

SOLID PHASE FOR PREPARATIVE SEPARATION OF THE FULLERENES

Lopatin M.A., Lopatina T.I., Sedel'nikova V.N., Karnatsevich V.L.

Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of RAS,

Tropinin str.49, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

Introduction

Preparation of the solid phase for the chromatography separation of the mixture of fullerenes has main effect for the purity and the yield of the individual C_{60} and C_{70} . It is important to optimize the composition of the solid phase and processing characteristics of the separation.

Results and discussion

Among the compositions (solid phase – mobile phase) for the chromatography separation of the mixture of fullerenes [1] the most important composition for the preparation of pure fullerenes is: active charcoal (AC) – aromatic solvent [2]. Our proposed composition is the Russian charcoal as the solid phase and the toluene as the mobile phase.

The solid phase can be modified by the cobalt phthalocyanine [3] or the chrome phthalocyanine for the increasing of separation factor (α) of the C_{60}/C_{70} , however such modification decreases the magnitude of active surface of charcoal and consequently the capacity of the columns. The charcoal (BAU-A, OU-A, UAF) is most preferably for using in the separation process as solid phase. The reason of such using is the volume of interstices. The charcoals have the twice as much volume of interstices than the hard coals (such as AG-5, AG-95). But the hard coals are suited for the separation of fullerenes. The grave disadvantage of hard coals is heavy expenses in chromatography process relative to charcoals.

For the preparation of pure C_{60} it is convenient for using the separation of prepared solution of the mixture of fullerenes in toluene at one cycle. In this case the solid phase of the preparative columns is replaced before each new cycle. The residuary high fullerenes in the column can be isolated under such conditions when the solid state is transferred to another column. In this case another solvent such as chlorobenzene or dichlorobenzene must be

used in the preparative process because the high fullerenes have better solubility in these solvents.

Some investigated coals have separation factor C_{70}/C_{60} (α) and active surface, shown in the table where toluene is mobile phase.

Table

Solid phase	$\alpha = t_{70}/t_{60}$	S
AG-5 (hard coal)	1.8	500
UAF (charcoal)	2.0	540
NoritAS (charcoal)	2.2	630
Soot	1.7	110

t – retention time for C_{70} and C_{60} , S – active surface of the coal (m^2/g).

Retention times of fullerenes C_{60} и C_{70} in the columns with the coals as solid phase increases proportional with length of the absorbent layer and magnitude of active surface, however, $\alpha(C_{70}/C_{60})$ depends from it more less. Beside this, the capacity of columns with the hard coals as solid phase has more little magnitude, than columns with charcoals.

Conclusions

Activated charcoals are optimal solid phase for the columns in the preparative separation process for obtaining pure individual C_{60} and C_{70} , where toluene is mobile phase.

The work was supported by ISTC project No 2511.

References

- [1] K.Jinno, T.Vemura, H.Nagashima and K.Itoh, *Chromatographia*, 35 (1993) 38
- [2] W.A.Scrivens, P.V.Bodworth, and J.M.Tour, *J.Am.Chem.Soc.*, 114, (1992), 7917
- [3] Gumanov L.L., Korsounskii B.L., Derkacheva V.M., Negrimovsky V.M., Luk'yanets E.A., *Mendeleev Communications*, 6 (1996) 1.

НЕПОДВИЖНЫЕ ФАЗЫ ДЛЯ ПРЕПАРАТИВНОГО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ

Лопатин М.А.*, Лопатина Т.И., Седельникова В.Н., Карнацевич В.Л.

Институт металлорганической химии имени Г.А.Разуваева РАН,
ул.Тропинина 49, Нижний Новгород, 603950 Россия

Введение

Подготовка неподвижных фаз для препаративного хроматографического разделения фуллеренов оказывает решающее влияние на выход и чистоту индивидуальных C_{60} и C_{70} . При этом важно оптимизировать не только состав неподвижной фазы, но и технологические особенности процесса деления в целом.

Результаты и обсуждение

Среди существующих композиций (подвижная – неподвижная фаза) для хроматографического разделения фуллеренов [1] наиболее важной с точки зрения препаративного выделения индивидуальных фуллеренов является состав: активированный уголь (АУ) – ароматический элюент [2]. Предложенная нами композиция состоит из древесного активированного угля Российского производства в качестве неподвижной фазы и толуола в качестве элюента.

Неподвижная фаза колонок может быть модифицирована фталоцианинами кобальта [3] или хрома для увеличения коэффициента разделения C_{60}/C_{70} , однако этот процесс приводит к уменьшению величины активной поверхности АУ и, как следствие, емкости колонок. Использование в процессе разделения фуллеренов древесного АУ (БАУ-А, ОУ-А, УАФ)

предпочтительнее, поскольку суммарный объем пор у таких углей вдвое выше, чем у носителей, полученных из каменноугольного сырья (АГ5, АГ95). Хотя носители из каменного угля и пригодны для использования в качестве неподвижной фазы при разделении фуллеренов, значительно увеличивается их расход на грамм чистого продукта, а хроматографические фракции более размыты и менее разделены.

Для получения чистого C_{60} технологичнее и дешевле использовать технологический режим разделения подготовленного раствора экстракта электродуговой сажи за один цикл. В этом случае твердая фаза хроматографических колонок заменяется перед каждым новым циклом деления. Остающиеся в колонке C_{70} и высшие фуллерены могут быть смыты при помещении этого носителя в другую колонку.

При этом используется растворитель, в котором фуллерены имеют большую растворимость, например, хлор- или ортодихлорбензол.

Ниже приведены данные по величине измеренной нами активной поверхности некоторых АУ в сопоставлении с величиной коэффициента разделения C_{70}/C_{60} (α) на угольных носителях и с использованием толуола в качестве подвижной фазы.

Неподвижная фаза	$\alpha = t_{70}/t_{60}$	S
АГ-5 (кам.)	1.8	500
УАФ (древ.)	2.0	540
NoritAS (древ.)	2.2	630
Сажа	1.7	110

t – время удерживания на носителе для C_{70} и C_{60} соответственно, S – величина активной поверхности угля (m^2/g).

Времена удерживания фуллеренов C_{60} и C_{70} возрастают в зависимости от длины поглощающего слоя и увеличиваются пропорционально величине активной поверхности, однако $\alpha(C_{70}/C_{60})$ менее от нее зависит. Кроме того, как уже упоминалось выше, емкость колонок с неподвижной фазой из каменноугольного сырья вдвое ниже, чем у колонок с древесным углем.

Выводы

Активированные древесные угли являются оптимальной неподвижной фазой для препаративного хроматографического разделения смеси фуллеренов из экстракта электродуговой сажи, если подвижной фазой является толуол.

Работа выполнена при поддержке МНТЦ, проект №2511.

Литература

- [1] K.Jinno, T.Vemura, H.Nagashima and K.Itoh, Chromatographia, 35 (1993) 38
- [2] W.A.Scrivens, P.V.Bodworth, and J.M.Tour, J.Am.Chem.Soc., 114, (1992), 7917
- [3] Gumanov L.L., Korsounskii B.L., Derkacheva V.M., Negrimovsky V.M., Luk'yanets E.A., Mendeleev Communications, 6 (1996) 1.