Q, Sun T, Meng X, et al. Thermodynamic insight into the solvation and complexation behavior of U(VI) in ionic liquid; binding of CMPO with U(VI) studied by optical spectroscopy and calorimetry[J]. *Inorg Chem*, 2017, 56(5): 3014-3021.
- [24] Chen B, Wu K, Yang Y, et al. Uranium capture strategy based on self-assembly in hydroxyl-functionalized ionic liquids extraction system[J]. *Chem Commun*, 2019, 55(48): 6894-6897.
- [25] Bonhöte P, Dias A, Papageorgiou N, et al. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts[J]. *Inorg Chem*, 1996, 35(5): 1168-1178.
- [26] Wilkes J, Zaworotko M. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids[J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1992, 13: 965-967.
- [27] Anderson J, Pino V, Hagberg E, et al. Surfactant solvation effects and micelle formation in ionic liquids[J]. *Chem Commun*, 2003(19): 2444-2445.
- [28] Li N, Zhang S, Zheng L, et al. Aggregation behavior of long-chain ionic liquids in an ionic liquid[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10(30): 4375-4377.
- [29] Zhang S, Li N, Zheng L, et al. Aggregation behavior of pluronic triblock copolymer in 1-butyl-3-methylimidazolium type ionic liquids[J]. *J Phys Chem B*, 2008, 112(33): 10228-10233.
- [30] Wu J, Li N, Zheng L, et al. Aggregation behavior of polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate (Tween 20) in imidazolium based ionic liquids[J]. *Langmuir*, 2008, 24(17): 9314-9322.
- [31] Gao Y, Li N, Li X. Microstructures of micellar aggregations formed within 1-butyl-3-methylimidazolium type ionic liquids[J]. *J Phys Chem B*, 2009, 113(1): 123-130.
- [32] Dietz M, Stepinski D. Anion concentration-dependent partitioning mechanism in the extraction of uranium into room-temperature ionic liquids[J]. *Talanta*, 2008, 75(2): 598-603.
- [33] Billard I, Ouadi A, Jobin E, et al. Understanding the extraction mechanism in ionic liquids;  $\text{UO}_2^{2+}/\text{HNO}_3/\text{TBP}/\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$  as a case study[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2011, 29(4): 577-601.
- [34] Bell T, Ikeda Y. The application of novel hydrophobic ionic liquids to the extraction of uranium(VI) from nitric acid medium and a determination of the uranyl complexes formed[J]. *Dalton Trans*, 2011, 40(39): 10125-10130.
- [35] Dietz M, Dzielawa J, Laszak I, et al. Influence of solvent structural variations on the mechanism of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids[J]. *Green Chem*, 2003, 5(6): 682-685.
- [36] 刘海望,陈庆德,沈兴海. 三丁基氧化膦-离子液体体系萃取  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  的机理和选择性[J]. *物理化学学报*, 2015, 31(5): 843-851.