

减压液相柱层析法分离提纯 C_{60}/C_{70} *

郝 策 吴 师 顾影梅 申立新 甘尉棠 赵学庄 **

(南开大学化学系, 天津 300071)

唐敖庆

(吉林大学理论化学研究所, 长春 130023)

关键词 C_{60}/C_{70} 分离 液相柱层析法

目前, C_{60}/C_{70} 的分离提纯主要依靠柱层析的方法^[1~9]. 用柱层析法分离提纯 C_{60}/C_{70} 的固定相主要是中性氧化铝^[1, 7~9]、石墨^[2]、活性碳与中性氧化铝^[4]及活性碳与硅胶的混合物^[2~5]等. 用中性氧化铝为固定相, 正己烷为流动相的方法是分离 C_{60}/C_{70} 混合物最早使用同时也是最常用的方法, 但它有许多难以克服的缺点^[3]. 用活性碳与硅胶的混合物作为固定相可以充分克服这些缺点. 但不足的是流速缓慢, 分离时间长. 1994年, Scrivens等采用氮气加压的方法, 使得流速大大加快, 这种方法不仅分离效果好, 处理量大, 而且 C_{60}/C_{70} 的收率达到95%^[5]. 但是, 这种方法也有明显的缺点: 用氮气加压, 设备比较复杂; 玻璃柱加压, 控制不好很不安全. 本文提出一种减压柱层析的方法, 采用国产活性碳和硅胶做固定相, 干法装柱, 不仅设备简单, 安全可靠, C_{70} 的分离纯度高于文献报道的水平, 而且处理量可提高一倍, 溶剂用量也比较节省.

1 实验部分

实验装置如图1所示. 将活性碳与硅胶按一定的比例混合均匀, 干法填充固定相. 为了便于观察, 在固定相底部装一段石英砂. 用水循环真空泵边抽真空边敲打玻璃柱, 尽量使固定相压紧并避免空气进入. 当分离100 mg以下小样品时, 柱内径为0.5~1 cm; 当分离0.5~1 g样品时, 柱内径为2~3 cm; 当分离1~3 g样品时, 柱内径为3~4 cm. 固定相的高径比一般为7~8, 真空度控制在0.1 MPa左右. 将由电弧法合成的烟炱用甲苯提取, 提取液过滤、蒸干, 再用甲苯溶解, 浓度一般以样品/溶剂为1:80~100. 将溶液小心均匀滴入固定表面后, 将溶剂抽干, 加入一定量的甲苯邻二氯苯溶液多次淋洗, 可得到纯度大于99.9%的 C_{60} (经高压液相色谱测定). 当紫

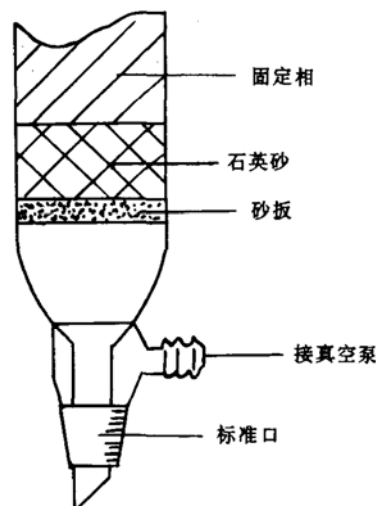


图1 减压柱层析装置图

1995-09-27 收稿, 1996-02-05 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目

** 联系人

色的 C_{60} 淋洗完之后, 将溶剂抽干, 为了得到较纯的 C_{70} , 需改变溶剂的极性梯度, 尽量多地使 C_{60} 洗出(这时洗出的 C_{60} 已经不纯). 之后, 用邻二氯苯(ODCB)淋洗. 随着邻二氯苯不断淋洗, C_{70} 的纯度逐步提高, 最后可得到纯度大于 99% 的 C_{70} (经高压液相色谱测定, 检测条件: $4.6\text{ mm} \times 250\text{ mm}$ ODS 色谱柱, 流动相为 50:50 甲苯甲醇溶液, 检测波长 330 nm, 流速 1 mL/min).

2 结果与讨论

表 1 列出了分离 C_{60}/C_{70} 混合物典型的柱层析方法. 通过表 1 的比较可以看出, 采用减压液相柱层析方法, 与常压和加压柱层析相比具有如下特点:

(1) 有相当好的分离效果. 我们采用不同内径的层析柱进行实验, 经高压液相色谱测定, C_{60} 的纯度均达到 99.9% 以上, C_{70} 的纯度高于 99%. 特别是 C_{70} 的这一结果, 比目前国内外报道的, 采用柱层析方法得到的 C_{70} 的纯度要高. 其主要原因在于真空柱层析与常压和加压柱层析的操作原理不同: 常压和加压柱层析的溶剂洗脱是连续性的, 绝不能使柱内溶剂液面低于固定相表面(固定相不能“干”). 加压柱层析只是加快了流速, 其原理与常压柱层析没有区别. 而减压柱层析在进行溶剂洗脱时是将溶剂在真空下全部抽出, 使固定相“干”后才加入新的洗脱剂作下一组分的收集. 其原理相当于薄层层析的多次展开, 它的分离效果可与薄层层析媲美^[10]. 从另一方面看, 本实验采用的固定相和流动相与 Scrivens 的加压柱层析^[5] 完全相同, 所不同的是: 加压柱层析固定相的高径比为 17 左右, 而本实验的高径比只有 7~8. 换言之, 采用相同内径的层析柱, 减压柱层析的固定相高度不及加压柱层析的一半, 而分离效果比加压柱层析要好.

表 1 提纯 C_{60}/C_{70} 柱层析方法的比较

固定相	流动相	柱的高径比	处理量 (富勒烯/mg: 固定相/g)	C_{60} 纯度 (HPLC)	C_{70} 纯度 (HPLC)	柱类型	文献
中性 氧化铝	正己烷 CS ₂	18.5	2.6	未报道	86%	常压	[1]
中性 氧化铝	正己烷 甲苯	20	未报道	99.9%	97%	常压	[6]
石墨	甲苯	17.14	1.1	未报道	未报道	常压	[2]
活性碳 /硅胶	甲苯 ODCB	9.6	15.8	99%	98%	索氏	[3]
活性碳 /硅胶	甲苯	11.8	17.1	99%	90%	加压	[4]
活性碳 /硅胶	甲苯 ODCB	17.1	8.3	99.9%	97%	加压	[5]
活性碳 /硅胶	甲苯 ODCB	7~8	27.7	99.9%	99%	减压	本文

(2)操作时间短,溶剂用量省. 由于一定压差的存在,减压柱层析比常压柱层析的分离时间大幅度缩短. 由于固定相的高径比降低了一半以上,减压柱层析比加压柱层析的分离时间缩短了一半以上,溶剂用量节省了一半以上.

(3)处理量大. 我们采用不同内径的层析柱进行实验,对于相同的固定相和流动相来说,处理量均比文献报道的数值提高近一倍^[3~5].

(4)减压液相柱层析每收集一次洗脱组分便抽“干”固定相一次,因此操作方便,有利于溶剂极性梯度变换的操作. 本实验就是采用改变溶剂的极性梯度的操作,采用不同比例的甲苯/ODCB洗脱,尽量多地使 C_{60} 洗出,这也是 C_{70} 纯度高的另一原因. 这对于流动相连续洗脱的常压和加压柱层析是难以实现的.

(5)装置简单,安全可靠. 减压液相柱层析与加压柱层析相比,装置要简单的多,这种玻璃柱在一般玻璃加工室均可加工. 整个系统不用专门设备,装柱操作比常压和加压柱层析的“湿”法装柱方便. 加压柱层析除设备复杂外,玻璃柱用氮气加压控制不好是很危险的. 与之相比,减压液相柱层析的受力方向不同,而且最大压差为一个大气压,显然安全的多.

总之,本文提出的真空液相柱层析分离 C_{60}/C_{70} 混合物的方法,是一种高效、快捷、处理量大、简便的方法,值得推广使用.

参 考 文 献

- 1 Bhyrappa P, Penicaud A, Kawamoto M *et al.* Improved Chromatographic separation and purification of C_{60}/C_{70} fullerenes. J Chem Soc, Chem Commun, 1992, 936
- 2 Vassallo M, Palmisano A J, Pang L S K *et al.* Improved separation of fullerene-60 and -70. J Chem Soc, Chem Commun, 1992, 60
- 3 Darwish A D, Kroto H W, Taylor R *et al.* Improved chromatographic separation of C_{60} and C_{70} . J Chem Soc, Chem Commun, 1994, 15
- 4 Scrivens W A, Bedworth P V, Tour J M. Purification of gram quantities of C_{60} . J Am Chem Soc, 1992, 114:7 917
- 5 Scrivens W A, Cassel A M, North B L *et al.* Single column purification of gram quantities of C_{70} . J Am Chem Soc, 1994, 116:6 939
- 6 荣廷文,钱银娥,林森浩等. 高纯度碳-60 和碳-70 的制备研究. 化学通报, 1995, 13:49
- 7 李玉良,张 南,杨德亮等. C_{60} 和 C_{70} 的制备、分离及物化性质研究. 化学通报, 1992, 10:28
- 8 刘子阳,郭兴华. 中性氧化铝用于碳-60 和碳-70 柱分离的探讨. 分析化学, 1993, 21:366
- 9 陈 或,孔胜前,黄祖恩等. C_{60}/C_{70} 的制备、分离与提纯技术. 化学世界, 1995, 1:3
- 10 郑国墀. 真空液相层析——一种高效快速的有机物分离方法. 有机化学, 1989, 286