



HAL
open science

Les fullerènes : préparation et purification par chromatographie liquide préparative

Jérôme Théobald

► **To cite this version:**

Jérôme Théobald. Les fullerènes : préparation et purification par chromatographie liquide préparative. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1995. Français. NNT : 1995METZ044S . tel-01777097

HAL Id: tel-01777097

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01777097v1>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

b 126 331

UNIVERSITE DE METZ
UFR SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUEES
LABORATOIRE DE SPECTROMETRIE DE MASSE ET CHIMIE LASER

THESE

présentée à
L'UNIVERSITE DE METZ

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de METZ
Spécialité : CHIMIE - PHYSIQUE

par Jérôme THEOBALD

LES FULLERENES : PREPARATION ET PURIFICATION PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE PREPARATIVE

Soutenue à huis clos le 17 octobre 1995

Commission d'examen :

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19950855
Cote	S/M3 95/44
Loc	Magasin

Rapporteurs : Dr. G. FELIX
Pr A. HAMOUI
Directeur de thèse : Pr. J.V. WEBER
Examineurs : Dr. E. MILLON
Pr. J.F. MULLER
Pr. M. PERRUT.

à Emi,

à nos familles ...

Que Monsieur Michel Perrut, P.D.G. de SEPAREX, trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour m'avoir ouvert les portes de SEPAREX et du monde de l'Industrie. Soyez remercié d'avoir contribué à la réalisation de ce travail.

Je remercie Monsieur Jean-François Muller, Directeur du Laboratoire de Spectrométrie de Masse et Chimie Laser, de m'avoir confié cette recherche.

Merci à Monsieur Jean-Victor Weber, ("mon bon Maître"), Directeur de l'I.U.T. de St-Avold et Directeur de cette thèse. Merci également à Monsieur Eric Millon.

Je remercie les membres du jury, notamment les Rapporteurs : Monsieur Guy Felix, Directeur de Recherches au C.N.R.S., Laboratoire d'analyse et de chromatographie (Talence) et Monsieur André Hamoui, professeur au Laboratoire des Matériaux Inorganiques (Université de Clermont Ferrand) d'avoir accepté de juger ce travail.

Merci à ceux de SEPAREX : Monsieur Roger-Marc Nicoud, Gille Fasan, et Wieslaw Majewski.

La bise fraternelle à Enzo, Diche, Frédouille, Ricou, les TOF, les Ben, les Phil, Marco, Steph, Maryse, Maryline

Résumé

Le thème de ce travail est la recherche des conditions d'obtention des fullerènes, et leur purification.

Après avoir fait le point bibliographique sur les méthodes actuelles de production, sur les hypothèses concernant les mécanismes de synthèse des fullerènes et les méthodes d'analyse usuelles, nous mettons en valeur les paramètres que nous pensons nécessaires pour la formation de ces molécules : la présence simultanée de précurseurs aromatiques et de conditions de température élevées.

Dans la seconde partie, nous confirmons par l'ablation laser de matériaux carbonés divers le lien entre la composition des cibles irradiées en aromatiques et la nature des fullerènes produits, et testons la capacité de production de cette méthode. Nous proposons des sources nouvelles et originales de fullerènes : la combustion du polystyrène en présence de toluène, et la récupération de fullerènes dans des résidus carbonés issus de procédés industriels variés.

Les méthodes de fabrication des fullerènes, les nôtres en particulier, conduisent à des mélanges complexes de fullerènes et d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Nous proposons des solutions pour l'extraction, l'élimination (partielle) des HAP et la séparation des fullerènes. Dans cette dernière partie, notre souci a été de mettre au point une méthode adaptable à l'échelle préparative. Nous proposons donc des prévisions de productions et de prix de séparation des fullerènes à l'échelle préparative.

Abstract

Our purpose was the study and the production and purification of fullerenes.

After summarizing the bibliographic advances in the field of fullerenes production, synthesis mechanisms hypotheses and usual analysis methods, we focus on the parameters that are expected to play a role for these molecules discovered recently : the simultaneous presence of aromatic molecules and warmth.

In the second part of this thesis, we perform laser ablation experiences on various carbonaceous materials and show the link between the aromatic behavior of the target and the nature of the fullerenes. We also propose original fullerenes sources, as polystyrene and toluene combustion or fullerenes recovery in carbonaceous wastes of some industrial processes.

The production methods of fullerenes, and particularly those presented in this work, lead to complex mixtures of fullerenes and polycyclic aromatic compounds (PAC). We propose solutions for extraction, pre-purification for partial PAC elimination and separation of fullerenes. We develop a convenient method easy to be scaled-up.

We present production forecasts and cost of fullerene preparative scale separation.

Mots clés / Keywords :

Fullerenes ; composés aromatiques ; ablation laser ; combustion ; fours à coke ; spectrométrie de masse ; chromatographie liquide ; chromatographie préparative.

Sommaire

Avant-propos.....	1
Introduction.....	3
Chapitre I : LES FULLERENES ET LEUR PREPARATION : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
A. Les fullerènes : propriétés et applications :.....	5
I. Les fullerènes : de nouvelles formes allotropiques du carbone :.....	5
I.1. Le fullerène C60 :.....	6
I.2. Les autres fullerènes :.....	6
II. Propriétés des fullerènes :.....	8
II.1. Quelques propriétés physiques et chimiques :.....	8
II.2. Propriétés électroniques :.....	9
II.2.a. Les réactions de réduction :.....	9
i) Réactions de réduction en phase gazeuse :.....	9
ii) Réactions de réduction en solution :.....	10
iii) Réactions de réduction à l'état solide :.....	10
II.2.b. Hybridation des fullerènes :.....	10
II.3. Aromaticité des fullerènes ?.....	11
II.3.a. Apports de la réactivité chimique des fullerènes :.....	13
II.3.b. Conclusion :.....	13
II.4. La chimie des fullerènes :.....	13
III. Les applications des fullerènes :.....	15
B. méthodes de PREPARATION des fullerènes :.....	17
I. Préparation par arc électrique :.....	17
II. Préparation par combustion :.....	19
II.1 Les paramètres de la combustion :.....	19
II.1.a Distance par rapport au brûleur :.....	20
II.1.b Rapport atomique carbone/oxygène :.....	21
II.1.c Température de la flamme :.....	21
II.2 Résultats :.....	22
III. Préparation des fullerènes par irradiation laser :.....	23
III.1. Les conditions de synthèse :.....	24
III.2 Les paramètres de la synthèse laser :.....	26
III.3 Les matériaux de départ :.....	26
III.4 Quantités produites par ablation laser :.....	27
Conclusion :.....	27
IV. Mécanismes de formation des fullerènes :.....	28
IV.1. Formation des fullerènes dans le plasma laser :.....	28
IV.2. Formation des fullerènes à partir d'hydrocarbures aromatiques :.....	29
IV.2.a. Mécanisme ZIPPER :.....	29
IV.2.b. Mécanisme RIBBON :.....	30
IV.2.c. Mécanisme CHIMIQUE :.....	31
Conclusions :.....	32
C. Méthodes d'analyse des fullerènes :.....	35
I. Spectroscopies visible, UV, IR et Raman :.....	35
II. Diffraction des Rayons X :.....	36
III. RPE :.....	36
IV. RMN :.....	36
V. Spectroscopie de masse :.....	37

VI. Evaluation de la méthode LMMS :	38
VI.1. Définition et présentation générale :	38
VI.2. Conditions d'analyse :	39
VI.3. Analyse d'ions par LMMS :	39
VI.3.a. Analyse d'ions positifs et discussion :	40
VI.3.b. Analyse d'ions négatifs et discussion :	42
Conclusions :	42

CHAPITRE II : PREPARATION DES FULLERENES	43
Introduction :	43
A. Synthèse par ablation laser de matériaux carbonés :	45
I. Intérêts de la voie laser :	45
II. Montage expérimental :	46
II.1. Le laser d'ablation :	46
II.2. L'enceinte d'ablation :	46
II.3. Le gaz de confinement :	47
II.4. Le substrat :	47
III. Mise au point des conditions de synthèse des fullerènes à partir du graphite :	48
III.1. Effets du gaz et de la pression :	48
III.1.a. Nature du gaz :	48
III.1.b. Effet de la pression :	49
III.1.c. Approche quantitative :	49
III.2. Effet de la longueur d'onde :	51
III.3. Effets de l'irradiance :	52
III.4. Distance cible-substrat :	52
III.5. Fréquence des impacts :	53
III.6. Bilan des conditions opératoires :	53
IV. Tests sur différents matériaux carbonés :	53
V. Discussion :	56
Conclusions :	58
B. Nouvelles sources de fullerènes :	59
I. Synthèse de fullerènes par combustion d'aromatiques :	59
I.1. Description du montage de production de suies :	60
I.2. Techniques d'analyse :	61
I.3. Résultats et discussion :	61
I.3.a. Commentaire des spectres de masse :	62
I.3.b. Commentaire des analyses HPLC :	62
Conclusion :	62
I.4. Quantification de C60 et C70 dans les extraits de suies de combustion :	63
Conclusions :	66
II. recherche de fullerènes dans des procédés existants :	67
II.1. Origine des produits :	67
II.1.a. Graphites de fours à coke :	67
II.1.b. Graphites de fours électriques :	67
II.1.c. Graphites et huiles de vapocraqueurs :	68
II.1.d. Noirs de carbone :	68
II.2. Protocole d'analyse :	68
II.3. Détection de fullerènes par spectrométrie de masse :	69
II.4. Analyse des extraits par chromatographie liquide :	71

II.4.a. Quantification des fullerènes dans les graphites :	72
II.4.b. Bilans massiques des extractions :	72
II.4.c. Evaluation du taux de fullerènes dans les extraits et dans les graphites :	72
II.5. Discussion :	74
Conclusions :	75
Chapître III : Extraction et purification des fullerenes.....	77
Introduction :	77
Bibliographie :	78
PARTIE EXPERIMENTALE :	79
A. Extraction des fullerènes à partir des suies :	79
I. Les matériaux de départ :	79
II. Extraction :	81
II.1. Systèmes d'extraction:.....	81
II.2. Solvants d'extraction :	82
II.2.a. Extraction des suies d'arc électrique :	82
II.2.b. Extraction des suies de combustion :	83
Conclusion :	84
B. Etape de prépurification : élimination des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques :	85
I. Extraction sélective à l'éther diéthylique :	85
II. Adsorption sur tamis moléculaire : méthode par élution :	87
II.1. Tamis moléculaire 5A :	88
II.2. Tamis moléculaire 13X :	89
III. Adsorption sur tamis moléculaire : méthode discontinue :	89
III.1. Test sur un mélange de référence :	90
III.2. Test sur un mélange réel :	91
IV. Autres tentatives d'adsorption sélective des HAP :	92
IV.1. Adsorption sur phase TCP :	92
IV.2. Adsorption sur charbon actif Norit A :	94
Conclusions :	95
C. separation et Purification par chromatographie liquide haute performance (C.L.H.P.) :	96
I. Sélection des phases stationnaires et mobiles :	96
I.1. Séparation sur silice vierge :	96
I.2. Séparation sur des phases octadecyle silane :	97
I.3. Phase de type PIRKLE :	102
I.4. Phase Hypercarb de SHANDON :	104
Conclusion.....	106
II Approche quantitative :	107
II.1 Essais de charge sur une colonne analytique :	107
II.2. Essais de charge sur une colonne (semi-) préparatives :	111
II.3. Recherche de nouvelles conditions pour la séparation préparative :	116
II.3.a. Position du problème :	116
II.3.b. Test du cosolvant Ethanol :	116
II.3.c. Essais d'éluants par chromatographie couche mince :	118
II.3.d. Essais sur colonne analytique :	119

α. Eluant dichlorobenzène/acétonitrile :	119
β. Eluant dichlorotoluène/acétonitrile :	120
II.4. Séparation d'un mélange de fullerènes en conditions (semi-) préparatives :	121
II.4.a. Conditions opératoires :	122
II.4.b. Séparation :	124
II.4.c. Analyse des fractions :	125
II.4.d. Bilan massique :	127
II.4.e. Calculs de productivités pour différentes tailles de pilotes :	128
Conclusions :	129
Conclusion générale.....	130

Avant-propos

S'il y a dans le monde scientifique des sujets capables de stimuler la passion de tous les chercheurs, sans distinction de discipline, les fullerènes en sont un exemple. Depuis la découverte de C_{60} , le représentant de la famille des fullerènes en 1985 par le britannique KROTO et l'américain SMALLEY, il n'est pas un journal qui n'ait écrit, voire même titré sur ces molécules nouvelles.

L'engouement qui s'est emparé de la Recherche à l'occasion de cette découverte a été remarquable par son ampleur et par la conduite désordonnée de l'étude de la dernière variété allotropique du carbone. Cette recherche multi-directionnelle a permis toutefois de dégager les grandes propriétés des fullerènes, sans permettre pour autant de leur attribuer des applications (même industrielles). Aujourd'hui en 1995, il semblerait que les recherches soient mieux dirigées, avec notamment l'étude systématique de la physico-chimie de C_{60} , qui ouvrira certainement la porte des utilisations des fullerènes.

Au cours du travail qui est présenté dans cette thèse, un paradoxe nous a frappé : le caractère nouveau de C_{60} (on parle d'une nouvelle chimie du carbone, de la chimie du troisième millénaire, ...), en décalage avec sa disponibilité depuis toujours dans des sources "naturelles" (dans l'espace interstellaire, dans certains charbons russes ou dans des coques, comme nous en avons apporté la preuve) et la relative simplicité de la synthèse de ces molécules.

Nous avons apporté notre contribution sur deux aspects de la découverte des fullerènes : leur obtention à partir de matériaux carbonés existants en Lorraine (rendant hommage à notre région, à ceux qui ont vécu par et pour le charbon), leur séparation et leur purification, qui est l'étape obligatoire pour la mise sur le marché de fullerènes "industriels".

Introduction

Les fullerènes sont la troisième forme allotropique du carbone, découverte en 1985. Aujourd'hui, plusieurs procédés permettent de les synthétiser dans les quantités nécessaires pour leur étude et la recherche de leurs applications.

Toutefois, le problème de la production en masse des fullerènes se pose, mais une des méthodes de fabrication, la combustion du benzène, paraît particulièrement adaptée à ces nouveaux besoins.

Notre travail suit deux axes de recherche : d'une part l'étude des conditions d'obtention des fullerènes, la mise au point d'une méthode d'analyse par désorption laser et spectrométrie de masse, et la proposition de sources nouvelles et originales de fullerènes, et d'autre part leur purification par chromatographie liquide.

L'étude des mécanismes de formation des fullerènes par ablation laser de matériaux carbonés divers met en valeur le rôle des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Nous montrons que les matériaux les moins organisés favorisent sensiblement la formation des suies contenant les fullerènes, dont certains sont remarquables par leur abondance (rapport C70/C60 élevé par exemple). Du reste, nous avons constaté que cette méthode ne convient pas pour la production de masse des fullerènes.

En nous basant sur l'idée que des aromatiques soumis à un traitement thermique conduisent à la formation des fullerènes, nous avons réalisé la combustion de déchets de polystyrène en présence de toluène, en défaut d'air. L'évaluation des rendements de synthèse des fullerènes (jusqu'à 4% des suies) confirme le potentiel de cette méthode de production ainsi que la validité de notre thèse. Nous avons poursuivi notre raisonnement en cherchant des fullerènes dans des matériaux issus de procédés industriels regroupant les deux paramètres clés : molécules aromatiques et chaleur. Nous avons mis en évidence la présence de fullerènes dans certains de ces produits, notamment des graphites de fours à coke.

Nous nous sommes également intéressés à la purification de mélanges de fullerènes et d'HAP produits par les différentes techniques de production. Après avoir proposé des conditions optimisées d'extraction, nous proposons une méthode de pré-purification des extraits de suie par élimination (partielle) des HAP. Nous avons également mis au point une méthode de séparation des fullerènes par HPLC, dans des conditions aisément extrapolables à l'échelle préparative. Notre méthode, qui est économiquement intéressante, permet la production de fullerènes de grande pureté.

CHAPITRE I : LES FULLERENES ET LEUR PREPARATION :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A. LES FULLERENES : PROPRIETES ET APPLICATIONS :

I. LES FULLERENES : DE NOUVELLES FORMES ALLOTROPIQUES DU CARBONE :

Les fullerènes sont des molécules composées uniquement d'atomes de carbone. La structure générale de ces ou de cette nouvelle variété allotropique du carbone est un arrangement de n atomes de carbone en douze pentagones et en un nombre m d'hexagones tel que $m = \frac{(C_n - 20)}{2}$

(d'après le théorème d'Euler, 1758)(Figure I-1).

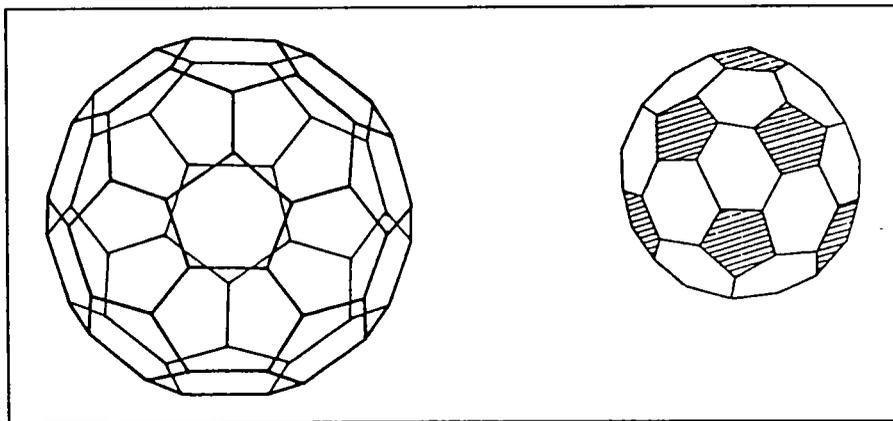


Figure I-1 : Le buckminster fullerène ou C_{60} , construit à partir de la troncature de l'icosaèdre. (Kroto, 1991)

Parmi les fullerènes, C_{60} est l'objet principal de la curiosité des chercheurs, certainement par sa géométrie particulière en forme de sphère, mais aussi parce que, quantitativement, il est majoritaire dans la distribution des fullerènes obtenus par les différentes méthodes de synthèse. Nous décrivons dans le paragraphe suivant la géométrie de C_{60} , nous nous intéresserons également à la forme et à la géométrie des autres espèces de cette famille : non seulement les "petits" fullerènes, mais aussi les "fullerènes géants" : des fullerènes dont la taille est supérieure à C_{100} ou C_{150} .

1.1. Le fullerène C_{60} :

La structure de la molécule C_{60} a été suggérée pour la première fois en 1970 par Osawa. (Osawa, 1970 et 1971) puis discutée dans un article sur la super-aromaticité (Yoshida et col., 1971). Précédemment, David "Daedalus" Jones avait déjà porté sa réflexion sur des molécules creuses constituées uniquement de carbone, sur la base de réseaux graphitiques (Jones, 1966, et 1982). Plus récemment, quelques articles ont traité des calculs théoriques sur C_{60} (Bochvar et col., 1973 et Stankevich et col., 1984) : un calcul d'Hückel, et en 1980 une solution algébrique du calcul d'Hückel en utilisant la théorie des graphes (Davidson, 1981). La confirmation de la géométrie de C_{60} s'est faite après la détection de la molécule en 1985 par Kroto (Kroto et col., 1985).

Le travail de Jones semble avoir été influencé par celui de Thompson (Thompson, 1942), qui a signalé qu'un plan d'hexagones ne peut ni se voiler, ni se courber. Cet aspect purement géométrique peut être ramené également en termes d'hybridation sp^2 des carbones.

L'existence des fullerènes semble donc liée à la présence de pentagones qui permettent au plan graphitique de s'enrouler sur lui-même jusqu'à former une sphère. Une caractéristique essentielle de C_{60} , outre sa forme sphérique, est que tous les pentagones sont séparés les uns des autres, tandis que tous les hexagones sont liés. L'effet de cette propriété sur la stabilité de la molécule sera discuté dans le paragraphe "stabilité" de ce chapitre.

1.2. Les autres fullerènes :

Bien que C_{60} en particulier ait bénéficié de l'engouement des scientifiques, C_{70} et les autres fullerènes n'en sont pas moins des molécules originales.

C_{70} est remarquable non seulement par sa géométrie en forme de ballon de rugby, mais aussi par sa présence systématique aux côtés de C_{60} . De fait, il a été remarqué que si on applique la règle de l'isolement des pentagones comme principe de stabilité (donc d'abondance) des fullerènes, C_{70} vient tout de suite après C_{60} (Heath et col., 1985).

Des séries de clusters "magiques" (le terme "cluster", qui vient de l'anglais, est usuellement utilisé en français dans le domaine de la métallurgie, et est maintenant employé pour les fullerènes comme synonyme d'agrégat), des clusters que l'on retrouve en abondance dans les distributions d'ions détectés par spectrométrie de masse, ont pu être dressées en fonction de l'isolement, ou non, des 12 pentagones qui constituent la base structurale des fullerènes (Figure I-2). Les pics les plus intenses détectés par spectrométrie de masse sont ceux pour lesquels les pentagones ne sont pas accolés (Schmaltz et col., 1988 et Kroto, 1987).

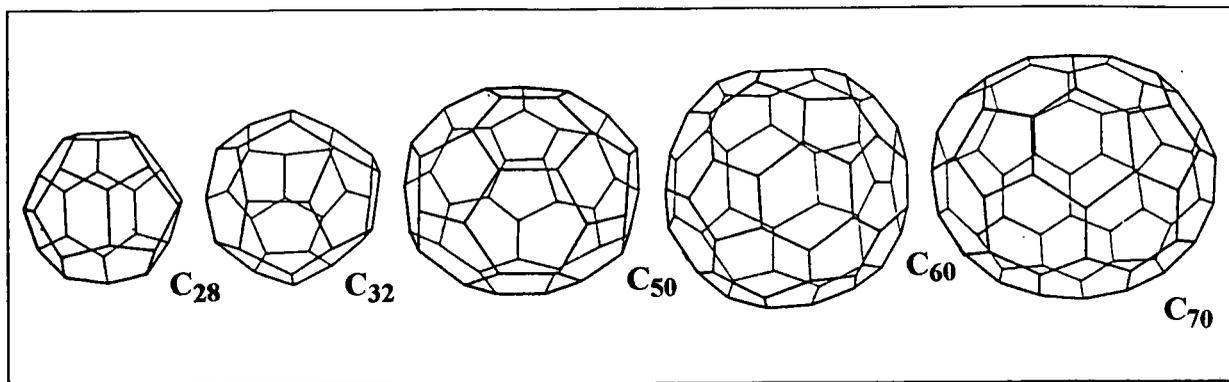
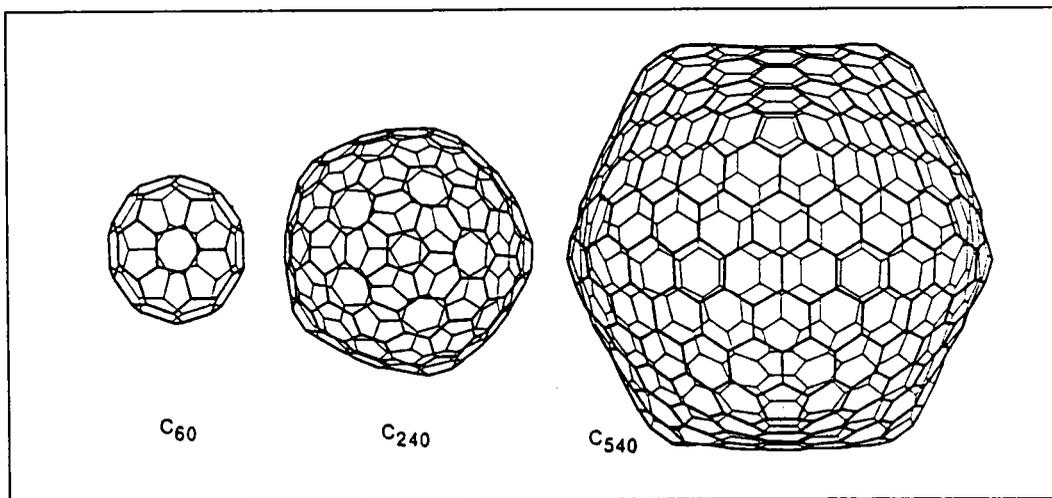


Figure I-2 : Les fullerènes magiques, réputés pour leur grande stabilité. (Kroto et al., 1987)

Reprenons en considération le spectre étendu des fullerènes, qui représente l'infinité des possibilités de combinaison entre l'adjonction de 12 pentagones de carbone et d'un nombre indéterminé d'hexagones : dans la gamme des fullerènes proches de C_{60} , les cages carbonées ont un aspect arrondi : soit sphérique, soit ovoïde. Par contre, dans la gamme des "fullerènes géants", Kroto a montré que la forme des fullerènes n'est plus géodésique, mais consiste en l'assemblage de monosurfaces de type graphitique, la structure fermée et creuse étant toujours due à la présence des douze pentagones. Cette observation est visible dans le cas de la molécule C_{240} , elle est marquée dans le cas de C_{540} (Figure I-3). Ces molécules ont une symétrie icosaédrique mais ne sont pas des icosaèdres. L'observation de ces modèles a permis à Kroto de dresser un lien entre ces fullerènes géants et les structures graphitiques polyédriques "oignon-like" publiée par Ijima, 1980 et 1987 (Figure I-4), qui pourraient être de fait des assemblages concentriques de structures graphitiques, c'est-à-dire des "fullerènes géants".

Figure I-3 : Les fullerènes C_{60} , C_{240} et C_{540}



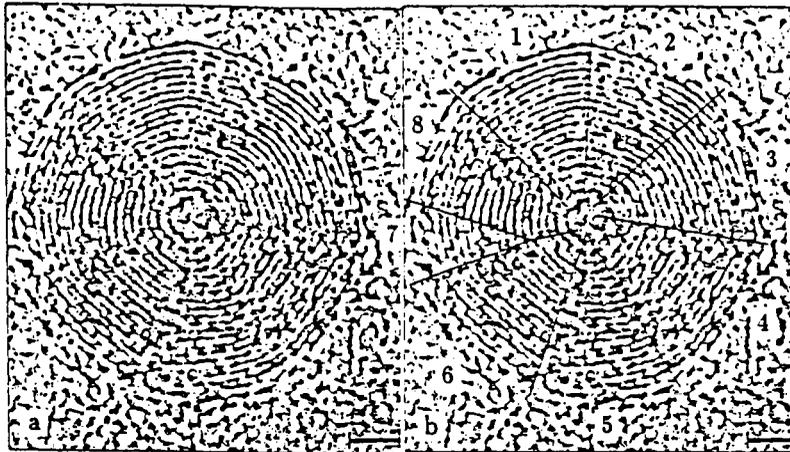


Figure I-4 : Images TEM des microparticules graphitiques polyhédriques "oignon-like" observées par Iijima et al. (Kroto et al., 1991)

II. PROPRIETES DES FULLERENES :

II.1. Quelques propriétés physiques et chimiques :

Un certain nombre de problèmes rendent difficile la détermination des propriétés physico-chimiques des fullerènes :

- leur rareté, tout au moins pour certains fullerènes (C_{84} par exemple) ;
- leur solubilité relativement faible, qui entrave l'extraction et la purification des fullerènes C_n et des fullerènes fonctionnalisés, qui font preuve de solubilités variables. Par exemple, les dérivés fluorés sont plus solubles que les fullerènes non fonctionnalisés, tandis que les dérivés bromés le sont sensiblement moins (Taylor et col., 1990) ;
- leur décomposition à la lumière, l'oxygène et l'ozone jouant certainement un rôle dans cette dégradation selon Taylor et col., 1991 et Werner et col., 1992), qui ont constaté le premier exemple d'ouverture de la cage carbonée. Ceci est certainement la raison de l'instabilité des films de fullerènes (Taylor (a), 1992, Werner et col., 1992) ;
- la formation de solvates possédant des propriétés cristallographiques propres. Ceci pose d'énormes problèmes pour la production de fullerènes purs solides.

Quelques propriétés du fullerènes C₆₀ sont données dans le Tableau I-1 :

Masse moléculaire	720 u.m.a.
Densité	1700 Kg/m ³
Potentiel d'ionisation	7,6 eV
Enthalpie de formation	$\Delta H_f^\circ = 545$ kcal/mol
Enthalpie de sublimation	$\Delta H_{sub} = 38-43$ kcal/mol
Affinité électronique	EA=2,65 eV
Capacité calorifique	C _p =537 J/mol.K
Constante diélectrique	$\epsilon = 3,61$
Structure cristalline à température ambiante	Cubique face centrée (paramètre de la maille = 10,04 Å)
Indice de réfraction	2,2
Température de sublimation	~420 °C sous 10 ⁻⁴ Torr
Solubilité dans le Toluène	5 0 Kg/m ³ à température ambiante
Supraconductivité	K ₃ C ₆₀ : 19 K Rb ₃ C ₆₀ : 29 K

Tableau I-1 : Résumé de quelques propriétés physicochimiques de C₆₀

II.2. Propriétés électroniques :

L'affinité électronique des fullerènes a été très rapidement mise en évidence (Haufler et col., 1990), notamment en phase gazeuse (Curl et col., 1988). L'objet de ce paragraphe est de discuter et tenter d'expliquer cette affinité électronique.

Nous pouvons signaler (Haddon, 1993) :

II.2.a. Les réactions de réduction :

i) Réactions de réduction en phase gazeuse :

Il a été montré que les fullerènes C₆₀ et C₇₀ font partie des rares molécules à avoir la capacité de fixer deux électrons en phase gazeuse (Limbach et col., 1991). L'affinité électronique de C₆₀ a pu être évaluée : EA = 2,65 ± 0,05 eV (Wang et col., 1991).

ii) Réactions de réduction en solution :

L'électrochimie de C_{60} s'est fortement développée à partir de 1991, comme en témoigne la littérature : Haufler et col., 1990; Allemand et col., 1991; Cox et col., 1991; Dubois et col., 1991; Miller et col., 1992 et Wudl et col., 1992, etc.

Six vagues de réductions réversibles ont été mises en évidence (Xie et col., 1992), avec un potentiel de première réduction de $E_{1/2} = 0,4$ V (mesuré par rapport à l'électrode au calomel saturé). Les espèces C_{60}^{6-} se sont révélées très solubles dans le THF (Bausch et col., 1991).

iii) Réactions de réduction à l'état solide :

L'intercalation de films, de poudre ou de cristaux de C_{60} avec des alcalins ou des terres rares a donné lieu à la découverte de propriétés intéressantes du fullerène dopé :

- L'intercalation d'une terre rare ou un élément alcalin (K ou Rb) donne un élément supraconducteur pour $K_3 C_{60}$ ou $Rb_3 C_{60}$ (soit C_{60}^{3-} et le niveau t_{1u} à moitié occupé), et un élément isolant pour $K_6 C_{60}$ ou $Rb_6 C_{60}$ (soit C_{60}^{6-} et le niveau t_{1u} totalement occupé). Du reste, des petits alcalins sont capables de conduire à des phases $A_x C_{60}$ avec x supérieur à 6 (Fisher, 1992).
- Des dopages de C_{60} par des alcalino-terreux ont également été tentés (Chen et col., 1992; Wertheim et col., 1992 et Haddon et col., 1992). Les composés obtenus sont également supraconducteurs, notamment $Ca_5 C_{60}$ (Kortan et col., 1992). La structure de ce système intercalé n'est cependant pas aussi claire que celle du système C_{60} -alcalins.

On observe un transfert de charge pour les composés dopés par un alcalin. En ce qui concerne les dopés par des alcalino-terreux, le degré de transfert de charge est moins certain. Ces derniers se trouvent sous forme de solutions solides.

II.2.b. Hybridation des fullerènes :

La structure électronique des fullerènes est certainement affectée par la courbure caractéristique de cette variété de carbone (Haddon et col., 1986 et Haddon, 1992).

La première réponse d'un atome de carbone à la courbure est une réhybridation des orbitales électroniques σ et π . Le caractère σ des atomes de carbone est donné en Figure I-5 : plus le nombre de carbones diminue (la courbure augmente donc), plus le caractère σ de l'atome se

développe. Pour le graphite, une structure plane, nous retrouvons un caractère exclusivement π .

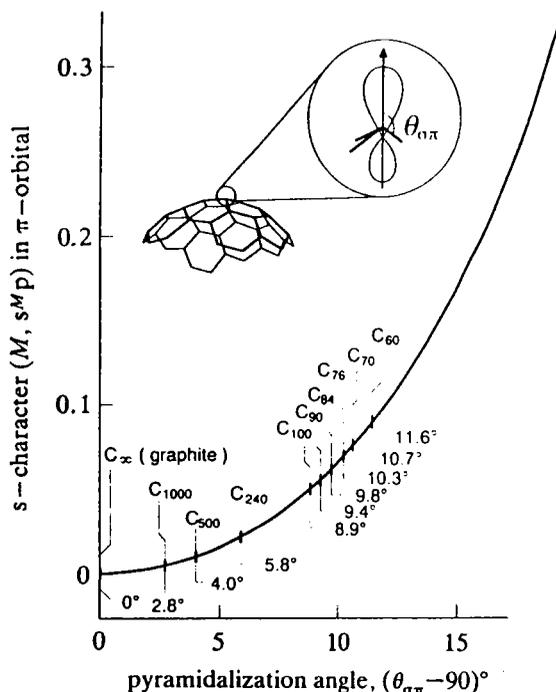


Figure I-5 : La réhybridation des carbones en fonction de l'angle pyramidal. (Haddon, 1992)

Ainsi les fullerènes présentent-ils un intermédiaire d'hybridation (Haddon et col., 1986 et Haddon et col., 1992). Cette hybridation se situerait entre celle du graphite (carbones sp^2) et celle du diamant (carbones sp^3). Il est du reste fort probable que l'hybridation des carbones varie avec les espèces réduites de C_{60} .

II.3. Aromaticité des fullerènes ?

Cette question : les fullerènes sont-ils des composés aromatiques? a été posée à de multiples occasions sans qu'une réponse définitive n'ait pu être donnée, que ce soit par des méthodes expérimentales (Haddon et col., 1991 et Ruoff et col., 1991) ou par des approches théoriques (Elser et col., 1987; Fowler et col., 1990; Haddon et col., 1990 et Schmalz, 1990). Finalement, Fowler (Fowler et col., 1992 et 1993) classe les fullerènes comme des molécules non aromatiques.

Les théories de la liaison de valence et des orbitales moléculaires sont pourtant favorables à la classification des fullerènes comme des molécules benzéniques à 3 dimensions, la première donnant 12500 formes de Kékulé pour C_{60} (Kroto et col., 1985), la seconde considérant les fullerènes comme un système sphéroïdal d'électrons σ cloisonnés dans une double enveloppe d'électrons π (Fowler et col., 1986).

Les arguments de Fowler et col., 1993 en faveur de la non aromaticité des fullerènes sont :

- **Les longueurs de liaison** : La mesure des liaisons permet d'évaluer la délocalisation électronique : les longueurs des côtés des pentagones sont notées *rp*, celles des liaisons entre deux hexagones accolés sont notées *rh*. Les mesures et les calculs par différentes méthodes expérimentales présentées dans le Tableau I-2 montrent que les liaisons *rp* sont plus longues que les liaisons *rh*, prouvant la localisation des électrons π des fullerènes. Ces observations sont confirmées par les méthodes théoriques (Disch et col., 1986; Scuseria et col., 1991 et Haser et col., 1991, Fowler et col., 1991).
- **Les structures de résonance** : La structure de Kékulé avec la double liaison entre deux pentagones et des liaisons simples entre pentagones et hexagones (structure appelée *exo*) est la seule parmi les 12500 proposées à satisfaire le principe de symétrie I_h confirmé expérimentalement par RMN. L'aromaticité ne caractérise donc pas C_{60} . De plus, l'effet de Mills-Nixon s'applique à C_{60} (Mills et col., 1930) : la fusion de cycles à cinq et à six carbones dans un système π se traduit par la localisation des électrons. Par ailleurs, Taylor propose que des cycles à cinq carbones avec la double liaison *exo* explique l'équilibre géométrique et électronique de la molécule C_{60} (Taylor (b), 1992).

Technique d'évaluation	<i>rp</i> (Å)	<i>rh</i> (Å)
RMN C13 (Yannoni et col., 1991)	1,45 +/- 0,015	1,40 +/- 0,015
Diffraction d'électrons (Hedberg et col., 1991)	1,458	1,401
Rayons X (Ebert et col., 1989)	1,432	1,388
Diffraction de neutrons (poudre) (David et col., 1991)	1,467	1,391

Tableau I-2 : Evaluation par différentes méthodes des longueurs des côtés des cycles à 5 carbones (*rp*) et des cycles à 6 carbones (*rh*) constituant les fullerènes.

II.3.a. Apports de la réactivité chimique des fullerènes :

L'évidence chimique de la localisation des électrons est donnée par :

- La capacité de C_{60} à former des complexes avec des organométalliques par l'intermédiaire des liaisons hexagones-hexagones, C_{60} jouant le rôle d'un alcène coordonné ;
- Les réactions d'addition classique de C_{60} avec les métaux, les molécules dipolaires, les radicaux et les amines en font plutôt un "super-alcène" qu'un "super-aromatique" (Birkett et col., 1992 et Fagan et col., 1992).

II.3.b. Conclusions :

Le principe de délocalisation des électrons π des molécules aromatiques ne semble pas s'appliquer au cas des fullerènes. Les fullerènes sont donc des espèces non-aromatiques. Une chimie spécifique leur est propre. Nous en proposons un aperçu ci-dessous.

II.4. La chimie des fullerènes :

La structure spécifique des fullerènes, leurs propriétés électroniques et donc leurs potentialités chimiques provoquent un intérêt grandissant pour les chimistes organiciens.

Certains incluent même les fullerènes dans les développements majeurs de la chimie du futur, attendant pour les fullerènes un développement aussi intense que celui qui a favorisé la chimie du benzène au début de ce siècle.

La structure électronique faiblement délocalisée de C_{60} en fait une molécule possédant une forte réactivité. Cela ne serait pas le cas si tous les électrons des fullerènes étaient totalement délocalisés, auquel cas ces molécules ne présenteraient pas plus de réactivité que de "la poussière de brique", comme le souligne avec humour Taylor dans sa revue sur la chimie des fullerènes (Taylor et col., 1993). Les réactions chimiques que l'on a pu observer confirment l'hypothèse de non-aromaticité des fullerènes (Fowler et col., 1993). Taylor et col. considèrent donc C_{60} comme un énorme alcène sphérique, accompagné par la chimie qui en découle.

Les fullerènes étant des assemblages de carbones hybridés sp^2 , possédant donc un effet inductif négatif -I (Bent, 1961), cette famille de molécules est très avide d'électrons. Cette propriété essentielle va gouverner la chimie des fullerènes : C_{60} réagit, par exemple, fortement avec les nucléophiles, ou encore avec des alcènes faiblement conjugués, déficients en électrons.

Cependant, C_{60} ne possédant pas d'hydrogène, les principales réactions que l'on peut attendre des fullerènes sont donc les additions :

1. **des cycloadditions** : la configuration électronique des fullerènes en font des diénophiles remarquables pour des réaction de Diels-Adler (2+4) (Wudl, 1992), ou des cycloadditions (2+2) (Hoke et col., 1992 et Isuda et col., 1992). Ainsi, des oligomères de formule générale $(C_{60})_n$ avec n jusqu'à 20 ont pu être synthétisés par cette dernière voie (Zhou et col., 1992) ;
2. **des additions avec pontage d'atomes ou de molécules**, notamment l'oxygène sous forme d'époxyde (Hoke et col., 1992; Diedrich et col., 1991 et Taylor (c) et col., 1992), le carbone par addition de groupements méthylènes sur la sphère de C_{60} (Wood et col., 1991 et Vasella et col., 1991), ou des métaux, l'osmium ou l'irridium (Koefod et col., 1991) par exemple ;
3. **des additions d'halogènes ou d'hydrogène** : jusqu'à 24 atomes de brome sur C_{60} (Tebbe et col., 1991 et 1992), 60 atomes de fluor (Kniatz et col., 1992) et 36 atomes d'hydrogène (Haufler et col., 1990). Notons que la nature électronique de C_{60} favorise les additions de nucléophiles par rapport aux additions d'électrophiles (Taylor et col., 1993) ;

La chimie de C_{60} est résumée en partie sur la Figure I-6.

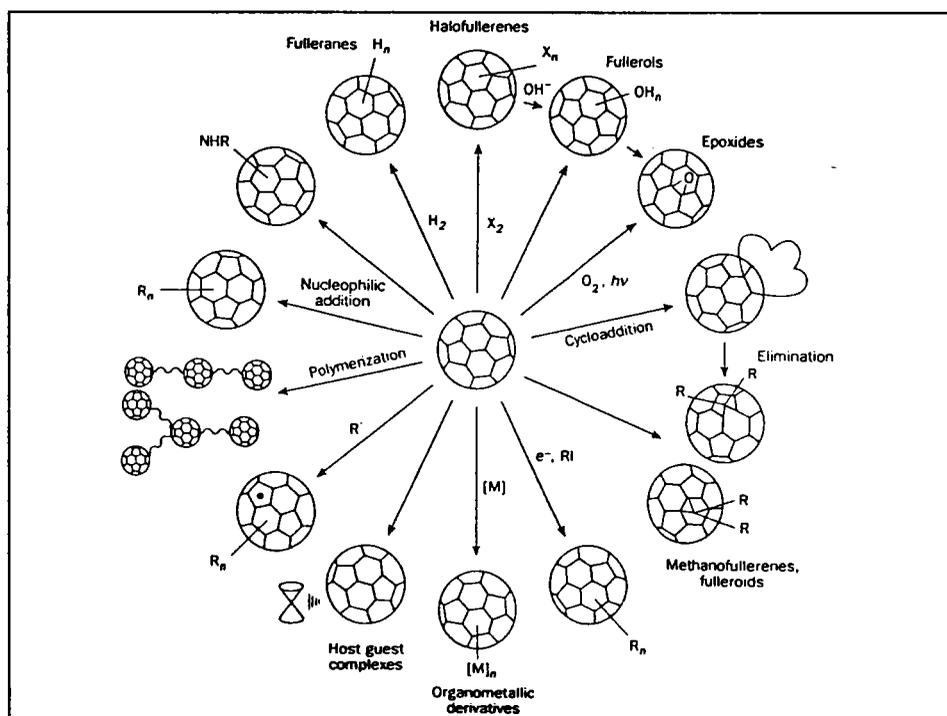


Figure I-6 : Quelques réactions de chimie générale applicables au fullerène C_{60} . (Taylor, 1993)

III. LES APPLICATIONS DES FULLERENES :

Les applications des fullerènes, industrielles ou non, ne sont pas encore clairement précisées. Ceci semble normal pour une famille de molécules dont l'existence a été révélée il y a à peine 10 ans, et qui est disponible depuis seulement 5 ans dans des quantités ne dépassant pas la dizaine de grammes. Cependant, l'enthousiasme à propos des fullerènes a été tel qu'on a beaucoup attendu d'eux et qu'une multitude d'applications leur ont été attribuées, dont certaines d'entre elles se sont vite avérées erronées, voire fantaisistes (Baum et col., 1993).

Le recul, mais également la meilleure connaissance que l'on a de cette nouvelle variété de carbone, conduit à une évaluation plus réaliste de leur potentiel. Déjà des brevets ont été déposés, mais on n'envisage pas d'utiliser des produits dérivés de fullerènes avant plusieurs années. Du reste, certains avancent que la publication de résultats d'applications des fullerènes par des sociétés industrielles (c'est le cas pour Dupont de Nemours avec les C₆₀ perfluoroalkylés) traduit l'impossibilité d'exploiter le potentiel commercial en question.

Toutefois, la société américaine MER (Materials & Electrochemical Research) propose une dizaine d'applications des fullerènes, que nous proposons classées en fonction du temps nécessaire pour leur développement :

1. systèmes optiques basés sur les propriétés photovoltaïques et de photo conductivité des fullerènes utilisables comme limiteurs optiques ;
2. formation de carbures à des températures inférieures à celles nécessaires pour les procédés traditionnels ;
3. capteurs chimiques ;
4. support dans les procédés de séparation en phase gazeuse ;
5. contribution à la synthèse de diamant ;
6. accumulateurs d'énergie ;
7. supports de catalyseurs chimiques ;
8. systèmes de stockage de l'hydrogène ;
9. chimie des polymères ;
10. pharmacochimie et applications biologiques.

Le manque de précision de ces exemples, tirés textuellement de l'interview d'un responsable de MER (Baum, 1993), ne laisse pas attendre l'émergence dans un futur proche d'une application industrielle pour les fullerènes.

Un des rares débouchés probables pour les fullerènes est la supraconductivité : des propriétés de supraconducteurs à haute température ont très tôt été attribuées aux fullerènes. Des résultats encourageants ont été publiés, impliquant des C_{60} intercalés avec des métaux (par exemple : Rb_3C_{60} : $T_c=30K$, K_3C_{60} : $T_c=19K$ et Ca_5C_{60} : $T_c=8,4K$). Le dopage endohédrique par des terres rares est prometteur, mais les conditions de production et la difficulté de la séparation de ces composés ne permettent pas de préciser objectivement leurs qualités supposées.

Enfin nous pouvons citer comme application vérifiée des fullerènes la **publication** puisque depuis la révélation de l'existence de cette famille de molécules un nombre impressionnant de papiers ont été édités dans de nombreuses revues et journaux!

En guise de conclusion, les informations fournies par les sociétés qui s'intéressent aux fullerènes ne permettent pas de dégager un domaine d'application particulier pour ces molécules nouvelles. En 1995, nous pouvons dire que la fièvre qui a caractérisé la découverte puis les recherches des propriétés et des applications des fullerènes dans les années 1990-1994 fait place à une recherche plus "sereine", mais plus systématique, qui conduira à une connaissance plus approfondie des fullerènes ainsi que des applications qui peuvent en découler.

B. METHODES DE PREPARATION DES FULLERENES :

Les trois principales méthodes de préparation des fullerènes sont l'arc électrique entre deux électrodes de graphite, la combustion d'hydrocarbures aromatiques et l'irradiation laser de cibles carbonées. Les deux premières méthodes sont remarquables pour leurs capacités à produire les fullerènes en quantités macroscopiques. Ainsi elles pourvoient aux besoins actuels. La méthode laser est plutôt orientée vers l'étude des mécanismes de formation ou de la réactivité des fullerènes. La chimie préparative n'a quant à elle pas encore donné de résultats satisfaisants à ce jour.

Nous présentons ces méthodes en dégagant les conditions propices à la formation des fullerènes, et nous faisons le point sur les hypothèses concernant le ou les mécanismes possibles de formation des fullerènes, dont le processus n'est pas complètement élucidé à l'heure actuelle. Deux grandes idées sont néanmoins avancées, l'une attribuant la formation des fullerènes à un mécanisme de construction pas à pas, par ajouts successifs de motifs C₂, l'autre proposant l'édification des fullerènes par adjonction de pavés graphitiques et aromatiques.

I. PREPARATION PAR ARC ELECTRIQUE :

Ce sont Haufler et al. qui ont publié les premiers en octobre 1990 le procédé de production de suies (Figure I-7) (Haufler et col., 1990) : un arc électrique obtenu par une différence de potentiel (10 à 20 Volts, 100 à 200 Ampères) entre deux électrodes de graphite, dont l'une, fixe, joue le rôle de cathode et l'autre, mobile, joue le rôle d'anode, permet la vaporisation de cette dernière, produisant une suie récupérable sur les parois du dispositif. Le réglage de l'écart entre les électrodes permet de maintenir un courant constant. De plus, le maintien d'une pression stable d'hélium dans l'enceinte favorise la formation des fullerènes.

Cette méthode de production est désormais employée par de nombreux laboratoires dans le monde entier, chacun mettant sa touche personnelle au procédé. Il n'est donc pas possible d'évoquer toutes les variantes des systèmes. Nous préciserons cependant qu'à partir du montage de Haufler et al, 1990, la substitution de la cathode fixe par un barreau cylindrique de graphite améliore le résultat. De plus, l'optimisation de l'écart entre les électrodes ainsi que la régulation précise de la pression du gaz inerte permettent d'augmenter de façon sensible de rendement de la synthèse (Parker et al, 1992). Outre la formation de fullerènes dans les suies, ce type de montage est réputé pour la production d'édifices de carbone en forme de microtubules ou en structure "oignon-like" sur la cathode (Figure I-4).

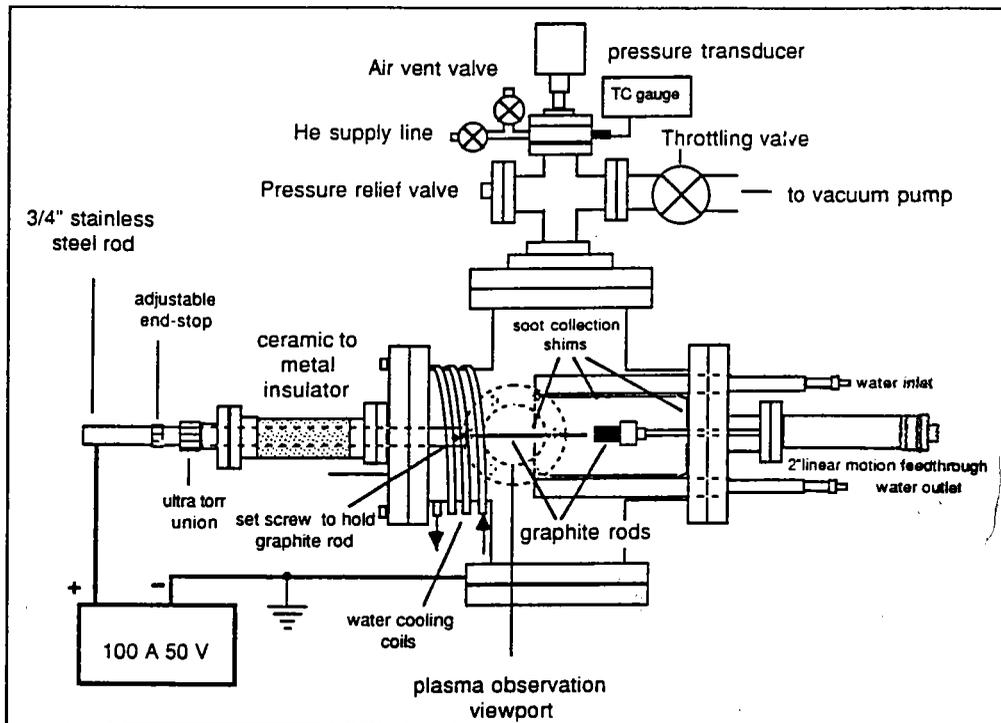


Figure I-7: Montage pour la fabrication par arc électrique de suies contenant des fullerènes. (Zahab, 1992, Haufler et col., 1990 et Parker et col., 1992)

Les principaux paramètres de la méthode sont :

1. L'atmosphère et la pression :

L'effet de la pression dans le réacteur a été étudié par Saito et col., 1992. Leurs expériences tendent à montrer que le gaz hélium est plus efficace que l'argon pour l'obtention de matériaux solubles dans le toluène. La pression de service optimale évaluée à 30 mbar est différente de celle déterminée par d'autres équipes (Krätschmer (a), (b) et (c) et col., 1990; Krätschmer et col., 1991 et Zahab, 1992) : de 100 à 170 mbar selon les cas.

2. L'intensité du courant et le potentiel entre les électrodes :

L'intensité du courant dans l'arc électrique et le potentiel entre les électrodes sont des paramètres parmi les plus influents de cette méthode de préparation des fullerènes. La fluctuation de la tension entre les électrodes au cours des expériences est très étroitement liée avec la pression d'hélium dans l'enceinte, les fluctuations les moins marquées étant obtenues pour la pression d'Hélium conduisant aux meilleurs rendements (170 mbar, Zahab, 1992). L'effet de cette tension sur le processus et les rendements de fabrication des fullerènes est lié au champ électrique qui se crée entre les électrodes, qui est déterminant pour la réactivité des espèces contenues dans le plasma.

Les résultats de la production de fullerènes par la méthode de l'arc électrique sont proposés dans le Tableau I-3, (Zahab, 1992).

<i>Pression d'Hélium (mbar)</i>	<i>Potentiel entre les électrodes (V)</i>	<i>Intensité du courant dans l'arc (A)</i>	<i>Rendement masse extrait/masse graphite</i>
170	25	100	6.4%

Tableau I-3 : Conditions opératoires de Zahab et col., 1992 et rendement de synthèse des fullerènes.

L'extrait des suies produites par cette méthode est très majoritairement constitué de fullerènes (très peu d'HAP sont présents). Par ailleurs, la proportion de C₆₀ dans l'extrait est environ de 85%. Le rendement de la méthode en C₆₀ est donc environ de 5,4%.

II. PREPARATION PAR COMBUSTION :

Dans le cadre de l'étude des procédés de formation des suies par combustion, Gerhardt et col. ont eu la possibilité en 1987 d'observer la croissance des molécules aromatiques jusqu'à la détection de molécules de haute masse (Gerhardt et col., 1987), confirmant les travaux de Crittenden et col., 1973 et de Wenz et col., 1983. Ces chercheurs ont pu faire le rapprochement avec les clusters sphériques fermés de Kroto et Smalley, et ainsi mettre en place l'hypothèse de formation des fullerènes à base de précurseurs aromatiques dans les flammes. Il faut remarquer que Gerhardt et col. ont choisi de ne pas nommer les espèces qu'ils ont détectées "fullerènes", mais qu'ils ont préféré les appeler carbones polyédriques. Plus tard, la détection et l'identification des fullerènes dans les suies de combustions d'hydrocarbures ont été prouvées, donnant plus d'importance à ces travaux dans le domaine.

II.1 Les paramètres de la combustion :

Les paramètres clés de la combustion d'un mélange acétylène/oxygène ou benzène/oxygène sont (Gerhardt et col., 1987, Howard et col., 1991, Howard et col. (a et b), 1992, Parker et col., 1992; Löffler (a) et (b), 1990 et Morgeneyer, 1968) :

- la pression dans l'enceinte (basse pression favorable) ;
- la distance brûleur/collecteur d'échantillons (entre 3 et 6 mm), permettant de faire varier les temps de réaction ;
- le taux carbone/oxygène atomique C/O (compris entre 0,75 et 0,9) ;

- la vitesse du gaz à la sortie de la buse (entre 35 et 60 cm/s), fixant la température de la flamme (l'augmentation du débit de gaz de 10 cm/s augmente la température maximum dans la flamme d'environ 90 K), la température dans la flamme est de l'ordre de 2000 à 2600 K.

II.1.a Distance par rapport au brûleur :

Le volume d'une flamme peut être divisé en deux régions (Bittner et col., 1981 et Delfau et col., 1985) : l'une où prennent part des réactions d'oxydation, l'autre où se forment les suies. La Figure I-8 montre des profils de concentration de fullerènes pour des flammes acétylène/oxygène et benzène/oxygène en fonction de la distance brûleur/analyseur, mesurés par spectrométrie de masse à temps de vol.

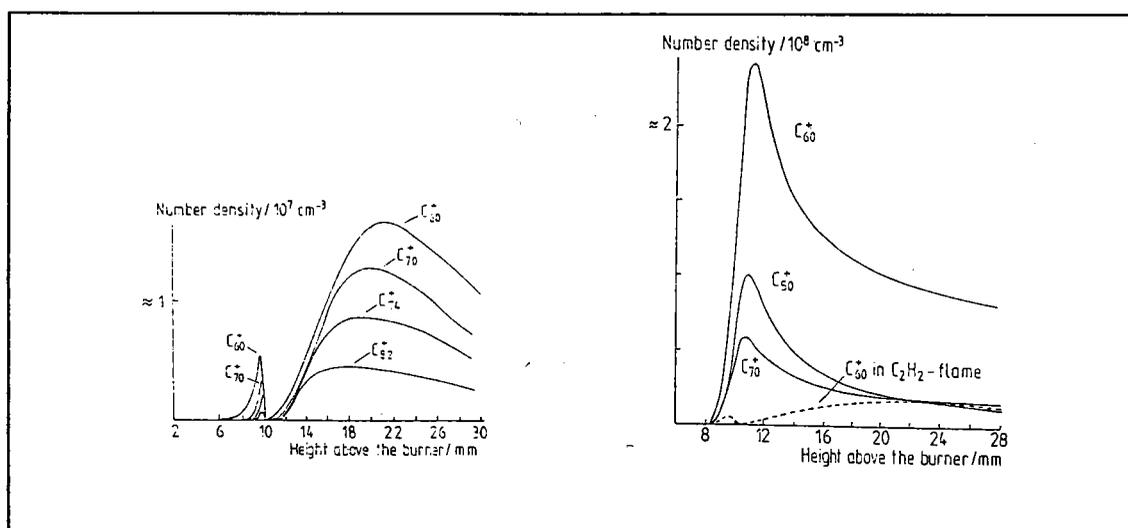


Figure I-8 : (a) Profils de concentration de certains fullerènes dans une flamme acétylène/oxygène. Conditions : C/O=1.04, vitesse du gaz= 44 cm/s et pression= 2.7 kPa. (Baum et al., 1992). (b) Profils de concentration de certains fullerènes dans des flammes benzène/oxygène (Conditions : C/O=0.86, vitesse du gaz= 42 cm/s) et acétylène/oxygène (Conditions : C/O=1,04, vitesse du gaz= 44 cm/s) (Baum et al., 1992).

Si l'on se fonde sur l'observation de l'ion C₆₀⁺, représentatif des fullerènes, une première zone de formation correspond à la région où se produisent les oxydations, à une température évaluée à 1500 K (Gerhardt, 1988). Tout l'oxygène moléculaire est consommé à environ 11 mm du brûleur. Au-delà, la formation de suies se produit, donnant lieu à une production massive de fullerènes. La formation maximale de fullerènes se fait à une distance d'environ 20 mm du brûleur. Du reste, des fullerènes de haute masse (jusqu'à 600 atomes de carbone) sont encore détectables à 60 mm.

II.1.b Rapport atomique carbone/oxygène :

La Figure I-9 montre l'influence du taux C/O sur la production de fullerènes par des flammes acétylène/oxygène d'une part et benzène/oxygène d'autre part (Baum et col., 1992).

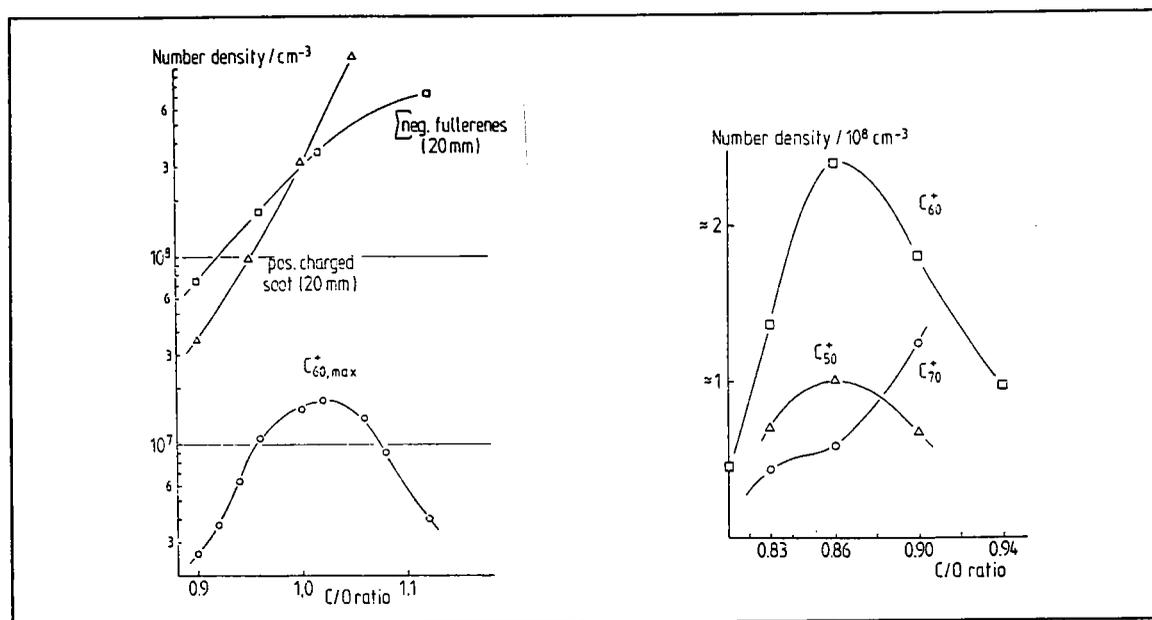


Figure I-9 : (a) Relation entre la production dans des flammes d'acétylène de C_{60}^+ , d'ions négatifs de fullerènes et de particules de suies chargées positivement et le taux C/O. (Baum, 1992) (b) Production des ions positifs des fullerènes C_{50} , C_{60} et C_{70} dans des flammes de benzène en fonction du taux C/O. (Baum, 1992).

Dans le cas des flammes acétylène/oxygène, l'ion C_{60}^+ présente un maximum pour C/O compris entre 1,0 et 1,1, et sa concentration diminue pour des rapports supérieurs (Wegert et col.). Il est possible que la diminution de C_{60}^+ soit liée à une diminution de la température partielle dans les gaz de combustion, induite par la concentration de suies dans cette zone.

Dans les flammes de benzène, on observe un comportement similaire du profil de densité des ions C_{60}^+ , avec un maximum pour C/O=0,86 (Baum et col., 1992). Ce maximum se retrouve pour l'espèce C_{50} présente en relative abondance dans les suies du benzène. Les propriétés de l'ion C_{70}^+ sont par contre sensiblement différentes avec une augmentation constante de sa densité en nombre.

II.1.c Température de la flamme :

La température de la flamme peut être réglée par modification du débit de gaz. La Figure I-10 montre la corrélation entre la formation des fullerènes et la température de la flamme dans le

cas des suies d'acétylène (Gerhardt (b) et col., 1990). Les densités maximales en ions sont obtenues pour des températures proches de 1150 K.

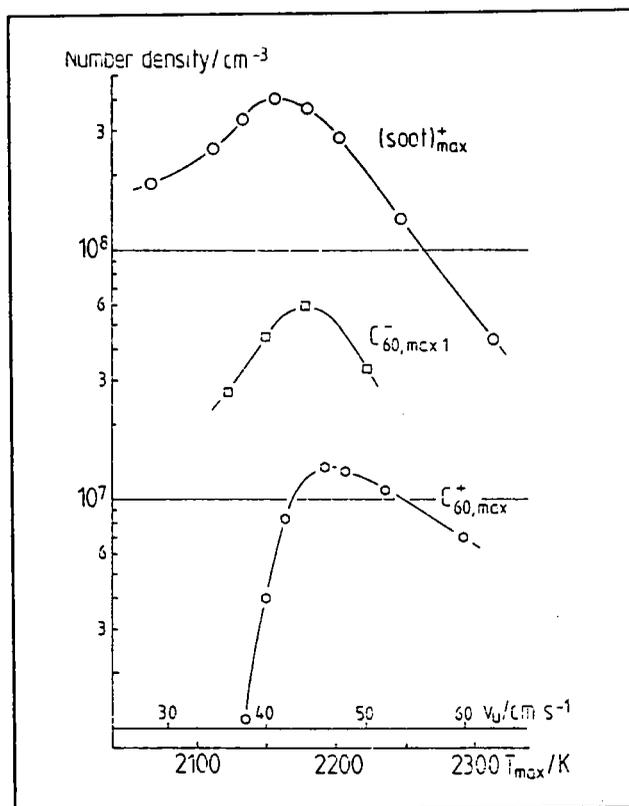


Figure I-10 : Relation entre l'abondance d'ions C_{60}^+ et C_{60}^- en fonction de la température de la flamme. (Baum, 1992)

II.2 Résultats :

Dans les suies de la combustion du benzène, il a été montré que les ions détectables sont essentiellement des fullerènes, et que 20% seulement seraient des ions polyynes (Löffler (a), 1990). Par ailleurs et contrairement aux flammes d'acétylène, on ne trouve pas de particules de suies chargées dans les suies de benzène (Homann et col., 1983 et Bonne et col., 1965). De plus, les concentrations en C_{50} sont élevées dans les suies de benzène (Figure I-8).

L'optimisation de la combustion a conduit aux conditions regroupées dans le Tableau I-4 (Gerhardt et col., 1987).

	Distance par rapport au brûleur (mm)	Rapport atomique C/O	Température (K)
Acétylène	22	1.02	1150
Benzène	11	0.86	idem ?

Tableau I-4 : Valeurs optimales des paramètres de la combustion de l'acétylène et du benzène.

Pour les flammes de benzène, le plus grand taux de conversion carbone-suies obtenu est 12% (masse), le meilleur rendement en fullerènes est toutefois obtenu pour une conversion carbone-suies de 2 à 3%. Le meilleur rendement en fullerènes C₆₀ et C₇₀ par rapport aux suies est 9,20%, pour des conditions de pression, de rapport atomique C/O et de pourcentage en Argon de 50 mbar, 0,959 et 25 % respectivement. Le meilleur rendement en fullerènes par rapport au carbone introduit est 0,25% pour 30 mbar d'Argon, un rapport atomique C/O de 0,996 et 10% d'Argon.

Baum et al, 1992 montrent que les suies de combustion d'hydrocarbures conduisent à la formation de C₅₀ dans des proportions exceptionnelles, puisque le maximum de concentration de C₅₀ est proche du tiers du maximum de concentration de C₆₀ dans les flammes de benzène (Figure I-8). Toutefois, ces auteurs ayant pour objectif une production avec le plus haut rendement possible de C₆₀, ils ne tiennent pas compte dans leur discussion de la propriété remarquable de cette méthode de synthèse des fullerènes : **la possibilité de moduler les rapports C₆₀/C₇₀ notamment en jouant sur les différents paramètres de la combustion cités précédemment.**

III. PREPARATION DES FULLERENES PAR IRRADIATION LASER :

La première synthèse de fullerènes par voie laser a été publiée en 1985 par Kroto et Smalley (Kroto et col., 1985). La médiatisation de cette découverte a quelque peu effacé les recherches concernant l'ablation laser des matériaux, carbonés entre autres, qui avaient été entreprises auparavant.

En effet, on peut trouver une étude intéressante de la synthèse des clusters carbonés par ablation laser dans la publication de Rohlfig et col., 1984. Les scientifiques du centre de recherche EXXON, dans le cadre de recherches sur les mécanismes de formation des clusters de carbone (Dietz et col., 1981; Powers et al, 1982; Michalopoulos et al, 1982; Rohlfig et al, 1983 et Hopkins et al, 1983) qui jouent un rôle en catalyse, en combustion et dans la chimie interstellaire, ont mis en évidence une double distribution de clusters de carbone (Figure I-11).

Ces expériences permettaient de produire des clusters par irradiation laser d'un barreau de graphite, entraînés ensuite par un courant d'hélium sous pression, puis analysés par spectrométrie de masse à temps de vol et ionisation laser.

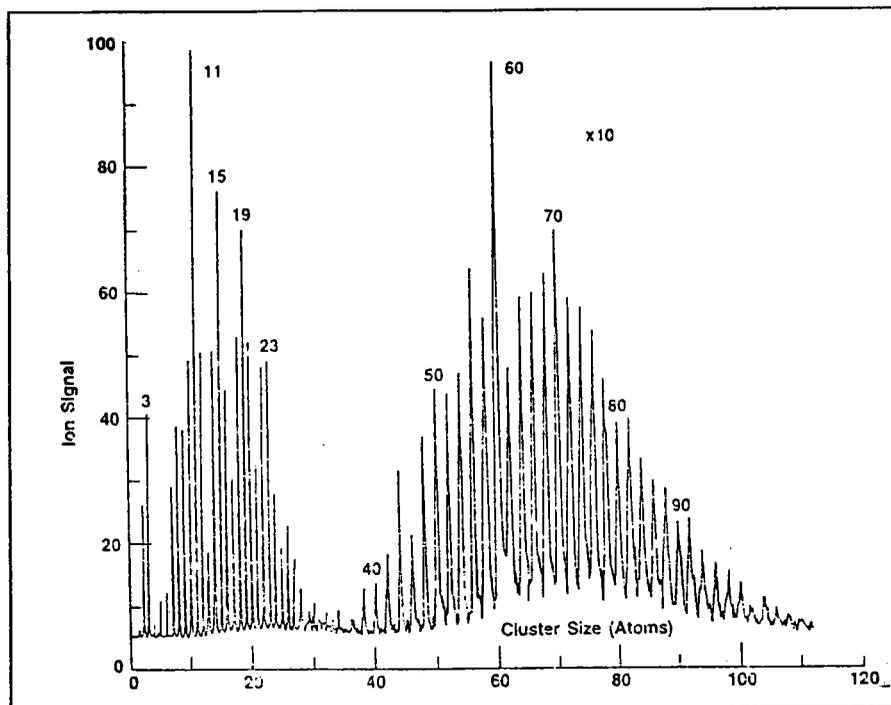


Figure I-11 : Spectre de masse d'agrégats de carbone obtenus par irradiation d'une cible de graphite par un laser Nd-YAG à 532 nm et 40 mJ, suivie par la post-ionisation des espèces neutres formées par un laser excimère ArF (193 nm). (Rohlfing, 1984).

Notons que la méthode décrite n'est pas une méthode de préparation macroscopique, puisque les fullerènes sont produits et détectés dans le spectromètre.

III.1. Les conditions de synthèse :

La cible de graphite est vaporisée par un laser (Nd-YAG, 532 ou 1064 nm par exemple) (Rohlfing et col., 1984 et Kroto et col., 1985). Les domaines d'énergies employés sont typiquement de 5 à 40 mJ sur l'échantillon. Le plasma produit par le laser sur la surface de graphite est balayé par le jet d'hélium pendant 300 à 400 μ sec ; le plasma est alors dirigé vers une tuyère dont l'influence est encore controversée (Dietz et col., 1982; O'Keefe et col., 1986 et Rohlfing et col., 1984). Kroto et col. ont trouvé le moyen de favoriser la synthèse spécifique de C_{60} en optimisant le moment de la pulsation du laser d'ablation avec le lâcher du jet d'hélium. De plus, Kroto et Smalley ont ajouté à leur système expérimental une buse de détente qui permet d'accroître le taux de C_{60} (Kroto et col., 1985). Enfin deux lasers d'ionisation permettent de produire des ions à partir des molécules neutres produites lors de l'ablation.

Une distribution bimodale de clusters résulte de ces opérations. L'évolution relative des intensités de pics de chacune de ces distributions en fonction de l'énergie du faisceau laser a conduit Rohlifing et col. à attribuer la formation de ces deux groupes d'agrégats selon des mécanismes différents. Ces deux distributions se différencient par des agrégats C_n pairs et impairs dans la gamme $n= 1$ à 30 atomes de carbone et par des agrégats C_{2n} exclusivement pairs dans la gamme $n= 40$ à 100 atomes de carbone. Rohlifing et col. ont tenté d'expliquer la parité en nombre de carbones des clusters de la seconde distribution par l'existence d'unités de type $-C \equiv C-$ qui seraient la base d'une nouvelle forme de carbone : les carbynes (ou "polyynes") (El Goresy et al, 1968; Sladov et al, 1968 et 1969; Kasatochin et al, 1967). A posteriori, nous constatons que Rohlifing n'était pas sur la bonne voie, mais l'existence de ces deux distributions n'est pas encore expliquée.

Meijer et col. ont publié en 1990 leurs expériences de déposition de suies de fullerènes sur un substrat et leur analyse différée par spectrométrie de masse (Meijer et col., 1990). Une cible de graphite est irradiée par un laser Nd-YAG doublé ($\lambda=532$ nm) d'énergie 200 mJ. Le réacteur est mis sous vide puis rempli d'hélium jusqu'à une pression partielle de 500 mbar. Ce gaz est responsable du confinement du plasma qui, restreint à un volume défini par la pression d'hélium, voit la densité des espèces qui le composent augmenter, ainsi que le taux de collision. Il en résulte l'édification de clusters de plus grosse taille. L'expansion du plasma conduit à la formation d'un dépôt sur un substrat placé à 10 mm de la cible. Ce dépôt peut être analysé ultérieurement. Meijer et col. l'ont analysé par spectrométrie de masse. Le spectre donné en (Figure I-12) montre la présence très majoritaire de C_{60} et C_{70} , accompagnés de fullerènes supérieurs. Les pics détectés dans la zone de masse comprise entre 150 et 400 sont sans doute soit des HAPs, soit des pics de dégradation des fullerènes analysés.

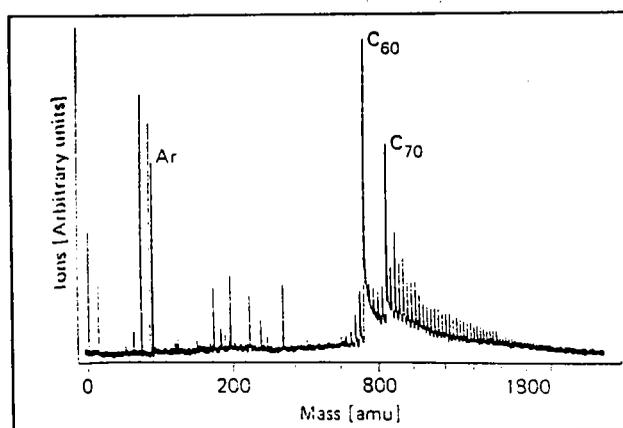


Figure I-12 : Analyse par spectrométrie de masse à temps de vol d'un dépôt obtenu par ablation laser du graphite dans une enceinte. (Meijer, 1990).

Des expériences de production de clusters et de détection directe par spectrométrie de masse et ionisation laser (Fuerstenau (a) et (b) et col., 1981) ont donné des résultats proches,

montrant que les ions détectés proviennent de l'ionisation des entités C_n et non de leur fabrication lors de l'analyse.

III.2 Les paramètres de la synthèse laser :

Un plasma très localisé se produit lors de l'interaction entre le laser et le substrat carboné, donnant lieu à la formation d'ions, de radicaux, d'espèces neutres et d'électrons, dont la proportion relative dépend des conditions de **température** et de **densité du plasma**. Par ailleurs, la taille des clusters produits peut être modulée en faisant varier la **durée d'expansion du plasma** (soit le délai entre la pulsation laser et l'extraction des ions par un courant d'Hélium ou par une lentille électrostatique, ou leur analyse).

L'influence de la **durée d'expansion du plasma** sur la formation des clusters a été étudiée par Dance et col., 1991 sur des cibles de mésophase (un matériau carboné à l'état de cristal liquide formé par chauffage d'un brai de houille entre 350 et 500 °C, conduisant à un arrangement des aromatiques polycycliques du système). L'analyse des ions par spectrométrie de masse à résonance cyclotronique montre que l'augmentation du délai entre la pulsation laser et l'analyse favorise le temps de réaction ions/molécules et donc la formation de molécules de haute masse, ce jusqu'à un délai de 0,005 sec. Au-delà, on observe l'atténuation des clusters de haute masse, et au délai de 10 sec, le spectre redevient identique à celui obtenu avec un délai nul, par neutralisation des ions dans la cellule du spectromètre. Bien évidemment, C₆₀ et C₇₀ sont toujours dominants.

L'influence **de la nature du gaz dans la cellule** a été également étudiée : schématiquement, plus les molécules du gaz sont grosses, plus la formation des "gros" clusters est favorisée, du fait d'un confinement supérieur du plasma qui augmente le taux de collisions ions/molécules.

III.3 Les matériaux de départ :

Le graphite est le plus employé dans les expériences d'ablation laser (Zhang et col., 1986 et Heath et col., 1985). Toutefois, Greenwood et col. ont étudié la formation d'agrégats à partir de matériaux carbonés d'origines diverses, notamment des charbons australiens. Ces chercheurs montrent que l'abondance des ions C₆₀⁺ et C₇₀⁺ produits lors de l'ablation est liée à la structure et au degré d'organisation des charbons (ce que l'on appelle le rang d'un charbon).

Ce principe a été vérifié par des expériences d'ablation de charbons choisis pour leurs degrés d'organisation variables. Le résultat est que la formation de C₆₀ est logiquement fonction à la fois de l'irradiance portée sur l'échantillon et du rang du matériau irradié : plus le rang du

charbon est élevé, moins la formation des fullerènes est favorisée (Figure I-13). De fait, l'ablation du graphite conduit à une synthèse quasiment sélective de C_{60} et C_{70} , les composés majoritaires de la distribution, tandis que l'ablation de charbons dits "gras" conduit dans les mêmes conditions d'ablation à une distribution de fullerènes de haute masse.

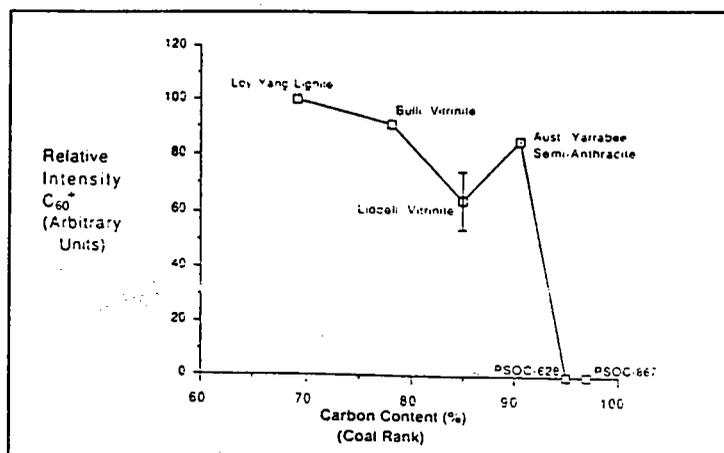


Figure I-13 : Intensité des ions C_{60}^+ en fonction du rang du matériau carboné irradié. (Greenwood, 1992).

Ce principe sera vérifié au cours des expériences que nous avons menées sur des charbons français, les résultats sont donnés dans le chapitre II.

III.4 Quantités produites par ablation laser :

Seule la méthode de Meijer et col., 1990 permet de récupérer quelques dizaines de milligrammes de suies contenant des fullerènes. Les autres méthodes ne conduisent qu'à l'étude des fullerènes et de leur formation. La méthode laser n'est donc pas propice à la production en masse des fullerènes.

Conclusions :

Nous avons présenté les trois principales techniques de synthèse des fullerènes. Chacune d'elles présente des avantages et des inconvénients. Nous ne pouvons donc conseiller telle ou telle méthode à la personne intéressée par la fabrication de fullerènes.

En ce qui nous concerne, nous avons choisi en 1991 d'adapter la technique de Meijer et col. pour la mise au point des conditions expérimentales et l'étude de l'ablation laser de matériaux carbonés d'origines diverses.

Par la suite, nous avons fait des essais de combustion de mélanges toluène/polystyrène dans des conditions de défaut d'oxygène. Les résultats de productions de fullerènes dans ces conditions, certes rudimentaires, valident notre hypothèse de fabrication et de présence de fullerènes lorsque des produits aromatiques sont exposés à des fortes températures en défaut d'oxygène.

Nous montrerons également que certaines industries de la carbochimie présentent des conditions favorables pour la production des fullerènes.

IV. MECANISMES DE FORMATION DES FULLERENES :

Les mécanismes de formation des fullerènes ne sont pas encore connus. Toutefois, deux types de mécanismes sont proposés actuellement :

- formation par addition de motifs en C_2 ;
- formation par assemblage de molécules aromatiques.

Nous allons discuter ces différents aspects en tâchant de faire la synthèse des mécanismes proposés. Il faut noter que des conditions de synthèse très différentes (laser, flammes et arc) et peu comparables ne simplifient pas l'analyse des travaux publiés.

IV.1. Formation des fullerènes dans le plasma laser :

Curl et Smalley proposent en 1988 une hypothèse sur le mécanisme de formation des fullerènes (Curl et col., 1988).

La formation de petits agrégats est expliquée dans les travaux de Rohlfiing et Cox (Rohlfiing et col., 1984 et Cox et col., 1988) : des petits agrégats très réactifs dans la gamme de taille de C_1 à C_{20} sont formés dans le plasma laser. Ces agrégats sont supposés être linéaires ou monocycliques. Ils interagissent entre eux ou avec des pavés aromatiques déjà formés par l'intermédiaire des liaisons pendantes (Figure I-14) pour donner de plus gros agrégats à base de cycles hexagonaux. Si ces liaisons pendantes contribuent par leur réactivité à la croissance du pavé aromatique, elles lui confèrent également une instabilité qui ne peut être résorbée que par inclusion de cycles pentagonaux, qui apportent stabilité et courbure (Zhang et col., 1986 et Kroto et col., 1988).

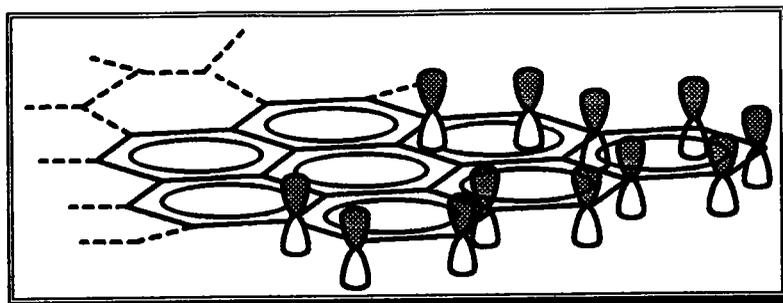


Figure I-14 : Représentation des liaisons pendantes ou "Dangling bonds" sur les bords des plans graphitiques.

Les incorporations successives de pentagones conduisent à la courbure du plan graphitique sur lui-même et peut conduire dans des situations favorables à la formation de fullerènes. Ce cas représente la stabilisation de toutes les liaisons pendantes pour mener à une structure stabilisée : les fullerènes. Néanmoins dans la plupart des cas, Curl et col. avancent que ce processus de croissance est trop rapide pour suivre l'état d'énergie minimale, et la fermeture avorte. Des structures en forme de copeaux sont alors obtenues, pouvant avoir un rôle clé dans les voies de formation de particules telles les tubules, de structures "oignon-like" ou de suies à partir de vapeurs de carbone (Curl et col., 1992 et 1993 et Ijima et col., 1987).

IV.2. Formation des fullerènes à partir d'hydrocarbures aromatiques :

Bien que les HAP puissent être considérés comme des précurseurs des fullerènes, le mécanisme d'édification de ces derniers est supposé être foncièrement différent de celui des HAP (Frenklach (a) et col. et Frenklach (b), 1986). D'après Baum et col., 1992, la formation d'agrégats carbonés par additions multiples et successives de maillons C_2H_2 pour former des structures aromatiques courbes avec un nombre croissant de cycles à 5 carbones et un taux H/C décroissant jusqu'à l'obtention de fullerènes est improbable.

IV.2.a. Mécanisme ZIPPER :

Baum et col., 1992 proposent un processus de formation de C_{60} , applicable également aux autres fullerènes, qui consiste en une réaction bimoléculaire entre deux HAP plans ou légèrement courbés. Durant la fermeture de la cage, des atomes de carbone sous la forme de petits hydrocarbures peuvent être éjectés via une décomposition thermique et/ou oxydative.

La réaction chimique de connexion de ces deux HAP, au cours de laquelle des cycles à 6 carbones et des cycles à 5 carbones se forment spontanément par élimination d'hydrogène par de rapides séries de réactions unimoléculaires, peut être envisagée comme une réaction

radicalaire en chaîne, selon un mécanisme nommé "ZIPPER mechanism". (Figure I-15). Un réarrangement des cycles peut alors s'opérer pour aboutir à la structure la plus stable énergétiquement (Gerhardt et col (a et b), 1990 et Scott et col., 1987).

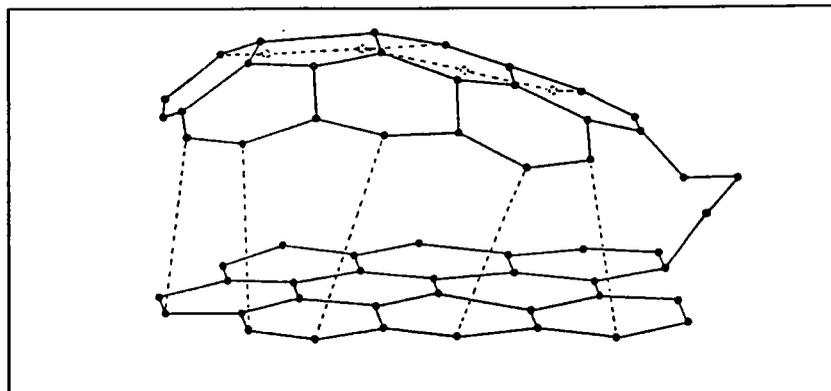


Figure I-15 : Représentation du "ZIPPER mechanism" proposé pour la formation de fullerènes à partir d'HAP. Les atomes d'hydrogène sont éliminés via des réaction d'élimination 1,4. (Baum, 1992).

IV.2.b. Mécanisme RIBBON :

Un autre mécanisme a également été proposé au cours duquel certains des HAP entrant en réaction sont des sortes de rubans aromatiques incluant des pentagones. Certaines de ces molécules peuvent être également des sous-unités d'acénaphthylène et de benzo(ghi)fluoranthène (Figure I-16) (Baum et col., 1991).

L'arrangement d'une telle structure permet d'éviter la forte tension de cycle rencontrée dans le mécanisme ZIPPER dans le cadre des condensations multiples à la périphérie des deux pavés aromatiques. Le "ruban aromatique" peut se refermer pour former l'ébauche d'une sphère dont les deux pôles resteraient ouverts. Deux cycles benzéniques peuvent fermer la sphère selon le mécanisme ZIPPER.

Toutefois, Baum et col. font remarquer que la péri-condensation est un processus préférentiel à haute température et que des rubans aromatiques type $C_{48}H_{18}$ n'ont pu être repérés dans les flammes.

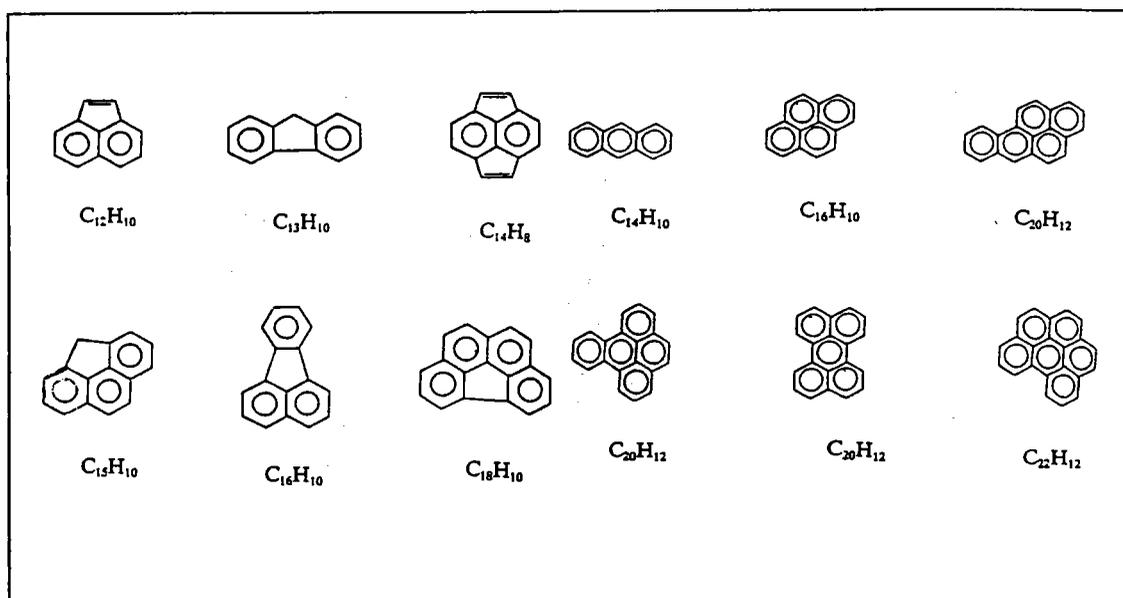


Figure I-16 : HAP pouvant participer à la formation des fullerènes. (Pope, 1993).

IV.2.c. Mécanisme CHIMIQUE :

Pope, Marr et Howard (Pope et col., 1993) ont étudié en détail la formation de C_{60} dans les flammes en reprenant la thèse d'addition de C_2H_2 , d'élimination d'hydrogène et de cyclisation. Pope et col. prennent le risque de proposer des mécanismes chimiques de formation des fullerènes, contrairement aux auteurs précédemment cités (Kroto et col., 1991, Haufler et col., 1991 et Curl et col., 1993) qui avaient eu la prudence (certainement justifiée) de n'avancer que des principes généraux de formation de ces clusters.

Pope et col. tentent d'adapter aux fullerènes les mécanismes attribués à la formation des HAP avec comme intervenant à la fois des motifs C_2H_2 et des HAP (Frenklach et col., 1987, Bauer et col., 1988 et Harris et col., 1988). Le nombre de pentagones dans les fullerènes doit être égal à 12. Ces pentagones sont apportés au système par des HAP. Mais bien que les mécanismes de formation d'HAP comportant des structures cycliques pentagonales (principalement périphériques) soient connus (Prado et col., 1976, Bittner et col., 1981, Bockhorn et col., 1983 et Homann et col., 1984), il n'en reste pas moins que leur proportion, dans les flammes par exemple, est faible (Lam et col., 1991). La localisation finale des différents cycles hexagonaux et pentagonaux se fait par réarrangements favorisant l'énergie globale de la molécule.

Ce mécanisme de formation des fullerènes fait donc appel aux principes chimiques de construction des HAP et à leur adaptation pour aboutir aux fullerènes.

Pope et col. proposent deux voies possibles pour la formation des fullerènes :

- une voie directe avec apport des carbones par ajouts de molécules C_2H_2 à la molécule en formation, les intermédiaires de croissance sont des aromatiques de symétrie C_{5v} ;
- Une voie par "coagulation", qui rejoint l'hypothèse du "ZIPPER mechanism".

Les réactions chimiques envisagées sont :

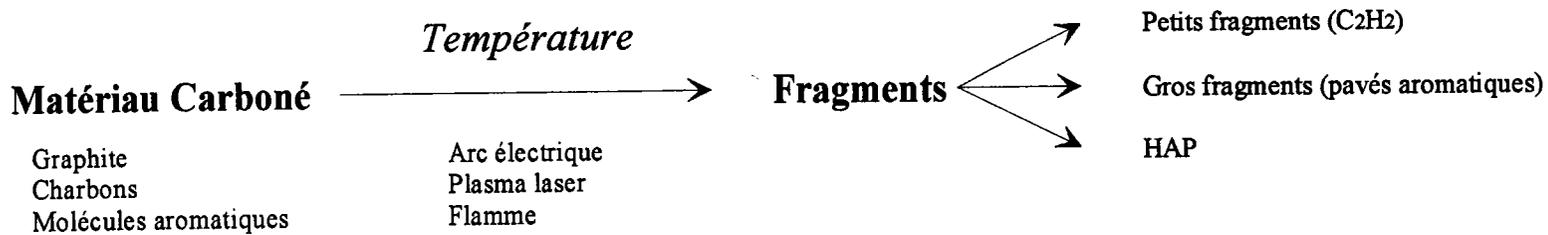
1. des éliminations d'hydrogène pour former des radicaux aryles ;
2. des additions de motifs C_2H_2 pour former des adduits vinyliques ;
3. des cyclisations d'adduits à 5 ou 6 composantes pour former des cycles à 5 ou 6 carbones, accompagnées de l'élimination d'hydrogène ;
4. des coagulations (jonction d'un radical aryle et d'un HAP, ou d'un autre radical aryle) ;
5. des déshydrogénations et des fermetures de cycle ;
6. des réarrangements intramoléculaires.

Conclusions :

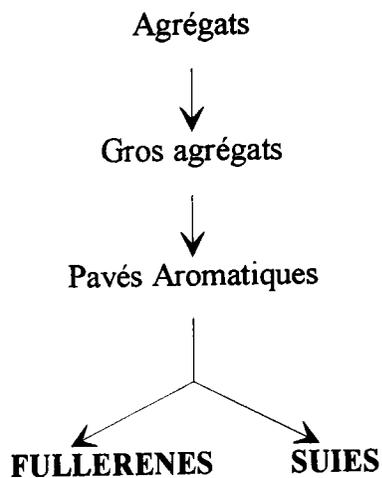
Il semble logique de considérer que le mécanisme initial de la formation des fullerènes est la formation d'agrégats C_n ou C_nH_m servant de point de départ à une croissance qui peut se dérouler selon les mécanismes rassemblés dans le Tableau I-5 : croissance par enroulement (mécanisme LASER) ou par réarrangements et agrégation (mécanismes ZIPPER, RIBBON ou CHIMIQUE).

Tableau I-5 :

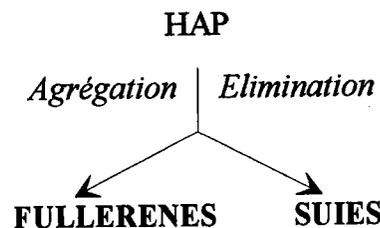
MECANISMES PROPOSES POUR LA FORMATION DES FULLERENES



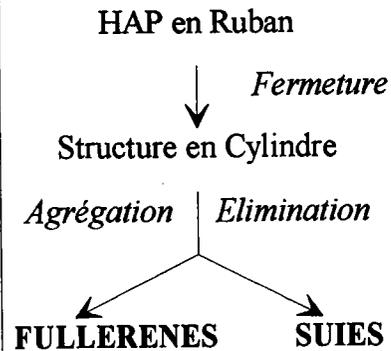
Mécanisme LASER



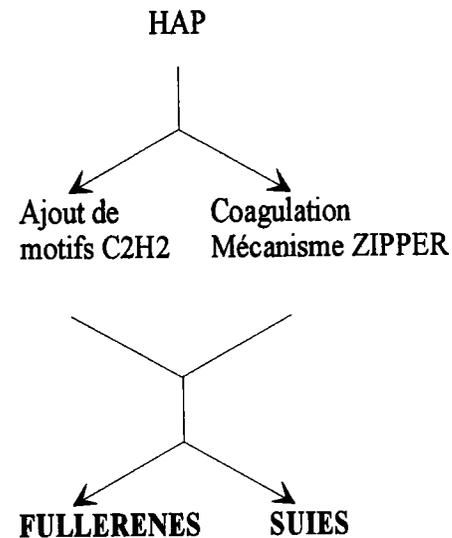
Mécanisme ZIPPER



Mécanisme RIBBON



Mécanisme CHIMIQUE



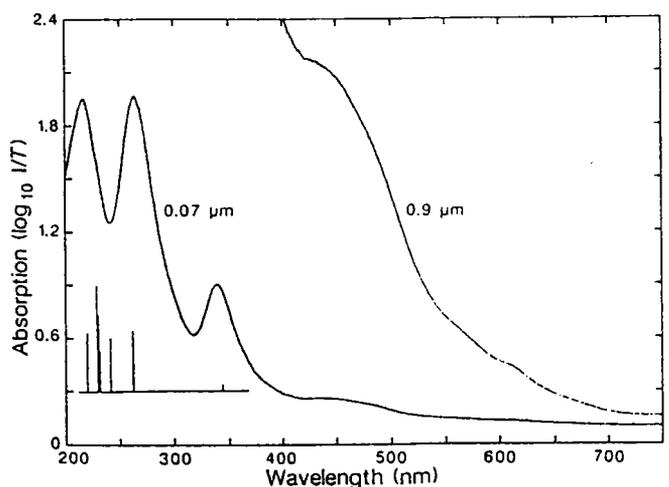


Figure I-17 : Spectres UV de dépôts de C_{60} sur un substrat de quartz. (Krätschmer, 1990)

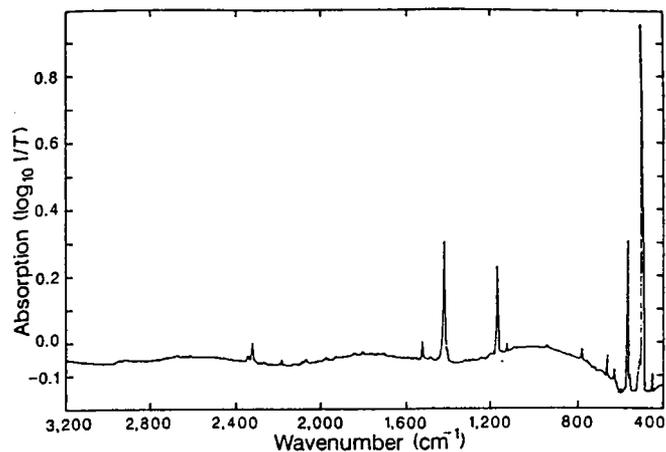


Figure I-18 : Spectre IR d'un dépôt de C_{60} sur un substrat de silicone. (Krätschmer, 1990)

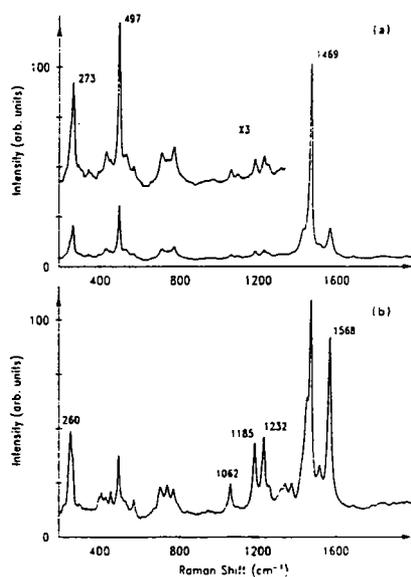


Figure I-19 : Spectre Raman d'un mélange C_{60}/C_{70} . (a) $C_{60}/C_{70}=12$ (b) $C_{60}/C_{70}=2$. (Zahab, 1992)

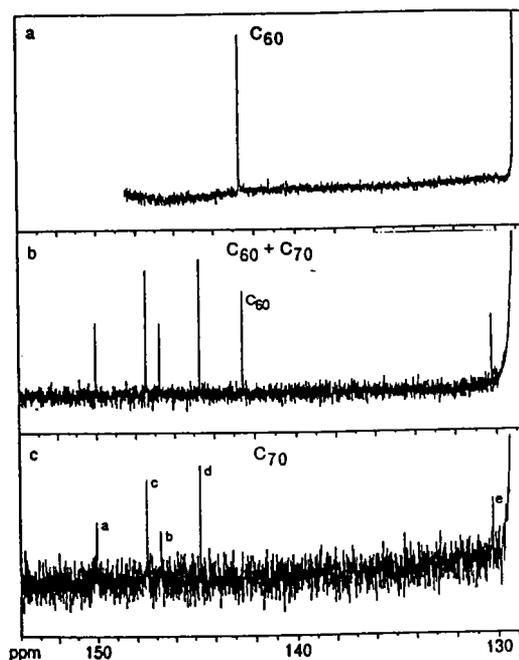
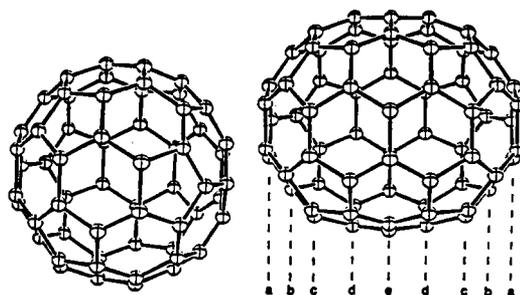


Figure I-21 : Spectres RMN ^{13}C de C_{60} , du mélange C_{60}/C_{70} et de C_{70} . Les pics annotés a, b, c, d et e correspondent aux plans mentionnés en médaillon : dans le cas de C_{60} , tous les atomes de carbone sont identiques. Dans le cas de C_{70} , les atomes de carbone se répartissent en cinq plans (Kroto, 1991)

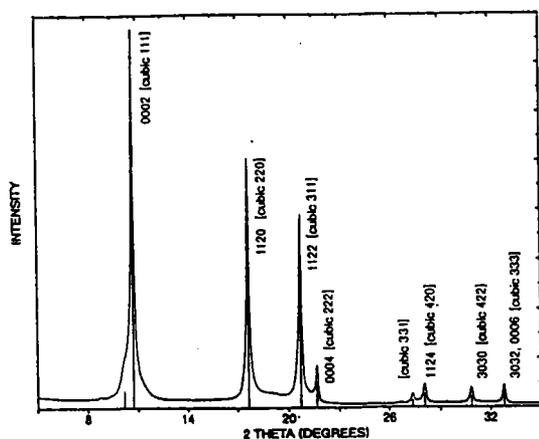


Figure I-20 : Spectre de diffraction RX de C_{60} pur. (Kroto, 1991)

C. METHODES D'ANALYSE DES FULLERENES :

La caractérisation des fullerènes est indispensable tant pour évaluer une méthode de production que pour étudier leur réactivité.

En général, les fullerènes contenus dans les suies ou dans les extraits sont dans des mélanges complexes contenant notamment des HAP, dont la présence complique singulièrement la plupart des méthodes d'analyse. Il semble à l'heure actuelle que la spectrométrie de masse soit une des méthodes les plus adaptées à l'analyse des fullerènes.

Nous passons toutefois en revue la palette de méthodes analytiques disponibles (Zahab, 1992), pour but essentiellement de donner à l'utilisateur une idée générale sur les techniques d'analyse des fullerènes.

I. SPECTROSCOPIES VISIBLE, UV, IR ET RAMAN :

Spectroscopies Visible et UV : Les calculs laissent attendre trois transitions électroniques permises entre l'HOMO (d'espèce h_u) et la LUMO (d'espèce t_{1u}) aux longueurs d'ondes suivantes (Lazlo et col., 1987) : 190 nm (6,52 eV), 260 nm (4,75 eV) et 293 nm (4,23 eV).

Les valeurs expérimentales obtenues sont 216, 264 et 339 nm (Krätschmer (a) et col., 1990; Krätschmer (b) et col., 1990, Hare et col., 1991, Ajie et col., 1990 et Haward et col., 1991).

Des bandes larges sont également détectées à 460, 500 et 625 nm correspondantes aux transitions électroniques interdites (Figure I-17).

Spectroscopie Infrarouge : La symétrie icosaédrique de C_{60} conduit à 4 raies (une molécule constituée de 60 atomes donne normalement $3N-6$ soit 174 modes de vibration) mesurées expérimentalement (Krätschmer(a) et (b), 1990 et Cox et col., 1991): 527, 576, 1181 et 1429 cm^{-1} . Les calculs coïncident avec ces valeurs (Haddon et col., 1986, Staton et col., 1988; Johnson et col., 1990 et Coulombeau et col., 1987) (Figure I-18).

Spectroscopie Raman : 10 modes de vibrations sont observés, alors que 47 sont permis en Raman (Weeks et col., 1989, Cappelletti et col., 1991, Bethune (a) et (b) et col., 1990 et Bethune et col., 1991) (Figure I-19).

II. DIFFRACTION DES RAYONS X :

Les premières études cristallographiques de C_{60} avançaient la possibilité de l'existence de deux structures : l'une hexagonale compacte (hcp) (Krätschmer (b) et col., 1990 et Saito et col., 1992) et l'autre cubique faces centrées (cfc) (Li et col., 1991 et Li et col (a et b), 1992).

Aujourd'hui, on s'accorde à dire que la forme de C_{60} à température ambiante peut être décrite de façon satisfaisante par la structure cfc. Toutefois, la présence d'une forme hcp de C_{60} permettrait d'expliquer certaines raies parasites dans les spectres de diffraction des rayons X.

Le paramètre de la maille cubique est $a=14,17 \text{ \AA}$ (Fleming et col., 1990). Des raies interdites dans un système cfc apparaissent cependant à $T=11 \text{ K}$, révélant la présence d'un système cubique simple cs dont le paramètre de la maille est $a=14,04 \text{ \AA}$. La température de transition cs - cfc a été déterminée à 249 K (Heiney et col.(a et b), 1991 et Fischer et col., 1991 et 1992) (Figure I-20).

III. RPE :

C_{60} n'a pas de réponse en RPE. Toutefois, on peut parfois détecter des signaux attribués soit à C_{70} , soit aux impuretés paramagnétiques de C_{60} .

IV. RMN :

Le C_{60} de haute symétrie moléculaire présente un seul type de carbone. On observe donc un singulet à $143,2 \text{ ppm}$ (Ajie et col., 1990).

C_{70} de forme ovoïde, est constitué de cinq familles de carbones répartis en cinq plans parallèles, donnant lieu à un quintuplet dont les hauteurs relatives de pics semblent correspondre aux rapports entre les nombres de carbone des cinq familles : [10:20:10:20:10].

Les déplacements chimiques sont $130,9, 145,4, 147,4, 148,1$ et $150,7 \text{ ppm}$ (Figure I-21).

V. SPECTROSCOPIE DE MASSE :

La spectrométrie de masse est un outil appréciable pour l'analyse des fullerènes. Les combinaisons entre les méthodes d'ionisation (impact électronique, FAB ...) et les analyseurs (quadropôle, TOF, FT-ICR) permettent des analyses de haute résolution de mélanges de fullerènes d'une part, et de mélanges HAP-fullerènes d'autre part (Figure I-22).

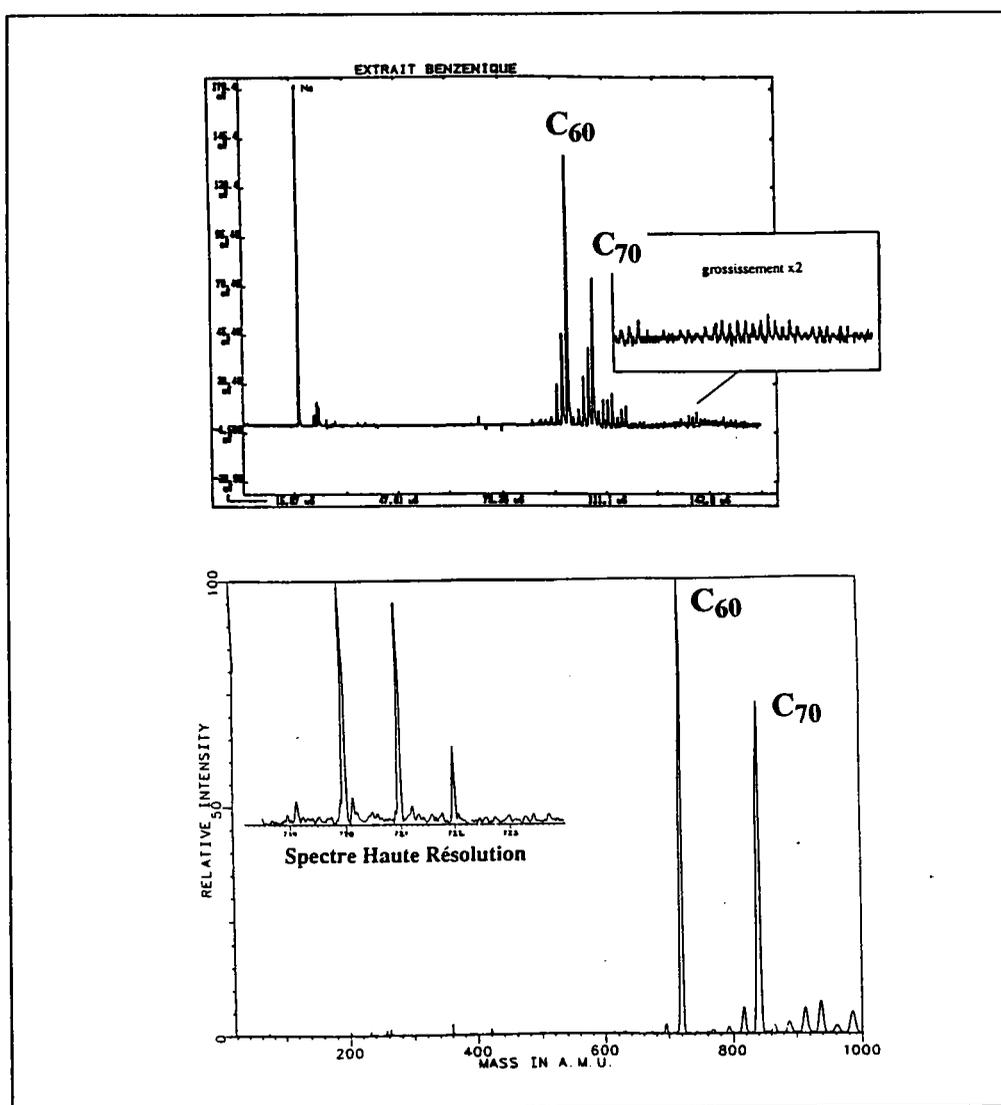


Figure I-22 : Spectres de masse LAMMA et FTMS d'un mélange C_{60}/C_{70} . Le spectre FTMS haute résolution permet d'identifier les ions $^{12}C_{60}$, $^{12}C_{59}-^{13}C$ et $^{12}C_{58}-^{13}C_2$. (Théobald, 1992)

Nous proposons une revue plus détaillée de la technique de la microsonde laser couplée à la spectrométrie de masse (Laser Microprobe Mass Spectrometry, LMMS). **C'est la technique que nous avons utilisée dans la suite de notre travail.**

VI. EVALUATION DE LA METHODE LMMS :

Les couplages spectrométrie de masse-ionisation laser ont fait leur apparition en 1963. Les lasers en tant que procédé d'ionisation peuvent intervenir sur une grande variété de matériaux à analyser, que celui-ci résulte de phénomènes de désorption, d'ablation thermique ou de processus multiphotoniques (Massot, 1990).

Dans notre cas, la microsonde laser utilisée (LAMMA 500, Leybold Heraeus) s'adapte parfaitement à la caractérisation des surfaces, et s'insèrera donc naturellement dans la suite du travail présenté dans ce mémoire : la caractérisation de dépôts formés par ablation laser.

VI.1. Définition et présentation générale :

L'interaction du faisceau laser avec la cible se traduit par la décomposition d'abord thermique puis photochimique de la cible, entraînant la formation d'un plasma composé de molécules neutres, d'ions et d'électrons. On évalue le taux particules chargées/particules neutres à environ 1.10^{-4} . Les ions détectés par le spectromètre de masse sont représentatifs de la nature chimique de la cible (Muller et col., 1992).

Nous avons adapté cette méthode à l'analyse de dépôts obtenus par ablation laser de matériaux carbonés. Les familles de composés chimiques supposées être contenues dans les échantillons sont : des fullerènes des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et des suies (structures carbonées amorphes en forme de copeaux).

Nous avons d'abord testé la méthode sur des HAP étalons, puis sur des fullerènes purs afin de juger des interactions possibles entre ces deux types de produits et la perturbation éventuelle du résultat de l'analyse.

En effet, l'utilisation de la méthode LMMS amène certains problèmes, dont :

- l'impossibilité d'attribuer une structure au composé détecté : nous ne pouvons différencier ni les isomères de fullerènes, ni des composés à structure ouverte non sphérique, qui ne sont pas des fullerènes ;
- les réactions ions/molécules font partie du processus d'interaction laser-matière et dépendent à la fois de la longueur d'onde du laser incident et de l'irradiance portée sur l'échantillon. Les réactions de recombinaison sont donc susceptibles de modifier la distribution relative des fullerènes détectés, et l'analyse des fullerènes dépend donc des autres espèces présentes dans l'échantillon.

VI.2. Conditions d'analyse :

Les paramètres du spectromètre de masse sont fixés comme suit :

- potentiel de la lentille d'extraction : ~ 840 V;
- potentiel du tube à temps de vol : ~ 3000 V;
- potentiel de réflexion : ~ 745 V;
- potentiel de la cathode : ~ 6000 V.

Les paramètres du laser d'ionisation Nd-YAG quadruplé sont :

- longueur d'onde : 266 nm ;
- temps de l'impulsion laser : 12 nsec ;
- énergie : 4 μ J.

Du reste, le temps de présence des espèces désorbées est 1 μ sec avant l'extraction vers le spectromètre de masse. L'irradiance portée sur l'échantillon est variable en fonction de la focalisation du faisceau laser sur la cible. Elle ne peut être qu'estimée.

VI.3. Analyse d'ions par LMMS :

Les spectres obtenus sur des extraits de suies présentent trois types d'ions (Figure I-23) dont les proportions relatives varient en fonction des conditions expérimentales, notamment l'irradiance :

1. des agrégats de recombinaison $C_n H_m^+$ ou C_n^- ($n < 15$, $m < 3$) de masse inférieure à 150 environ ;
2. des pics moléculaires (molécules ionisées non fragmentées), des HAP par exemple dans la plage de masse $150-400$;
3. des pics de hautes masses de formule C_n^+ que l'on peut attribuer aux fullerènes sans pouvoir affirmer que leur structure est fermée.

Pour les analyses à faible irradiance, la décomposition des espèces ionisées présentes dans le plasma est minime. Par contre, à irradiance plus élevée, l'énergie résiduelle de l'extraction des molécules de la cible puis de leur ionisation est suffisante pour les fragmenter en particules réactives qui peuvent réagir entre elles, donnant lieu à des réactions de collision et d'agrégation. Il est donc possible de détecter des molécules de haute masse attribuables aux fullerènes, qui se sont donc formées dans le spectromètre de masse au cours de l'analyse (Millon et col., 1993).

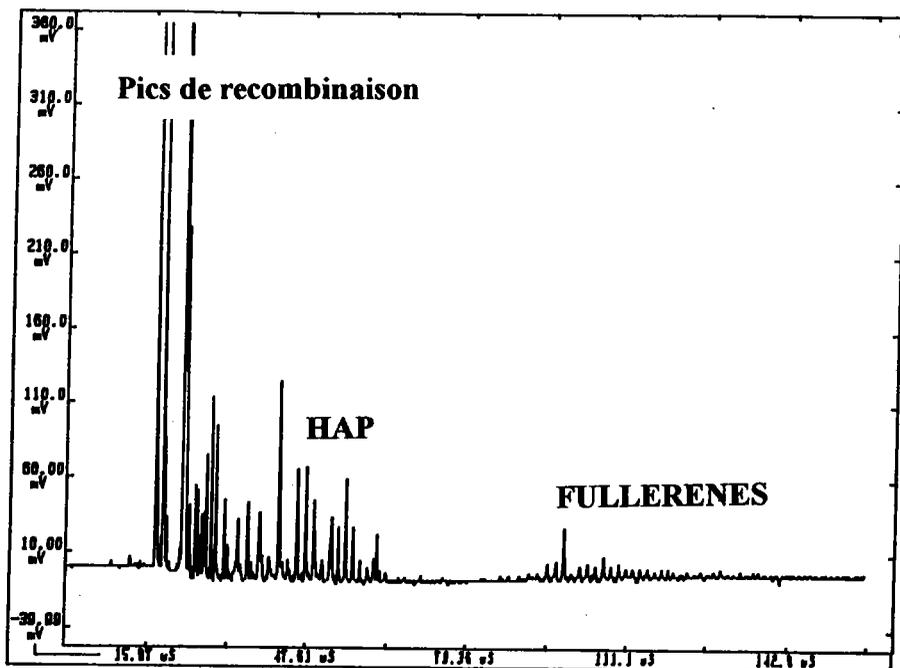


Figure I-23 : Spectre d'ions positifs type obtenu lors de l'analyse par LAMMA d'un matériau carboné contenant des HAP et des fullerènes. (Théobald, 1993).

VI.3.a. Analyse d'ions positifs et discussion :

Conditions de faible irradiance :

L'analyse du graphite et de différents HAP dans des conditions de désorption ($\sim 10^6$ W/cm²) permet la détection soit d'aucun pic (graphite) car l'énergie portée sur l'échantillon ne permet pas la fracture du réseau graphitique, soit de pics moléculaires pour les HAP, avec éventuellement la formation de dimères et de trimères Figure I-24.

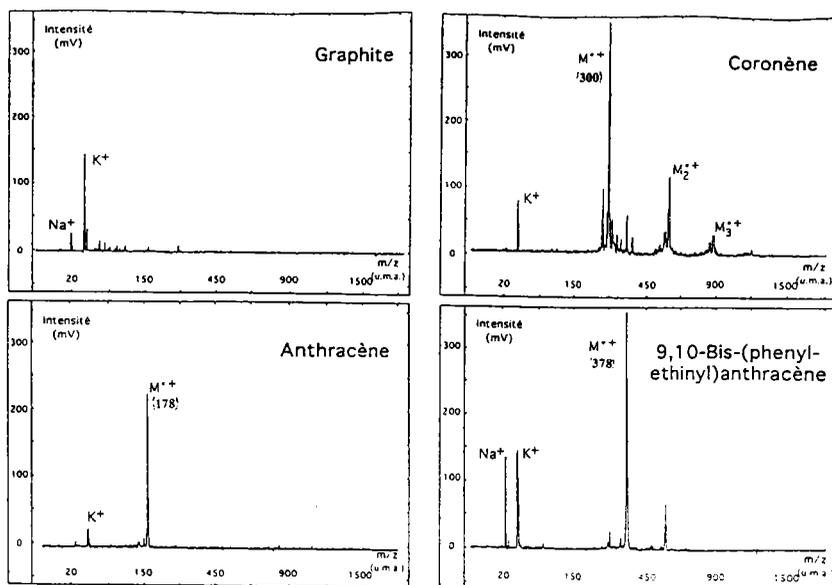


Figure I-24 : Spectres LAMMA en ions positifs de matériaux carbonés et aromatiques. (Irradiance = 10^6 W/cm²) (Millon, 1993).

Conditions de forte irradiance :

A irradiance plus élevée (10^{+8} W/cm²), Figure I-25, en plus des pics moléculaires des HAP, nous pouvons observer des pics de recombinaison de basse masse et de haute masse. La présence de pics de recombinaison de basse masse de type $C_nH_m^+$ peut être expliquée par le phénomène de "thermal spike" (Hercules et col., 1982), ou "pointe thermique" qui se traduit par deux distributions d'énergie au point d'impact sur la cible : une zone centrale de forte énergie et une zone périphérique de plus faible énergie favorisant la désorption de molécules neutres susceptibles de réagir avec les particules réactives produites dans la zone centrale. Il en résulte l'apparition de distributions d'agrégats de moyenne et de haute masse dont les dernières peuvent être prises pour des fullerènes, tandis qu'il s'agit sans doute d'espèces formées in-situ.

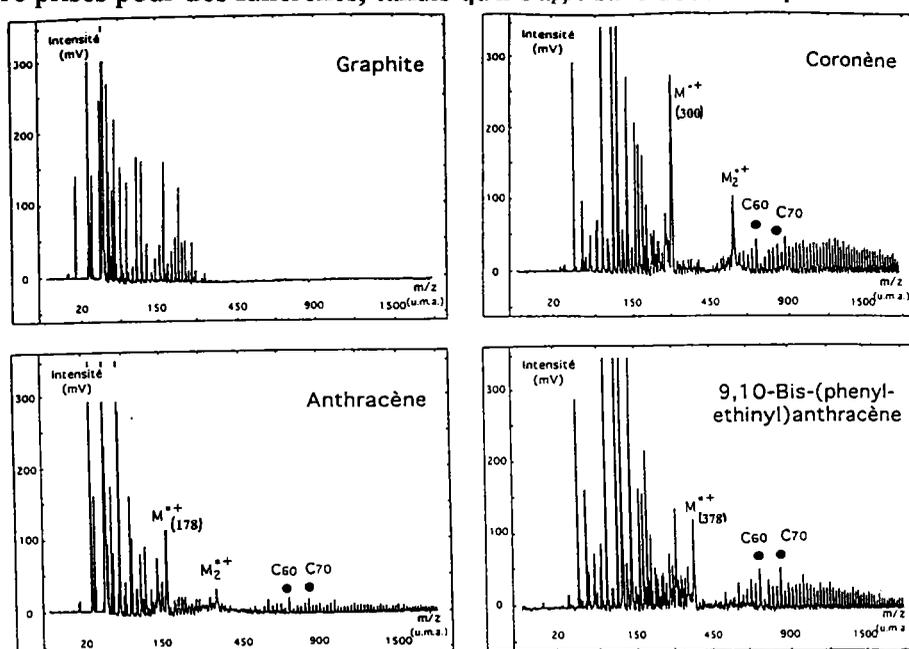


Figure I-25 : Spectres LAMMA en ions positifs de matériaux carbonés et aromatiques (Irradiance = 10^{+8} W/cm²) (Millon et col., 1993)

La répartition des distributions d'ions de haute masse C_n^+ et d'ions aromatiques dépend des stabilités relatives de chaque espèce dans le plasma et dans le spectromètre. Cette stabilité est fonction du potentiel d'ionisation, de leur rendement d'ionisation et globalement des conditions d'irradiation laser. Il semblerait que les propriétés du plasma à forte irradiance (forte densité électronique, forte énergie des molécules et des ions) favorise la formation des clusters de haute masse.

Cette observation pourrait contribuer à la validation de l'hypothèse de formation des fullerènes via des processus de condensation de précurseurs aromatiques (Baum et col., 1992, Howard et col., 1992 et Diack et col., 1992 et 1993).

VI.3.b. Analyse d'ions négatifs et discussion :

En mode d'ionisation négatif, on ne peut détecter les pics moléculaires des ions aromatiques. En effet, le nombre de collisions entre les différentes espèces dans le plasma étant faible, le nombre d'anions moléculaires produits par transfert de charge est limité du fait de leur durée de vie très faible qui ne permet pas leur détection par le spectromètre (Diack et col., 1992).

Par ailleurs, la capture électronique de C_{60} est particulièrement aisée du fait du caractère accepteur d'électron connu pour cette molécule (Tebbe et col., 1991). La capture électronique de C_{60} peut s'expliquer par la capture d'électrons libres créés par l'élévation de température de la cible au moment de l'impact ou par l'échange d'électrons avec des agrégats C_n^- issus de la fragmentation d'ions ou de molécules moins stables.

Enfin les ions C_n^- détectés proviennent indubitablement de l'échantillon et ne sont pas formés in-situ, puisque l'analyse de divers HAP dans toutes les conditions énergétiques d'irradiation n'ont jamais permis d'aboutir à la détection de pics d'ions de haute masse.

Conclusions :

L'analyse d'un mélange de fullerènes et d'HAP est possible par la technique LMMS à condition qu'elle soit menée dans des conditions douces d'irradiance. Dans le cas contraire, le spectre est non représentatif de l'échantillon, présentant en particulier des ions de haute masse n'étant pas des fullerènes, possiblement à structure ouverte.

La présence de fullerènes dans un échantillon se remarque par la détection simultanée en mode d'ionisation positif et négatif des ions de haute masse.

CHAPITRE II : PREPARATION DES FULLERENES

INTRODUCTION :

En juillet 1991 lorsque ce travail a débuté, les prix des fullerènes C_{60} et C_{70} , étaient d'environ 10000 et 15000 francs respectivement par gramme. Ces fullerènes étaient préparés par la méthode de l'arc électrique. Cependant, les trois principales méthodes de synthèse avaient déjà été décrites :

1. *La synthèse par irradiation laser* d'une cible carbonée, dont le premier article concernant les fullerènes a été publié par Rohlring et col. en 1984 ; mais la publication la plus renommée, celle qui a donné le coup d'envoi de la recherche sur les fullerènes est celle de Kroto, Smalley et col., 1985.
2. *La préparation par arc électrique*, rapportée pour la première fois en 1989 par Krätschmer et col., 1990 (a) et (b) et Krätschmer, 1991.
3. *L'obtention de fullerènes par combustion* d'hydrocarbures aromatiques, publiée par Gerhardt et col. en 1987.

Possédant une bonne expérience dans la chimie laser et les matériaux carbonés, nos objectifs étaient :

- de proposer des méthodes de préparation de fullerènes par ablation laser de matériaux carbonés d'origines variées ;
- de trouver de nouvelles sources de fullerènes dans les différents procédés industriels utilisant des matériaux carbonés comme matière première (fours à coke, fours électriques, etc).

Historiquement, l'irradiation laser est la méthode qui a permis la découverte des fullerènes dans la cellule d'analyse d'un spectromètre de masse. Cette méthode apporte également l'avantage de pouvoir former des dépôts à partir desquels on peut appliquer toute la palette des techniques de caractérisation (Meijer et col., 1990). En outre, cette méthode de préparation peut conduire à l'élaboration de nouvelles formes de fullerènes dérivés, notamment des fullerènes dopés. Dans ce cadre, une étude systématique des diverses conditions expérimentales (atmosphère,

pression, irradiance, longueurs d'ondes, nature de la cible...) s'imposait pour évaluer les capacités de production de fullerènes par la voie laser.

Depuis, la combustion d'aromatiques s'est largement imposée comme une solution économiquement raisonnable (c'est une méthode de production continue) et présentant la possibilité de préparer des fullerènes spécifiques, C_{70} et C_{84} par exemple (Howard et col., 1992 et Bittner et col., 1981).

Nous avons vu précédemment que la préparation des fullerènes nécessite plusieurs conditions :

- des précurseurs carbonés aromatiques ;
- une température minimale ;
- une atmosphère contrôlée avec un défaut d'oxygène.

Plusieurs procédés industriels de transformation des charbons et/ou des produits pétroliers peuvent présenter simultanément ces conditions. Nous citerons pour l'exemple les fours à coke et les fours électriques à électrodes de graphite. C'est pourquoi nous avons recherché et quantifié les fullerènes dans des résidus carbonés comme les graphites de fours à coke, dont les mécanismes de formation sont proches de ceux des fullerènes (Loison et col., 1989).

Ce chapitre est donc consacré à :

- la préparation laser de fullerènes ;
- la recherche de fullerènes dans des sous-produits industriels carbonés.

A. SYNTHÈSE PAR ABLATION LASER DE MATÉRIAUX CARBONÉS :

I. INTÉRÊTS DE LA VOIE LASER :

La méthode de synthèse par ablation laser de matériaux solides est une méthode reconnue pour la préparation des fullerènes et de leurs dérivés dopés. L'irradiation laser induit la décomposition thermique et/ou photochimique de la cible, donnant lieu à la formation d'un plasma dans lequel des espèces réactives (particules élémentaires ionisées ou radicalaires, ions de recombinaison...) réagissent avec des molécules neutres majoritaires (molécules ou fragments de cible désorbés) pour donner, dans certaines conditions, des fullerènes.

Rappelons que les fullerènes sont synthétisés par voie laser selon les deux voies suivantes :

- **Synthèse in-situ** : les clusters sont générés par impact laser dans la cellule du spectromètre puis dirigés immédiatement après leur formation vers le détecteur ;
- **Synthèse par formation de dépôts** : les fullerènes sont préparés dans une enceinte et récupérés sous forme de dépôt sur un substrat. Le dépôt formé peut être analysé par les méthodes de caractérisation classiques.

Nous disposons d'un montage permettant l'expérimentation d'ablation laser de matériaux (carbonés ou non) et d'une microsonde laser couplée à un spectromètre de masse à temps de vol (microsonde LAMMA). Nous montrerons que ces deux appareillages complémentaires offrent la possibilité de synthétiser des fullerènes, puis de les analyser de façon rapide et efficace.

Le travail présenté ne repose donc pas sur la méthode de préparation, mais vise à démontrer que des précurseurs aromatiques participent à l'édification des fullerènes, selon les hypothèses de Baum et col., 1992, de Gerhardt (a) et (b) et col., 1990 et de Scott et col., 1987.

Notre programme a été défini de manière à étudier et optimiser les conditions expérimentales de l'ablation laser sur le graphite dans un premier temps, puis sur des matériaux carbonés de diverses origines, afin de corrélérer notamment le degré d'organisation de la source carbonée avec la nature des fullerènes formés, et la quantité de matière produite.

II. MONTAGE EXPERIMENTAL :

II.1. Le laser d'ablation :

Pour nos manipulations, nous avons utilisé un laser d'ablation Nd-YAG modèle 581, Quantel-France délivrant une puissance de sortie de 200 mJ.

II.2. L'enceinte d'ablation :

Le transfert du matériau cible vers le substrat est réalisé dans une enceinte d'ablation laser (Figure II-1) de diamètre interne 200 mm et de hauteur 100 mm, elle permet de travailler sous une pression limite de 10^{-6} mbar. Le matériau qui la compose est de l'acier inox 316L.

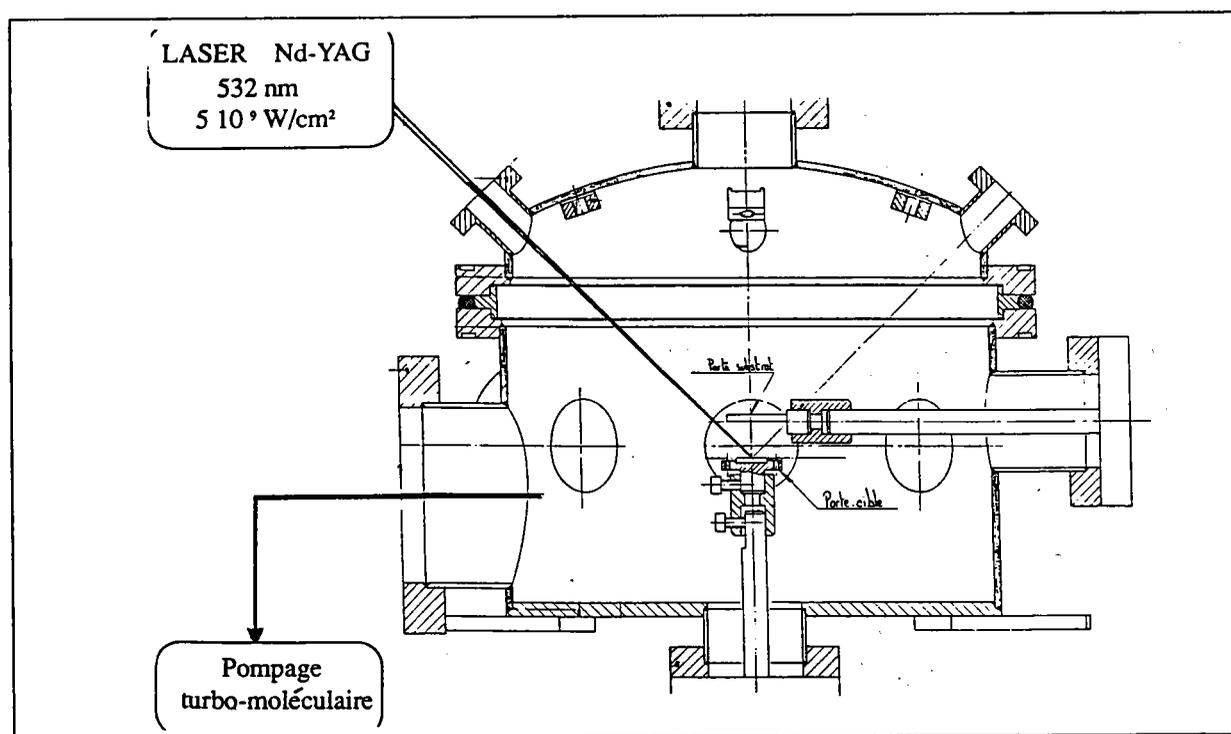


Figure II-1 : L'enceinte d'ablation laser.

Le groupe de pompage est constitué d'une pompe à palettes permettant d'atteindre un vide primaire (10^{-2} à 10^{-3} mbar) et la mise en fonctionnement de la pompe turbo moléculaire conduisant à des pressions résiduelles de 10^{-6} à 10^{-7} mbar.

Une arrivée de gaz permet de contrôler l'atmosphère interne et d'ajuster à volonté une pression partielle de gaz réactif ou au contraire neutre.

Des hublots de quartz permettent le passage du faisceau du laser d'ablation, l'observation du montage en cours d'ablation ou éventuellement un monitoring vidéo.

D'autres brides servent à la fixation des jauges de mesure de vide (une jauge de mesure de capacité pour le vide primaire et une jauge Bayer-Halper pour le vide secondaire), pour le déplacement du porte substrat ou du porte cible, tous deux équipés de systèmes de déplacement x, y et z. Le porte cible est quant à lui rotatif.

II.3. Le gaz de confinement :

L'introduction d'un gaz dans l'enceinte a un double rôle :

- 1) **Confiner le plasma** : en jouant sur la pression et la nature du gaz (particulièrement la taille des atomes), il est possible de faire varier le libre parcours moyen des espèces dans le plasma. Une forte pression diminue l'expansion du plasma et ralentit les espèces formées. Les fortes pressions sont donc favorables aux réactions ions-molécules et ainsi à la formation des fullerènes, mais défavorables à la formation de films minces et homogènes ;
2. **Créer une atmosphère neutre** qui empêche toute modification chimique des agrégats synthétisés, compte tenu de la réactivité des fullerènes, sensibles à l'oxydation notamment (Limbach et col., 1991 et Taylor et col., 1993).

II.4. Le substrat :

Le dépôt est récupéré sur un substrat en quartz : une plaquette rectangulaire de 10 mm x 20 mm environ. La bibliographie fait également part de l'utilisation de substrat de cuivre (Meijer et col., 1990).

La nature du substrat est un paramètre important lorsque l'objectif est de synthétiser des films possédant des propriétés cristallographiques. Notre but préliminaire était de fabriquer des quantités de fullerènes suffisantes pour réaliser des caractérisations postérieures, voire une séparation par chromatographie. L'importance de la nature du substrat est donc relative.

III. MISE AU POINT DES CONDITIONS DE SYNTHÈSE DES FULLERÈNES A PARTIR DU GRAPHITE :

Le graphite est le matériau de référence qui nous permet à la fois de mettre au point notre installation et de comparer la perspective de la voie laser comme méthode de production de fullerènes avec la méthode par arc électrique.

L'ablation laser est réalisée sur des cibles composées des divers matériaux carbonés sous forme de pastilles comprimées de 13 mm de diamètre et environ 1 à 2 mm d'épaisseur. La masse des pastilles est d'une centaine de mg.

III.1. Effets du gaz et de la pression :

III.1.a. Nature du gaz :

Deux gaz ont été testés : l'hélium employé majoritairement dans le procédé de synthèse par arc électrique ou dans le procédé de "jet-cooling", et l'argon utilisé notamment par Meijer et col., 1990.

Ces deux gaz peuvent avoir une influence dans les mécanismes de formation des fullerènes car la taille des atomes d'hélium est inférieure à celle des atomes d'Argon, ce dernier ayant un pouvoir de confinement supérieur à celui de l'Hélium. La comparaison des spectres LAMMA de dépôts de Fullerènes produits sous atmosphère d'Hélium et d'Argon sont donnés en Figure II-2. Précisons que la longueur d'onde du laser de la microsonde est réglée à 266 nm. Les ablations sont quant à elles réalisées à 532 nm.

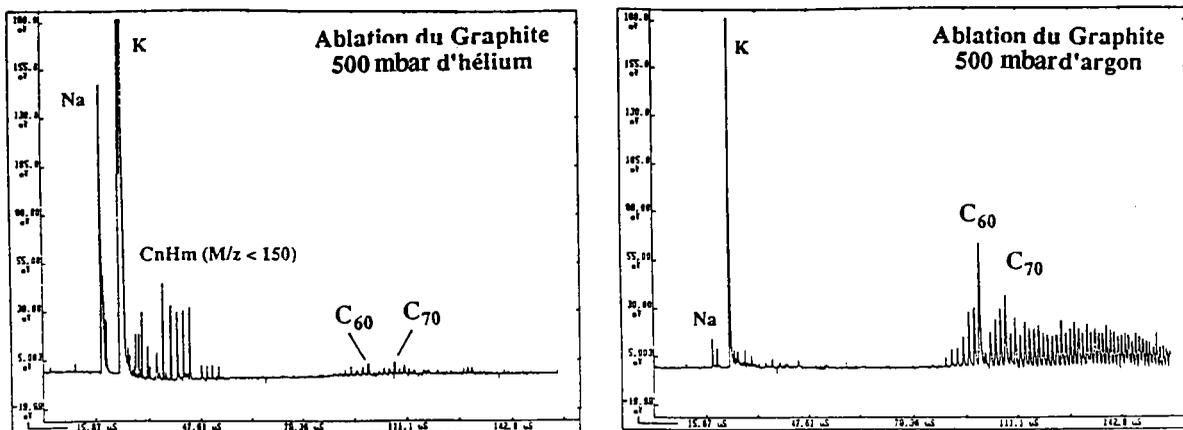


Figure II-2 : Ablation laser d'une cible de graphite : comparaison de l'effet des gaz de confinement.

Nous pouvons observer que l'Argon favorise la formation de C_{60} , ceci confirmant le lien entre la taille des atomes du gaz de confinement et l'édification des fullerènes.

III.1.b. Effet de la pression :

Des essais de déposition par laser ont été réalisés à des pressions variables. L'Argon donnant les meilleurs résultats, il a été choisi pour l'expérimentation.

Les fortes pressions partielles du gaz dans l'enceinte favorisent le confinement du plasma, et donc la formation des fullerènes. Cependant, une trop forte pression écrase le plasma, dispersant les trajectoires des espèces produites et diminuant le taux de récupération des suies sur le substrat.

Les spectres montrent un meilleur rendement de production de fullerènes pour une pression de 500 mbar. Les conditions de pression extrêmes (200 et 800 mbar) conduisent à des résultats moins intéressants (Figure II-3).

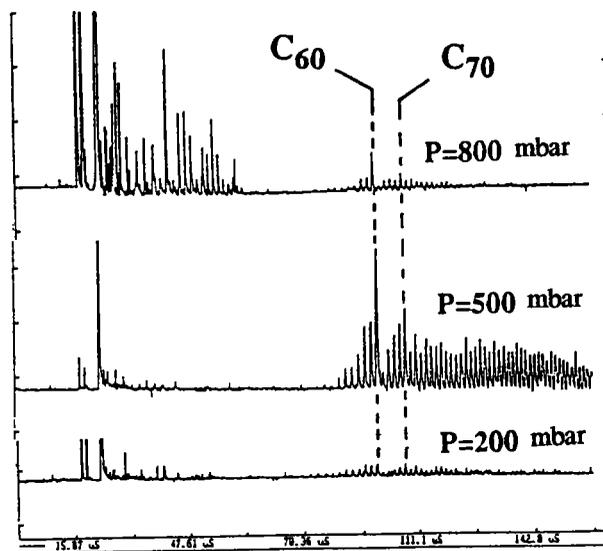


Figure II-3 : Ablation laser d'une cible de graphite : influence de la pression dans l'enceinte sur la formation des fullerènes.

III.1.c. Approche quantitative :

Nous proposons une interprétation semi-quantitative de ces observations en prenant en considération deux critères : la quantité de matière "ablatée" et l'intensité du pic de C_{60} normalisée par rapport à celle de l'ion C_5H_6 , un agrégat provenant de la recombinaison de

particules élémentaires produites par la vaporisation laser de la cible. Son intensité reflète l'irradiance sur la cible (déterminée par la focalisation du faisceau laser) qui induit l'intensité du pic de la molécule analysée.

Comparer l'intensité du pic de C_{60} avec celle du pic de C_5H_6 permet de relativiser l'énergie d'ionisation et l'intensité du pic de C_{60} (Théobald, 1992) (Figure II-4 et Tableau II-1). Cette méthode est classique pour l'analyse par microsonde laser (Kaufmann et col., 1978).

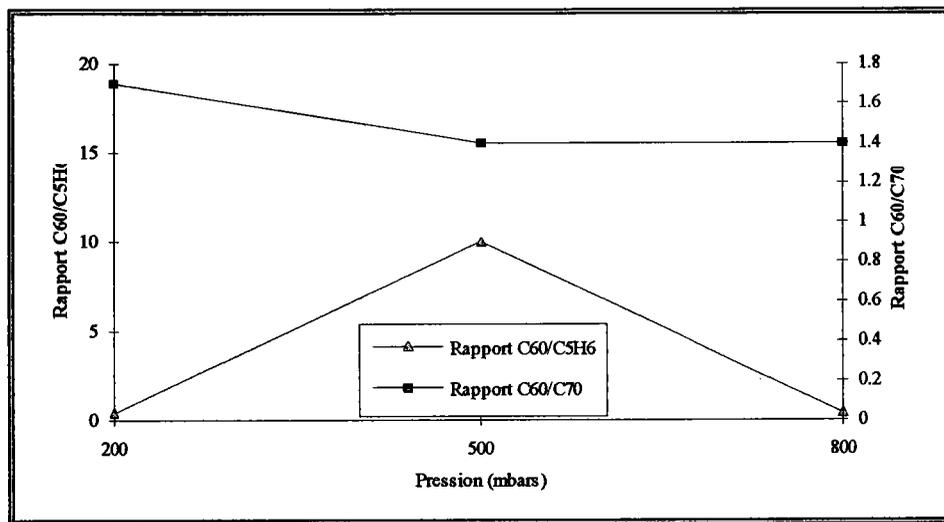


Figure II-4 : Evolution des intensités des pics des fullerènes C_{60} et C_{70} en fonction de la pression

Pression (Mbars)	Rapport C_{60}/C_{5H_6}	Rapport C_{60}/C_{70}	Quantité de matière ablatée en 1 heure (mg)
200	0,4	1,7	40,0
500	10,0	1,4	83,2
800	0,4	1,4	8,0

Tableau II-1 : Récapitulation des grandeurs semi-quantitatives et quantitatives d'évaluation de l'influence de la pression sur la formation des fullerènes.

L'évolution de la quantité de matière "ablatée" correspond à la masse de suies récupérées en une heure sur le substrat et sur les parois de l'enceinte. Elle est représentée dans la Figure II-5.

Ces représentations graphiques permettent de visualiser l'effet de la pression sur :

- la quantité de matière "ablatée" (500 mbar > 200 mbar > 800 mbar),
- le taux de formation de fullerènes dans les suies (500 mbar > 800 mbar > 200 mbar),
- le rapport entre C_{60} et C_{70} (200 mbar > 500 mbar = 800 mbar).

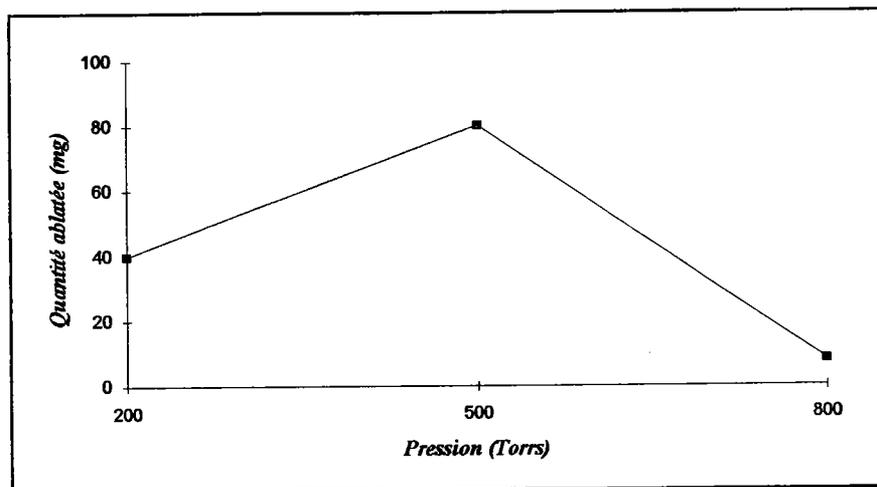


Figure II-5 : Evolution de la quantité de matière ablatée en fonction de la pression.

500 mbar se révèle être la pression de travail optimale. Remarquons toutefois que quantitativement, l'ablation est favorisée à des pressions partielles d'Argon plutôt basses, au détriment de la formation des fullerènes. Du reste, la variation de pression de l'argon n'entraîne que de faibles modifications de la composition des dépôts obtenus à partir d'une cible de graphite : les rapports C_{60}/C_{70} restent quasiment constants (Figure II-5).

III.2. Effet de la longueur d'onde :

Deux longueurs d'onde : 266 et 532 nm ont été utilisées pour les ablations du graphite. Les essais à 266 nm n'ont pas permis de détecter les fullerènes, contrairement aux essais à 532 nm.

Dans le domaine du visible (532 nm), les processus sont plutôt de type thermique, car la densité photonique arrivant sur l'échantillon est plus élevée qu'à longueur d'onde plus courte (266 nm par exemple). Cependant, dans les deux cas étudiés, les matériaux carbonés qui constituent les cibles sont absorbants. **L'agrégation du carbone à partir du graphite pour former des fullerènes semble répondre à un processus thermique, favorisé par une ablation à 532 nm.**

III.3. Effets de l'irradiance :

Nous avons remarqué que l'irradiance (il s'agit de la densité de photons par unité de surface de l'impact du laser sur la cible, exprimée en Watts par cm^2) n'affecte pas sensiblement la nature des clusters formés lorsqu'elle se situe dans la fourchette $2 \cdot 10^8$ à $7 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$, soit légèrement supérieure aux seuils d'ablation des matériaux carbonés, évalués environ à $1 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$. Par contre, au-delà de $1 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$, l'apport d'énergie sur la cible est tel que les phénomènes de fragmentation des espèces formées sont très largement majoritaires, au détriment du processus d'édification des agrégats.

Nous proposons les spectres LAMMA de dépôts préparés par ablation laser à 532 nm du graphite à des irradiances de $7 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ et $1 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$ (Figure II-6). Les expériences seront faites à $5 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$.

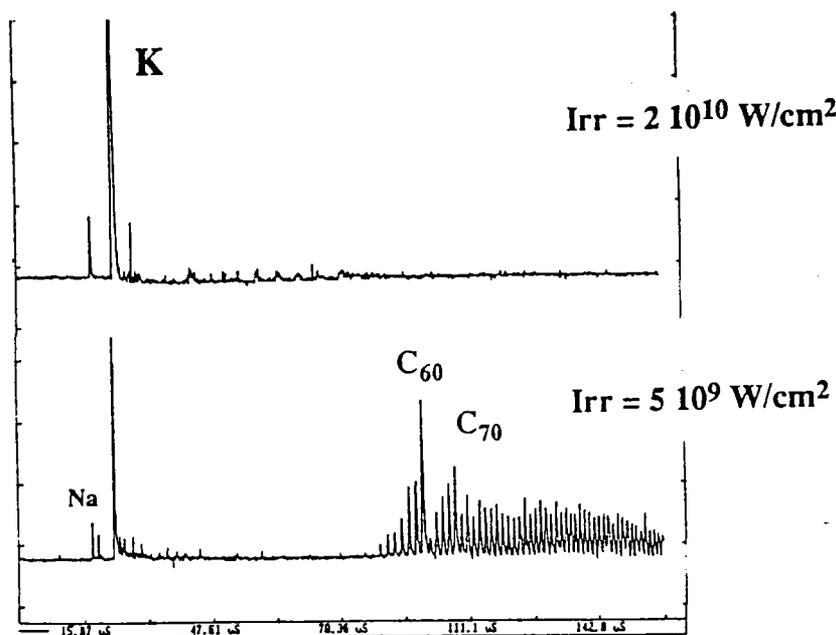


Figure II-6 : Ablation laser d'une cible de graphite : influence de l'irradiance sur la formation des fullerènes.

III.4. Distance cible-substrat :

La distance entre la cible et le substrat ne joue aucun rôle sur la nature des fullerènes formés. Il est cependant nécessaire de la régler : si la distance cible-substrat est trop grande, peu d'agrégats atteindront le substrat. Par contre, si le plasma laser approche trop le substrat, alors une plus grande quantité de matière est récupérée, mais une surchauffe du substrat peut être observée, accompagnée de la dégradation du dépôt.

La distance de 1 cm nous a paru un bon compromis pour ce travail. Si logiquement dans notre cas ce paramètre présente peu d'importance, il devient par contre primordial pour la formation de films homogènes et réguliers.

III.5. Fréquence des impacts :

La fréquence des pulses laser (2, 5 ou 10 Hz) ne semble pas influencer la répartition de la distribution de fullerènes. Cependant, l'utilisation d'une fréquence trop élevée, notamment 10 Hz, provoque un phénomène d'échauffement qui se traduit par la dégradation du dépôt dans lequel les fullerènes ne sont plus détectés.

III.6. Bilan des conditions opératoires :

Les conditions opératoires optimisées sont rappelées dans le Tableau II-2 :

Laser d'ablation	Longueur d'onde	532 nm
	Puissance	200 mJ
	Irradiance	$5 \cdot 10^{+9}$ W/cm ²
Gaz de confinement	Nature	Argon
	Pression	500 mbar
Distance cible-substrat		1 cm

Tableau II-2 : Paramètres de l'ablation laser et valeurs optimisées.

IV. TESTS SUR DIFFERENTS MATERIAUX CARBONES :

Les relations entre la composition des cibles et la formation des clusters C_n ne sont pas encore clairement établies. En effet, les mécanismes de formation de ces derniers dans l'arc électrique, dans les flammes ou dans le plasma laser ne sont pas entièrement connus. Cependant, nous avons cité deux voies complémentaires : d'une part la formation des fullerènes à partir de larges précurseurs aromatiques, les HAP par exemple (Baum et col., 1992), et d'autre part la

construction pas à pas des cages carbonées par ajouts successifs de fragments C_2 (Zhang et col., 1986, Curl et col., 1988 et Kroto et col., 1988).

Dans la perspective de la première hypothèse, il semblerait que la présence d'HAP puisse orienter la distribution en masse des molécules formées. Ceci se remarque nettement pour le procédé de synthèse par flamme où les productions relatives de C_{60} et C_{70} peuvent être largement modulées, comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe bibliographique consacré à cette méthode.

Il est donc probable que la co-désorption d'HAP lors du processus d'ablation laser puisse donner des résultats originaux.

Afin d'ouvrir la voie à l'étude de l'aptitude d'un matériau carboné à produire des fullerènes, nous avons réalisé l'ablation de différentes matières carbonées, choisies en fonction de leur degré d'organisation :

- le graphite, le plus ordonné, qui a servi à la mise au point des conditions ;
- la mésophase, matière carbonée de structure intermédiaire entre le graphite et le charbon ;
- un charbon bitumineux ;
- un brai (résidu thermoplastique amorphe).

Le degré d'organisation des charbons est basé sur le concept de rang. Ceci a été développé par Greenwood (a) et (b) et col., 1990 : on définit le rang comme le pouvoir réfléchant de la Vitritine, sachant que les charbons sont constitués de trois phases macérales majoritaires : la Vitritine, l'Exinite et l'Inertinite (Loison et col., 1989).

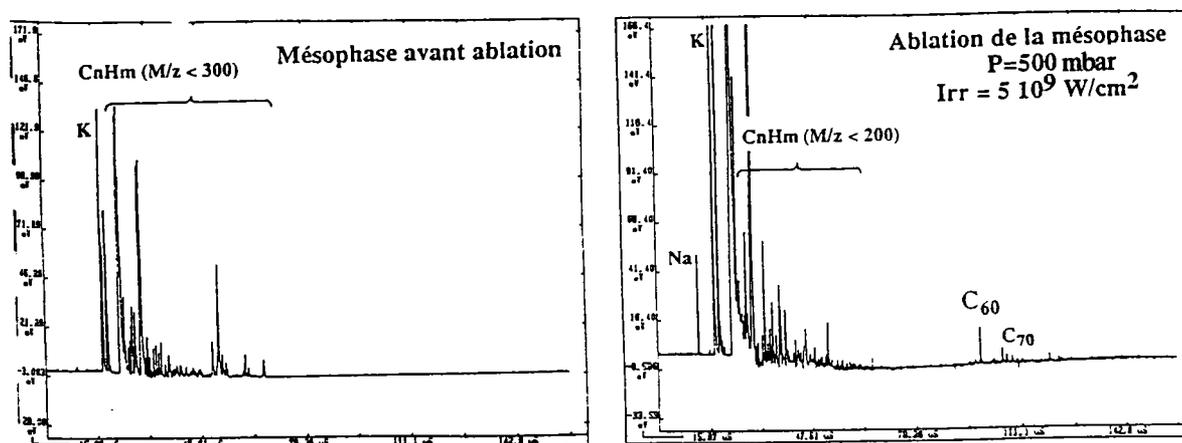


Figure II-7 : Ablation laser d'une mésophase : analyse LAMMA du produit de départ et du dépôt formé lors de l'ablation.

Cible	Composition élémentaire	Commentaire
<p>Mésophase (Figure II-7)</p>	<p>La mésophase est préparée par chauffage isotherme (470 °C, 2 heures) d'un brai carbonnier dont l'analyse élémentaire est : C : 91,4 ; H : 4,6 et N : 1,24 (rapport H/C=0,05). Le lot de mésophase a été analysé selon la méthode classique par microscopie optique et de manière plus approfondie par spectrométrie de masse à transformée de Fourier (Millon et col., 1992 (a)).</p>	<p>L'analyse du dépôt donne un spectre ne révélant la présence en concentration significative que de C₆₀ et C₇₀. Des molécules de masse inférieure à 200 uma sont également détectées : soit des HAP, soit des pics de recombinaison inhérents à la méthode d'analyse.</p>
<p>Charbon bitumineux (Figure II-8)</p>	<p>Il provient de Merlebach (Lorraine, France). Sa composition élémentaire est : C : 83,3 ; H : 1,2 ; N : 1,2 et O : 8,6 (rapport H/C=0,015).</p>	<p>Une multitude de pics sont détectés dans la plage de masse 50 à 1700 uma. Des pics de recombinaison, des HAP et des fullerènes sont présents. De plus, notons que les fullerènes de haute masse sont fortement représentés.</p>
<p>Brai pétrolier (Figure II-9)</p>	<p>Il s'agit d'un résidu lourd pétrolier (Ashland A240) dont l'analyse élémentaire est C : 91,4 ; H : 5,6 et N : 0,2 (rapport H/C=0,061).</p>	<p>Parmi les pics détectés nous pouvons reconnaître des pics de recombinaison en basses masses, des HAP et des fullerènes.</p>

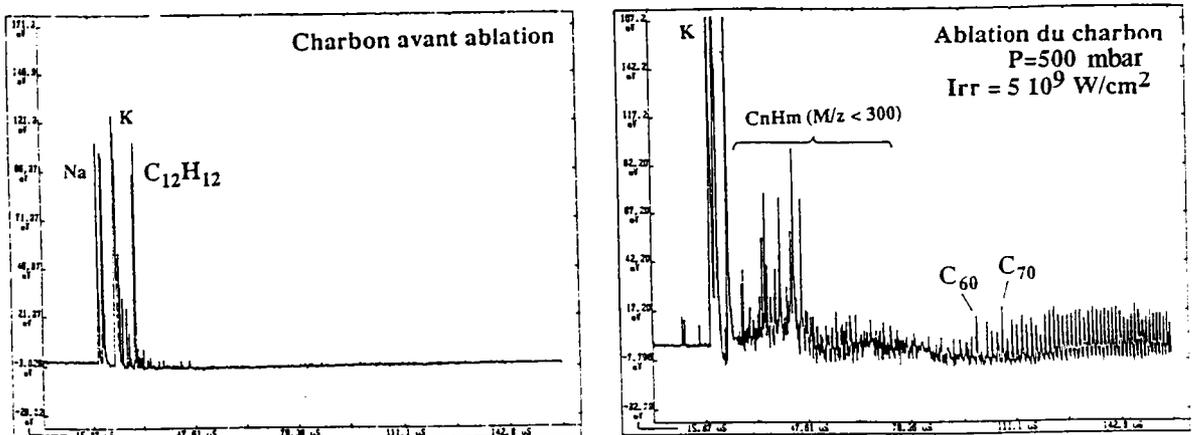


Figure II-8 : Ablation laser d'un charbon bitumineux : analyse LAMMA du produit de départ et du dépôt formé lors de l'ablation.

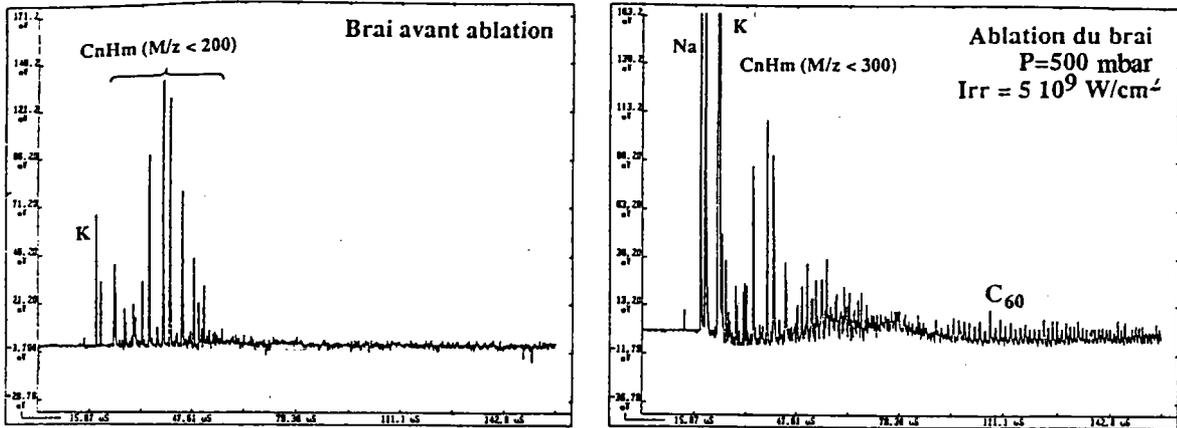


Figure II-9 : Ablation laser d'un brai : analyse LAMMA du produit de départ et du dépôt formé lors de l'ablation.

V. DISCUSSION :

Les expériences dont les résultats sont présentés mettent en valeur l'importance de la nature de la cible par rapport à la formation des agrégats. Les spectres LAMMA en rendent compte qualitativement. Par ailleurs, les quantités de matière "ablatée" sur les cibles suivent un ordre logique : plus le matériau de départ est organisé (plus forte est l'énergie de réseau), moins importante est la quantité de matière "ablatée" (Tableau II-3). Ceci se traduit dans nos expériences par l'ordre suivant : graphite < charbon et mésophase < brai.

Matériau	Conditions expérimentales	Quantité ablatée en 1 heure (mg)	Rapport des intensités de pics C ₆₀ /C ₇₀ déterminés par LAMMA
Graphite	a	83,2	1,7
	b	40	1,4
	c	8,0	1,4
Mésophase	a	198,4	2,4
Charbon bitumineux	a	151,4	0,9
Brai A240	a	235,8	1,0

Tableau II-3 : Résultats de l'ablation laser des matériaux carbonés.

Conditions expérimentales : Pression d'Argon : a) 500 mbar, b) 200 mbar, c) 800 mbar. Les autres conditions sont données dans le paragraphe "mise au point des conditions de l'ablation".

Précisons que les différents matériaux testés ont des seuils d'ablation différents. On entend par seuil d'ablation la valeur d'énergie ou d'irradiance à partir de laquelle la cible est "ablatée" (éjection de matière). Les cibles composées de matériaux caractérisés par une forte énergie de réseau (c'est le cas du graphite) ont un seuil d'ablation élevé, tandis que les cibles composées d'un matériau non organisé ont un seuil d'ablation de plus faible énergie (les brais). Au cours de nos expériences, nous avons employé une irradiance du faisceau laser constante et environ égale à $5 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$. L'énergie utile pour les réactions d'édification des fullerènes dans le plasma est la différence entre l'énergie du faisceau laser et celle du seuil d'ablation du matériau irradié. Elle est plus faible pour les matériaux organisés que pour ceux qui le sont moins. Ces différences s'expriment notamment au niveau des rendements de productions massiques de suies pour les ablations des cibles testées.

Qualitativement, deux types de spectres sont obtenus pour les dépôts :

i) Cibles de graphite ou de mésophase :

Les pics de basse masse ($m/z < 400$) sont peu intenses ou absents et les rapports des intensités des pics C_{60}/C_{70} (déterminés à partir de la moyenne d'au moins cinq spectres donc statistiquement significatifs) sont toujours supérieurs à 1,4 (Figures II-3 et II-7, Tableau II-3). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Meijer et col., 1990 dans des conditions proches.

ii) Cibles de charbon et de brai :

Dans ce cas, la présence de pics de masse $m/z < 400$ est remarquable (Figures II-8 et II-9). Ces pics sont vraisemblablement à attribuer à des HAP. En effet, la distribution de ces pics dans ce domaine de masses est caractéristique des spectres de brais avant ablation (Millon et al (a), 1992).

L'ablation laser du charbon bitumineux s'accompagne sans doute de l'éjection ou de la formation de HAP issus de la phase mobile du charbon ou de la dégradation de son réseau macromoléculaire. Nous avons précisé et il faut le rappeler que l'analyse des charbons ne permet pas la détection directe des HAP par irradiation laser à 266 nm. Par contre l'ablation laser de ce charbon à 532 nm suivie de l'analyse LAMMA à 266 nm révèle la présence d'HAP. Ceci laisse supposer que l'ablation à 532 nm permet de casser le réseau macromoléculaire du charbon via un processus thermique, libérant ainsi les HAP qui peuvent se co-déposer sur le substrat et être détectés par spectrométrie de masse. Il semble par ailleurs que les HAP aient une influence sur le rapport des ions C_{60} et C_{70} (Millon et al (b), 1992).

Greenwood et col. (a) et (b), 1990 ont montré sur des charbons australiens par spectrométrie de masse et ionisation laser, par conséquent un appareillage comparable à la microsonde LAMMA, que l'intensité relative du pic de C_{60} augmente lorsque le rang du charbon (donc l'aromaticité de la cible) diminue. Nos résultats sont apparemment contraires à cette constatation. Ceci peut s'expliquer par la considération des facteurs quantité de matière "ablatée" et rendement en C_{60} : avec un rendement en fullerènes faible, les matériaux aromatiques peuvent former des quantités absolues de C_{60} supérieures. Il est dommage que Greenwood et col. n'aient pas exploité leurs résultats de façon plus complète en tenant compte des seuils d'ablation des cibles carbonées ainsi que de la quantité de matière "ablatée", pour une irradiance donnée.

Dans notre cas, l'ablation laser du charbon bitumineux par exemple conduit dans les conditions données à une masse "ablatée" de 151,4 mg par heure et à la récupération de 40 mg sur le substrat. Le faible rendement de récupération sur le substrat s'explique par les orientations de vecteurs trajectoires des particules dans le plasma. De fait, des matières sont récupérées sur les parois de l'enceinte d'ablation.

CONCLUSIONS :

L'étude et l'optimisation de la production de fullerènes ont été abordées au cours de ce paragraphe. Les facteurs étudiés ont été : le gaz de confinement, la pression dans l'enceinte, la longueur d'onde du laser d'ablation, l'irradiance du laser ainsi que la nature de la cible.

La composition en fullerènes des dépôts dépend étroitement de la nature de la cible : le graphite et la mésophase conduisent à des distributions pour lesquelles les proportions relatives de C_{60} et C_{70} correspondent à celles obtenues par les techniques classiques déjà décrites, le charbon et le brai favorisent quant à eux la formation de C_{70} , un phénomène que nous supposons corrélé à la co-désorption de HAP. C_{70} étant considéré comme "rare", cette méthode de production est intéressante pour la production spécifique de ce composé. Toutefois, les fullerènes supérieurs ($C_{76/78}$, C_{84} et C_{90}) sont encore plus rares - et plus recherchés - : ils sont accessibles à partir de nos produits via des procédés de séparation chromatographiques, relançant l'intérêt de cette méthode de production.

Finalement, dans nos conditions nous avons montré qu'il est possible de préparer une trentaine de milligrammes de dépôt par heure. Cette valeur est loin de correspondre à la quantité de fullerènes produite, dans la mesure où le trajet des particules n'est pas unidirectionnel vers le substrat, mais tend à "arroser" toute la surface des parois de l'enceinte. La configuration de notre système ne nous a pas permis de récupérer de façon significative toute la matière produite, c'est la raison pour laquelle un bilan sur la matière "ablatée" a été proposé.

B. NOUVELLES SOURCES DE FULLERENES :

L'analyse des techniques de préparation des fullerènes actuellement employées répond aux deux principes envisagés pour l'édification de ces agrégats carbonés :

- soit un mécanisme de synthèse par ajouts successifs de courts fragments graphitiques, voire de fragments C_2 , qui conduisent à la formation de suies suite à des réactions ions-molécules dans le plasma de l'arc électrique, du laser ou de la flamme (Baum et col., 1992), ces suies s'enroulant sur elles-mêmes et pouvant donner les fullerènes par fermeture d'une sphère ;
- soit un mécanisme de synthèse par agrégation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) selon le mécanisme de ZIPPER par exemple (Baum et col., 1992) : deux HAP proches l'un de l'autre pourraient s'accoler et conduire à un fullerène par formation de liaisons carbone-carbone par addition [1,4].

Nous avons cherché des procédés mettant en jeu des HAP ou des précurseurs aromatiques ayant subi un traitement thermique dans la gamme de 1000 à 2000°C, qui est la température donnant lieu à la formation de fullerènes dans des atmosphères non oxydantes (Baum et col., 1992).

Nous avons donc cherché la présence de fullerènes dans des cokes, sur les électrodes de graphite des fours à arc de la sidérurgie, ou dans les noirs de carbone, qui sont du carbone amorphe graphitisé en défaut d'oxygène à haute température.

Par ailleurs, nous décrivons des essais préliminaires de combustion d'un mélange toluène/polystyrène pour la préparation de fullerènes, réalisés dans des conditions "rustiques"!

I. SYNTHÈSE DE FULLERENES PAR COMBUSTION D'AROMATIQUES :

La combustion de certaines molécules aromatiques est une méthode à part entière de production des fullerènes. On connaît déjà la combustion du benzène ou de l'acétylène. Les flammes fuligineuses (des flammes obtenues par défaut d'oxygène qui produisent beaucoup des suies) contiennent à la fois des fullerènes et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) en très large majorité.

1.1. Description du montage de production de suies :

Le polystyrène expansé (environ 15 grammes) est dissous dans une quarantaine de grammes de toluène. Le rôle du toluène est double, d'une part réduire le volume du polystyrène qui se dissout, et d'autre part démarrer et entretenir la combustion. Celle-ci est réalisée dans un pot d'acier percé à sa base afin de provoquer un tirage suffisant pour que la combustion s'entretienne d'elle même (Figure II-10) ; un cylindre en fer étamé permet de recueillir les suies qui se déposent sur ses parois. Dans un premier temps, le toluène brûle, chauffant la pâte polystyrène/toluène. Lorsque la réaction est amorcée et à condition que le défaut d'oxygène soit nécessaire et suffisant, nous pouvons observer un dégagement gazeux du polystyrène qui ne s'enflamme qu'au sommet du pot : le chauffage entraîne la dépolymérisation du polystyrène (à une température proche de 380 °C), produisant le styrène qui s'enflamme. C'est dans ces conditions que les fumées produites conduisent à la formation de suies de consistance floconneuse, qui se déposent sur les parois du seau surplombant le pot, siège de la combustion. Nous les récupérons avec un pinceau.

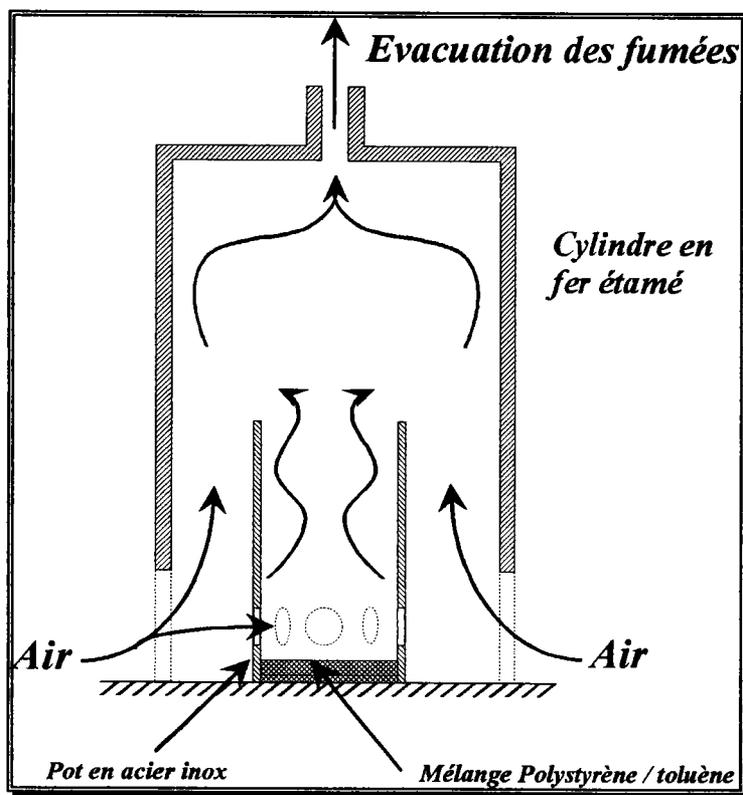


Figure II-10 : Montage permettant la production et la récupération des suies de polystyrène.

Les quantités de suies produites dans nos conditions sont en général inférieures à 2 grammes pour une masse initiale de mélange toluène+polystyrène de 20 à 60 grammes. La sonication dans le toluène est choisie comme méthode d'extraction des fullerènes.

1.2. Techniques d'analyse :

Dès que nous avons pu produire des suies, nous les avons analysées par :

1. **spectrométrie de masse**, une technique qui permet de différencier sans difficulté les fullerènes des HAP et qui permet de détecter les plus petites traces de C₆₀ ou de C₇₀.
2. **HPLC**, une méthode qui dépasse le stade analytique puisqu'au-delà de la détection des fullerènes elle permettra de les isoler du mélange complexe.

Les conditions d'analyse par spectrométrie de masse et par HPLC sont jointes aux spectres et chromatogrammes donnés dans les annexes.

Il est important de préciser qu'au moment où ces suies ont été produites, ni la méthode de prépurification des HAP, ni la méthode de purification des fullerènes sur silice C₁₈ n'avaient été mises au point et optimisées. Les analyses des suies produites sont ainsi réalisées sur silice vierge. Nous montrerons dans la suite que cette phase n'est pas la mieux adaptée pour séparer les fullerènes entre eux ; elle convient néanmoins pour la séparation de C₆₀ et C₇₀ des HAP d'un mélange, et suffit pour dresser un bilan de production des fullerènes dans ces suies (Théobald et col., 1995).

1.3. Résultats et discussion :

En premier lieu, nous avons fait une approche qualitative de ces expériences de combustion, qui consiste à identifier la présence, ou non, de fullerènes dans les suies brutes produites. Cette approche est faite par spectrométrie de masse.

Ensuite, nous avons analysé les extraits de suies par HPLC. Cette méthode d'analyse complète parfaitement la spectrométrie de masse puisqu'elle confirme la présence des espèces détectées en fonction de leur masse et apporte en outre l'assurance de la structure des molécules séparées en forme de fullerènes (voir évaluation de la méthode d'analyse par LAMMA dans le chapitre I), par comparaison avec les temps de rétention d'étalons.

Globalement, les analyses par HPLC et par MS. montrent que tous les extraits toluéniques contiennent des fullerènes, mais surtout des HAP (Annexe A et Annexe B).

L'analyse par HPLC d'un extrait C₆₀ + C₇₀ est également donnée en Annexe B pour référence.

1.3.a. Commentaire des spectres de masse :

La similitude des spectres mesurés pour tous les échantillons collectés permet un commentaire global (Annexe A). Nous ferons la différence néanmoins entre :

Les **spectres d'ions positifs**, l'observation desquels confirme la règle que nous nous sommes fixés au cours de l'évaluation de la méthode d'analyse par LAMMA : les distributions de clusters de haute masse, sans que des fullerènes réputés stables tels C_{60} , C_{70} ou C_{84} ne se détachent sont supposées être des distributions de clusters fabriqués dans le spectromètre, ne représentant pas la composition réelle de l'échantillon. L'analyse en mode positif est donc délicate à exploiter sur le plan de la détection des fullerènes.

Les **spectres d'ions négatifs** qui révèlent dans tous les cas la présence de C_{60} et C_{70} . Les analyses réalisées dans les meilleures conditions de désorption donnent les spectres du type de ceux présentés pour les suies PS 13/01/93 et 28/04/93 par exemple, avec quelques pics de dégradation en basse masse et les fullerènes C_{50} , C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} ainsi que d'autres fullerènes de plus haute masse. Rappelons que l'absence de HAP dans cette analyse n'est non pas due à la caractérisation d'un échantillon exempt de ces molécules, mais une limite de la méthode LAMMA. La présence des HAP est révélée par les spectres d'ions positifs.

1.3.b. Commentaire des analyses HPLC :

Les analyses par HPLC sont données en Annexe B. Elles sont certes moins sélectives que la spectrométrie de masse, mais elles permettent en revanche de quantifier les fullerènes.

Les chromatogrammes sont tous constitués de deux zones d'élution :

- une zone de temps de rétention inférieurs à trois minutes, pendant laquelle sont élués les fullerènes, éventuellement des fullerènes modifiés (soit oxydés, soit solvatés) et des HAP très légers,
- une zone de temps de rétention comprise entre trois et dix minutes dans laquelle sont élués les HAP sans distinction de taille.

Conclusion :

Nous avons montré qu'il est possible de produire des fullerènes par combustion d'une charge aromatique, ceci donnant lieu à la formation de HAP et de fullerènes obtenus abondamment par les techniques classiques : C_{60} et C_{70} , mais également des fullerènes plus rares tels C_{50} ,

(produit dans des taux parfois sensiblement égaux à C_{60} d'après la spectrométrie LAMMA), ou les fullerènes C_{76} , C_{78} , C_{84} (etc...) et ceci dans des conditions extrêmement simples.

1.4. Quantification de C_{60} et C_{70} dans les extraits de suies de combustion :

Les bilans massiques sont réalisés à partir des pesées des précurseurs aromatiques (polystyrène et toluène) introduits dans le pot de combustion, et des masses de suies récupérées sur les parois du "réacteur". Signalons que les suies ne sont pas récupérées durant la période de démarrage de la combustion, et que notre système artisanal ne permet pas de récupérer toutes les suies produites au cours de l'expérience.

L'extraction des suies est réalisée, telle que nous l'avons précisée ultérieurement, par sonication dans 200 ml de toluène, quelle que soit la masse de suies à extraire.

Le bilan massique des différentes expériences est présenté dans le Tableau II-4.

<i>LOTS</i>	<i>Masse Polystyrène + Toluène (g)</i>	<i>Masse Suies (mg)</i>	<i>Masse Extrait (mg)</i>	<i>Rendement Récupération (%)</i>	<i>Rendement Extraction (%)</i>
PS 30/12/92		3000	700		23,3 %
PS 15/03/93	5	609,5		12,2 %	
PS 29/03/93	id.	927,7	285,9	8,5 %	31,4 %
PS 1/04/93		314,2	87,9		28 %
PS 5/04/93	id.	2007,9	343,2	10,26 %	18,25 %
PS 28/04/93	40	2382,1	366,7	5,9 %	15,39 %
PS 3/05/93	61.5	1354	342	2,2 %	25,2 %

Tableau II-4: *Bilan massique sur les lots de suies produites.*

La chromatographie liquide permet la quantification des espèces dans les mélanges. Nous avons choisi la méthode de quantification par étalonnage externe (Rosset et col., 1991) : la détermination de la concentration de fullerènes est basée sur la comparaison de deux chromatogrammes : celui d'un étalon et celui de l'extrait toluénique des suies de combustion, effectués dans des conditions chromatographiques identiques.

Les Tableaux II-5 (a) et II-5 (b) regroupent les données collectées à partir des chromatogrammes des analyses des différents lots produits. Le Tableau II-5 (a) tient compte des analyses réalisées avec un détecteur à diffusion de lumière (DDL), le Tableau II-5 (b) prend en compte des analyses de lots faites avec un détecteur UV. Les principes de fonctionnement spécifiques de ces deux détecteurs expliquent la différence entre les réponses du mélange étalon C₆₀+C₇₀. Notons que l'aire mentionnée est la moyenne de trois analyses. Les aires du pic des fullerènes pour les lots d'extraits de suies de combustion sont quant à elles évaluées à partir d'un seul chromatogramme (Annexe B). La comparaison de l'aire du pic des fullerènes des échantillons et de celle de l'étalon permet d'évaluer la concentration en fullerènes dans l'extrait pour les différents lots.

	<i>Etalon C₆₀+C₇₀ 0.75 g/l</i>	<i>[C] (g/l)</i>	<i>Aire mesurée (unités d'aire)</i>	<i>Injection (µl)</i>	<i>LOT</i>
<i>Injection (µl)</i>	50	0,092	2786871	50	PS 30/12/92
<i>Aire moyenne (unités d'aire)</i>	22514538	0,107	1292746	50	PS 13/01/93
		0,047	1398033	50	PS 15/03/93
		0,042	1264938	50	PS 29/03/93

Tableau II-5 (a) : Détermination de la concentration en fullerènes des extraits toluéniques de suies de combustion d'aromatiques, mesurée avec un détecteur à diffusion de lumière.

	Etalon C₆₀+C₇₀ 0.75 g/l	[C] (g/l)	Aire mesurée (unités d'aire)	Injection (μl)	LOT
Injection (μl)	10	□	□	□	PS 1/04/93
Aire moyenne (unités d'aire)	2081910.5	0,072	198028	10	PS 5/04/93
		0,064	178153	10	PS 28/04/93
		0,068	187657	10	PS 3/05/93

Tableau II-5 (b) : Détermination de la concentration en fullerènes des extraits toluéniques de suies de combustion d'aromatiques, mesure avec un détecteur UV.

La masse de fullerènes produite au cours des expériences, ainsi que le rendement de production de fullerènes par rapport à l'extrait toluénique sont présentés dans le Tableau II-6.

	Concentration Fullerènes (g/l)	Masse Fullerènes (mg)	Masse Extrait toluénique (mg)	Rendement de Production par rapport à l'extrait
PS 30/12/92	0,092	18,4	700	2,63 %
PS 13/01/93	0,107	21,4	-	-
PS 15/03/93	0,047	9,4	-	-
PS 29/03/93	0,042	8,4	427,4	1,96 %
PS 5/04/93	0,072	14,4	434,6	3,31 %
PS 28/04/93	0,064	12,8	366,7	3,49 %
PS 3/05/93	0,068	13,6	342	3,97 %

Tableau II-6 : Détermination des rendements de production des fullerènes par rapport à l'extrait toluénique des suies d'aromatiques.

Conclusions :

La Figure II-11 permet de faire le point sur le procédé.

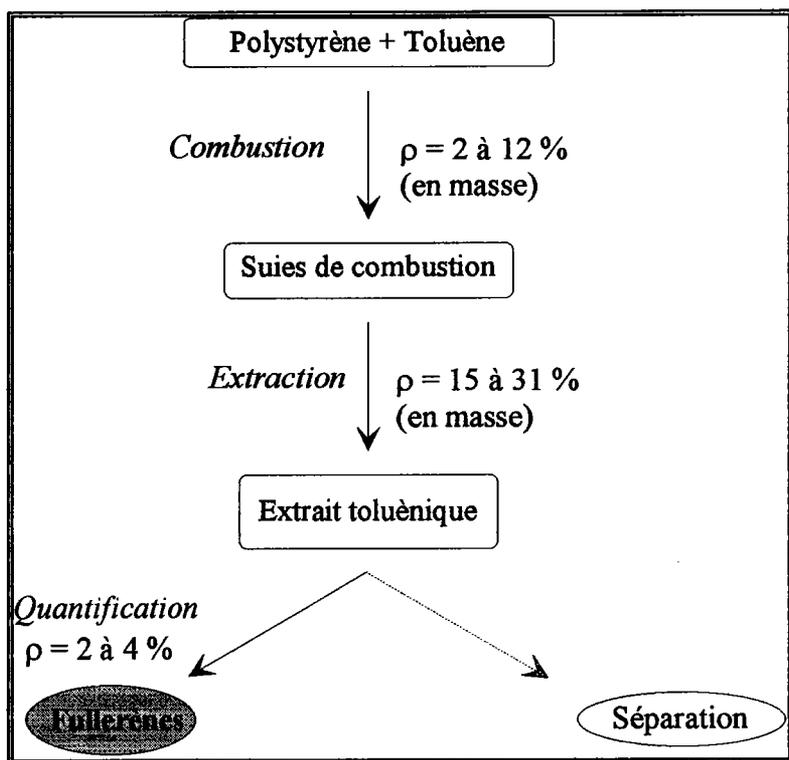


Figure II-11 : Schéma global du procédé d'obtention de fullerènes à partir de la combustion d'aromatiques.

Ces essais montrent que la combustion conduit à des rendements de fullerènes jusqu'à 4% des extraits des suies peuvent être obtenus avec des moyens "artisansaux".

Le rendement global de la synthèse, calculé à partir de la masse de fullerènes produite par rapport à la masse de précurseurs aromatiques (polystyrène et toluène) engagée, est comprise entre $6 \cdot 10^{-3} \%$ et $150 \cdot 10^{-3} \%$, ce qui représente **1,5 grammes de fullerènes produits à partir d'un kilogramme de précurseurs aromatiques.**

II. RECHERCHE DE FULLERENES DANS DES PROCEDES EXISTANTS :

Les fullerènes, nous l'avons vu, peuvent être obtenus par chauffage de précurseurs aromatiques en défaut d'oxygène. Nous nous sommes donc employés à étudier des matériaux carbonés contenant des entités aromatiques ayant subi un chauffage pour tenter de découvrir de nouvelles sources de fullerènes. La plupart des échantillons ont été obtenus auprès des industries de la carbochimie et de la pétrochimie lorraines : les graphites de porte proviennent de la cokerie de Sérémange (alors LORFONTE), les graphites de four électrique des aciéries de Neuves-Maisons (UNIMETAL), les résidus de vapocraqueurs de Carling (ELF ATOCHEM). Les autres résidus de fours à coke viennent de Dunkerque (SOLLAC) et les noirs de carbone de la société CABOT.

II.1. Origine des produits :

II.1.a. Graphites de fours à coke :

Le coke constitue le résidu de la pyrolyse (chauffage sans oxygène) des charbons à coke. Les caractéristiques chimiques et physiques des coques dépendent des conditions de température auxquelles la carbonisation s'est faite.

Le coke se forme lorsqu'on effectue le chauffage du charbon à l'abri de l'air à 1100°C environ. Entre 350 et 500°C, le charbon se ramollit pour donner une phase solide, tandis que les volatils se dégagent. A la température de 1000 à 1100°C, la teneur en volatils est réduite à 1%.

Les échantillons que nous avons prélevés, issus du craquage à haute température de goudrons en l'absence d'air (Loison et col., 1989), sont des "graphites" (et non du coke) récupérés sur les voutes de fours, le long des joints de porte, dans une colonne montante (colonne d'échappement des gaz produits lors du chauffage du charbon) et dans un four tournant.

II.1.b. Graphites de fours électriques :

Le procédé qui nous concerne consiste à fondre des aciers recyclés. Le système à électrodes de graphite immergées est largement utilisé : l'échauffement de l'acier à fondre est dû d'une part à la chaleur des arcs jaillis au sein de la matière et d'autre part à l'effet Joule de la résistance opposée au passage du courant électrique par la charge dans laquelle les électrodes sont

partiellement immergées. Les électrodes de graphite subissent en première ligne cet effet thermique, éventuellement propice à la formation de fullerènes, provoquant notre intérêt pour cette source potentielle.

II.1.c. Graphites et huiles de vapocraqueurs :

Le vapocraquage consiste à traiter des fractions pétrolières vers 900-1000°C en présence de vapeur d'eau, en vue de fabriquer des espèces insaturées, particulièrement des oléfines et des aromatiques. Les composés lourds récupérés sont sous forme d'huiles lourdes riches en polyaromatiques, soit sous forme de "graphite" déposé sur les tubes. Ce sont des sources potentielles de fullerènes.

II.1.d. Noirs de carbone :

Les noirs de carbone que nous avons étudiés sont fabriqués par le procédé du four à l'huile : du gaz naturel est chauffé à 1300°C en absence d'air dans un four dans lequel des huiles résiduelles aromatiques lourdes de l'industrie de raffinage sont injectées. Tandis qu'une partie de la matière première pourvoit au réchauffage du four, une autre fraction subit une décomposition thermique donnant du carbone et de l'hydrogène. L'injection d'eau arrête brutalement la réaction, évitant une oxydation du carbone.

II.2. Protocole d'analyse :

Le protocole de traitement des échantillons traités est représenté sur la Figure II-12 : chaque échantillon brut est analysé par spectrométrie de masse. Si les fullerènes ne sont identifiés ni en mode d'analyse positif, ni en mode d'analyse négatif, alors la source est abandonnée. Par contre, si des fullerènes sont détectés par spectrométrie de masse, l'échantillon est extrait par sonication dans le toluène puis analysé par chromatographie liquide. Ceci permet d'une part de confirmer la présence des fullerènes, et d'autre part d'évaluer leur proportion dans le matériau de départ.

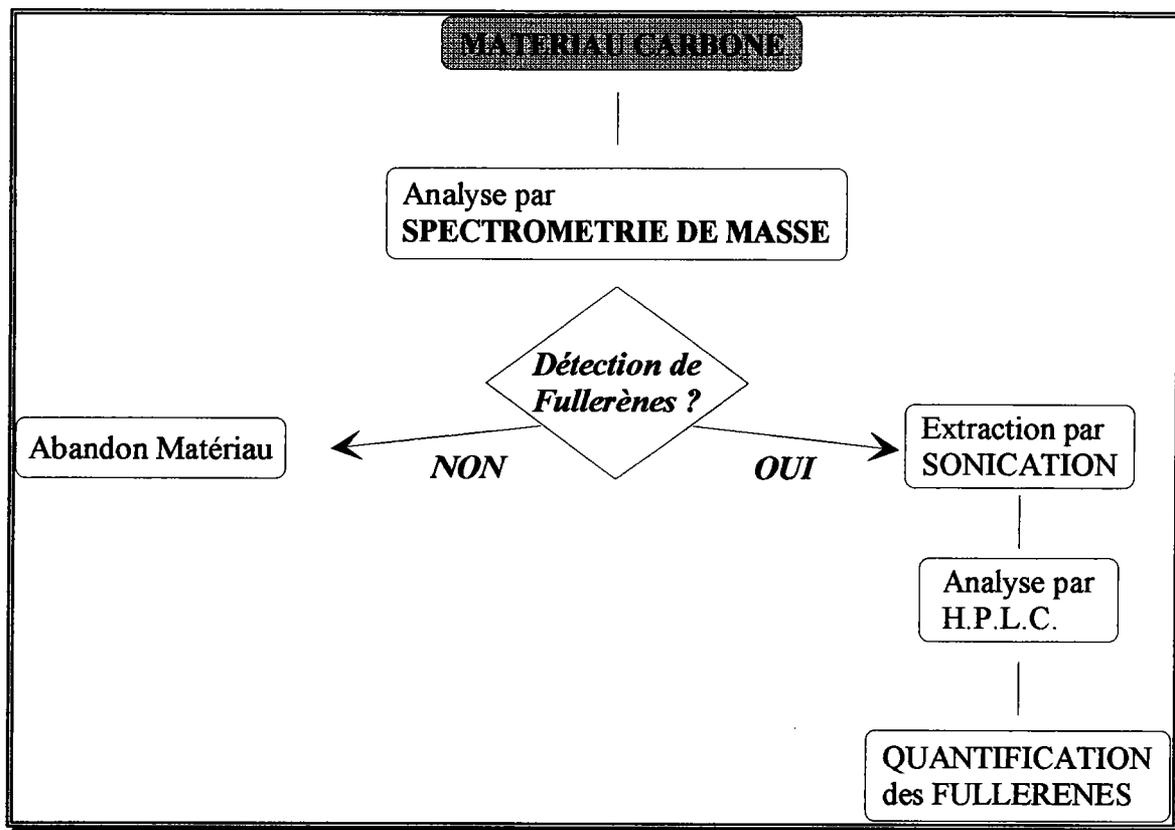


Figure II-12 : Protocole de recherche des fullerènes dans les sources existantes.

Les conditions d'analyse par spectrométrie de masse ont été données dans le cadre des combustions de précurseurs aromatiques. Les conditions HPLC, également identiques sont jointes aux chromatogrammes de l'Annexe D.

II.3. Détection de fullerènes par spectrométrie de masse :

Les analyses par spectrométrie de masse des sources carbonées existantes sont données en Annexe C. Les résultats sont regroupés dans le Tableau II-7.

Graphites de fours tournants (GFT) : En mode positif, des pics d'ions de masses semblables aux fullerènes peuvent être détectés en plus des ions de recombinaison et des ions d'HAP.

En mode négatif, les fullerènes ne sont pas détectés.

L'analyse S.M. ne permet pas d'affirmer la présence de fullerènes dans ces graphites.

habituels (ablation de mésophase, graphite de four ou même suies de polystyrène) qui présentent une multitude de pics d'ions d'HAP ainsi qu'une ligne de base dans la plage de masse des fullerènes très tourmentée, nous observons dans le cas présent quelques pics de HAP et une ligne de base assez stable autour de C_{60} .

Cette stabilité des conditions ne se retrouve pas pour l'analyse des ions négatifs. Cependant, **nous pouvons détecter de façon indiscutable les pics correspondants aux masses de C_{60} et C_{70} .**

Graphites de colonne montante (GCM) : En mode positif, des HAP ainsi que des fullerènes sont détectés. La régularité des intensités de pics de la distribution de fullerènes laisse penser que nous nous trouvons dans le cas de synthèse de fullerènes dans le spectromètre à partir de la recombinaison de fragments de HAP.

L'analyse en mode négatif permet de lever l'ambiguïté : **les fullerènes ne sont pas détectés.**

Graphites de porte de four (GPS) : Les échantillons de graphite de porte de four à coke proviennent du site de Sérémange. Trois lots ont été étudiés, appelés GPS I, II et III. Le lot GPS II comporte trois échantillons provenant du bas, du milieu et du haut de la porte : les spectres de masse des trois échantillons du lot GPS II ne présentent pas de différences notables.

Les spectres positifs révèlent des distributions d'ions probablement formés dans le spectromètre. En revanche en mode négatif, **nous détectons la présence des fullerènes C_{50} , C_{60} , C_{70} , C_{78} et C_{92}** , qui se distinguent particulièrement dans le cas GPS I.

Graphites de four électrique (GFE) : En mode positif comme en mode négatif, la spectrométrie de masse ne permet pas de détecter de fullerènes.

Graphite et huile de vapocraqueur (GVC et HVC) : l'étude par spectrométrie de masse n'a pas été réalisée sur ces échantillons. La détection des fullerènes repose sur la chromatographie liquide.

Noirs de carbone (NDC) : Ces composés conduisent à des rendements d'extraction quasi-nuls, leur étude est donc abandonnée.

<i>ECHANTILLON</i>	<i>Présence de Fullerènes</i>	<i>ECHANTILLON</i>	<i>Présence de Fullerènes</i>
<i>GFT</i>	non	<i>GPS II -MILIEU</i>	oui
<i>GVD I</i>	non	<i>GPS II -BAS</i>	oui
<i>GVD II</i>	non	<i>GPS III</i>	oui
<i>GVD III</i>	oui	<i>GFE</i>	non
<i>GCM</i>	non	<i>GVC</i>	non
<i>GPS I</i>	oui	<i>HVC</i>	non
<i>GPS II - HAUT</i>	oui	<i>NDC</i>	non

Tableau II-7 : Résultats des recherches de fullerènes dans différents matériaux carbonés.

II.4. Analyse des extraits par chromatographie liquide :

Les analyses HPLC des extraits toluéniques sont regroupées en Annexe D.

Graphites de fours tournants (GFT) : Le chromatogramme de l'extrait toluénique montre la présence d'un pic à $T_r=3,21$ mn, un temps de rétention attribuable aux fullerènes dans ces conditions d'analyse. Mais l'injection d'un étalon interne donne lieu à un second pic, montrant que le pic à $T_r=3,21$ mn n'est donc pas C_{60} ou C_{70} , mais sans doute des HAP.

Graphites de voûte de four (GVD) : L'analyse l'extrait toluénique révèle la présence de deux pics dans la zone d'élution suspectée des fullerènes ($T_r = 2,44$ mn et $T_r = 2,73$ mn). L'ajout d'un étalon interne montre que le pic à $T_r = 2,44$ min correspond aux fullerènes.

Graphites de colonne montante (GCM) : L'analyse de l'extrait toluénique donne un pic à $T_r= 3.08$ mn similaire à celui détecté lors de l'analyse de l'extrait des graphites de Voûte I. L'analyse avec un étalon interne avait permis de conclure à l'absence de fullerènes dans l'échantillon. Cette conclusion est donc applicable aux graphites de colonne montante.

Graphites de porte de four (GPS) : les analyses montrent la présence systématique de fullerènes dans tous les échantillons de graphites de porte.

Graphite et huile de vapocraqueur (GVC et HVC) : par comparaison avec l'étalon $C_{60}+C_{70}$ injecté dans des conditions chromatographiques identiques, un épaulement du pic de temps de $T_r=3,14$ mn de l'analyse de l'extrait toluénique de graphite de vapocraqueur semble correspondre aux fullerènes. De même pour les huiles de vapocraqueur, les fullerènes peuvent

être détectés au niveau de l'épaule du pic à $T_r=3,07$ mn. Dans les deux cas, la proportion de fullerènes est infiniment petite comparée aux HAP du mélange. La séparation donc la quantification s'avérant difficile et approximative, ces échantillons ne seront pas exploités.

II.4.a. Quantification des fullerènes dans les graphites :

La première étape de cette quantification consiste à établir les rendements d'extraction des graphites. Ensuite, nous évaluerons la quantité de fullerènes dans les extraits par HPLC.

II.4.b. Bilans massiques des extractions :

Nous avons extrait les graphites par sonication dans le toluène à température ambiante pendant 30 minutes (Tableau II-8).

<i>ECHANTILLON</i>	<i>Masse Graphite (g)</i>	<i>Volume Toluène (ml)</i>	<i>Masse extrait (g)</i>	<i>Rendement extraction (%)</i>
<i>GFT</i>	6,702	200	0,060	0,9
<i>GVD I</i>	15,169	150	0,235	1,5
<i>GVD II</i>	50,341	250	0,074	0,15
<i>GVD III</i>	14,960	150	0,068	0,45
<i>GCM</i>	41,162	250	8,094	19,7
<i>GPS I</i>	20,000	300	8,115	40,6
<i>GPS II - HAUT</i>	20,000	300	0,080	0,4
<i>GPS II - MILIEU</i>	20,000	300	0,180	0,9
<i>GPS II - BAS</i>	20,000	300	0,004	0,02
<i>GPS III</i>	20,000	300	1,400	0,47
<i>GVC</i>	150,000	500	,080	0,05
<i>NDC</i>	150	1000	0,000	0

Tableau II-8 : Résultats des rendements d'extraction des graphites par le toluène.

II.4.c. Evaluation du taux de fullerènes dans les extraits et dans les graphites :

Les réponses des fullerènes sont évaluées sur des solutions de référence pour chacun des échantillons en tenant compte des variations des conditions d'analyses. Les concentrations de

fullerènes sont déterminées dans les extraits toluéniques des différents graphites (Tableaux II-9 et II-10).

<i>ECHANTILLON</i>	<i>Aire (unités d'aire)</i>	<i>Concentration des extraits (g/l)</i>	<i>Volume (μl)</i>	<i>Réponse (masse/u.a.)</i>
<i>GVD III</i>	1559447	0,035	20	4,49 E-13
<i>GCM</i>	1559447	0,035	20	4,49 E-13
<i>GPS I</i>	159330	0,007	20	8,79 E-13
<i>GPS II - HAUT</i>	131407	0,150	20	2,28 E-11
<i>GPS II - MILIEU</i>	131407	0,150	20	2,28 E-11
<i>GPS II - BAS</i>	131407	0,150	20	2,28 E-11
<i>GPS III</i>	1734498	0,035	15	3,03 E-13

Tableau II-9 : Détermination des facteurs de réponse des fullerènes dans les extraits toluéniques.

<i>ECHANTILLON</i>	<i>Aire (unités d'aire)</i>	<i>Volume (μl)</i>	<i>[C] Fullerènes (g/l)</i>	<i>[C] Extrait (g/l)</i>	<i>Rapport [C]Fullerènes /[C]Extrait</i>
<i>GVD III</i>	10282	20	2,31 E-4	0,78	2,96 E-4
<i>GCM</i>	752	20	1,69 E-5	1,5	1,13 E-5
<i>GPS I</i>	477	20	2,14 E-5	2,0	1,07 E-5
<i>GPS II - HAUT</i>	130	20	1,48 E-4	1,2	1,23 E-4
<i>GPS II - MILIEU</i>	641	20	7,32 E-4	1,6	4,58 E-4
<i>GPS II - BAS</i>	144	20	1,64 E-4	1,1	1,49 E-4
<i>GPS III</i>	173575	30	1,76 E-3	0,84	2,32 E-3

Tableau II-10 : Détermination des concentrations de fullerènes dans les extraits.

Un bilan global est proposé en Tableau II-11 :

<i>ECHANTILLON</i>	<i>Rapport [C]Fullerènes /[C]Extrait</i>	<i>Masse extrait (g)</i>	<i>Rendement Extraction (%)</i>	<i>Evaluation masse fullerènes/tonne graphite (g)</i>
<i>GVD III</i>	$2,96 \cdot 10^{-4}$	0,068	0,45	1,33
<i>GCM</i>	$1,13 \cdot 10^{-5}$	8,094	19,7	2,23
<i>GPS I</i>	$1,07 \cdot 10^{-5}$	8,115	40,6	4,34
<i>GPS II - HAUT</i>	$1,23 \cdot 10^{-4}$	0,080	0,4	0,49
<i>GPS II -MILIEU</i>	$4,58 \cdot 10^{-4}$	0,180	0,9	4,12
<i>GPS II -BAS</i>	$1,49 \cdot 10^{-4}$	0,004	0,02	0,03
<i>GPS III</i>	$2,32 \cdot 10^{-3}$	1,400	0,47	162,4

Tableau II-11 : Rendements d'extraction et taux de fullerènes dans les sources existantes.

II.5. Discussion :

Il faut bien prendre garde de ne pas considérer ces rendements individuellement, mais dans leur ensemble : en effet, l'échantillon GPS I, par exemple, donne un rendement d'extraction fort intéressant (40,6 %), mais la proportion de fullerènes dans l'extrait ($1 \cdot 10^{-3}\%$) conduit à l'obtention de 4,34 grammes de fullerènes par tonne de graphite traitée (!). Réciproquement, le graphite GPS III a un rendement d'extraction très bas (0,47 %), compensé cependant par une proportion importante de fullerènes dans l'extrait (0,23 %), pour donner finalement 162,4 grammes de fullerènes par tonne de graphite.

Ces données permettent de conclure à la présence incontestable de fullerènes dans des résidus de la carbochimie. Elles révèlent malheureusement que ces sources sont difficilement exploitables, du fait de la très faible concentration des fullerènes.

CONCLUSIONS :

Nous avons fait la synthèse bibliographique des principaux procédés de fabrication des fullerènes. Il s'agit des méthodes de synthèse par arc électrique, par combustion d'hydrocarbures, ou par ablation laser de matériaux carbonés.

Notre recherche sur l'une des méthodes d'obtention des fullerènes est développée dans la partie expérimentale de ce chapitre :

En premier lieu, nous avons mis en place et testé un système de préparation de fullerènes par **ablation laser**. L'optimisation des paramètres de l'ablation a été réalisée sur un matériau de référence : le graphite. Ensuite la méthode a été appliquée à divers matériaux carbonés afin de juger de l'influence de la structure et de la composition des cibles sur la nature des espèces formées par laser. Nous avons montré que la distribution des clusters pouvait être modulée, ainsi que la proportion des fullerènes C₆₀ et C₇₀. Du reste, nous avons conclu que cette voie de synthèse ne correspondait pas aux besoins actuels en matière de fullerènes, tant sur le point de la capacité de production que sur les prix de revient, compte tenu des frais d'investissement et de fonctionnement. La méthode laser pourrait éventuellement être prise en compte dans des programmes de recherches d'obtention de fullerènes spéciaux (dopés par exemple), ou dans la formation de films minces.

La seconde partie du travail expérimental a consisté à détecter des fullerènes soit dans des suies de combustion du polystyrène, soit dans des matériaux carbonés ayant subi un traitement thermique. Certains échantillons contenant des fullerènes ont pu être extraits des lots testés et une quantification des fullerènes a pu être faite. Il s'avère que la combustion du polystyrène conduit à la formation de fullerènes, dans des proportions pouvant atteindre 1,5 grammes de fullerènes par kilogramme de polystyrène brûlé, soit encore 4 % de l'extrait toluénique des suies produites. En ce qui concerne les résidus carbonés de la carbochimie, des fullerènes ont pu être détectés de manière incontestable, mais leur proportion est trop faible pour envisager une exploitation de ces sources.

Il n'en reste pas moins que cette découverte est une curiosité si elle n'est pas un succès économique dans la mesure où la quantité de fullerènes fabriqués dans les fours à coke est gigantesque, compte-tenu des tonnages de coke produits depuis au moins cent cinquante ans !

CHAPITRE III : EXTRACTION ET PURIFICATION DES FULLERENES

INTRODUCTION :

Le besoin de séparer et purifier les fullerènes ne s'est fait sentir qu'en 1990 lorsque Krätschmer et al., 1990 ont été capables de produire des quantités de l'ordre du milligramme. Séparer ces molécules s'est avéré de première importance, pour leur caractérisation physique et chimique, mais aussi pour la recherche des propriétés de ces molécules nouvelles.

Purifier les fullerènes signifie les extraire des suies produites par les différentes méthodes de synthèse, les isoler des autres molécules (notamment les HAP), mais aussi les séparer entre eux, pour produire des molécules pures ou ultra pures (concentration supérieure à 99,9 %).

Nous présentons dans ce chapitre :

1. une revue bibliographique sur les méthodes de séparation et de purification des fullerènes ;
2. les méthodes de séparation des fullerènes que nous avons développées à *SEPAREX* et les résultats obtenus ;
3. nos conclusions.

BIBLIOGRAPHIE :

Globalement, la littérature fait part des recherches sur la séparation des fullerènes au stade analytique. Rares sont les informations filtrant des sociétés travaillant sur les purifications à large échelle : la société Hoechst, la première en Europe à mettre sur le marché des fullerènes à bas prix (moins de 1000 FF par gramme) a gardé secrètes les informations sur sa méthode de production.

Il n'est pas inutile de préciser que parmi les fullerènes, C_{60} et C_{70} sont actuellement les plus convoités. Ces deux molécules sont très majoritaires dans les distributions de fullerènes produits par les différentes méthodes de synthèse. Elles sont donc au centre des problèmes de purification.

Nous avons publié une revue bibliographique sur l'état des travaux concernant la séparation des fullerènes, que nous proposons en Annexe E.

Nous aborderons d'abord la solubilisation de C_{60} dans les solvants organiques : mis à part les valeurs expérimentales obtenues pour C_{60} dans divers solvants, nous verrons que les prévisions de la solubilité de C_{60} ou tout autre fullerène dans un solvant quelconque sont choses hasardeuses. Cependant, le paramètre solubilité est un paramètre clé pour les nombreuses techniques de purification des fullerènes qui seront abordées : pour l'extraction, qui peut constituer une étape de prépurification à part entière, puis pour la chromatographie liquide, pour laquelle le choix judicieux du solvant permet d'augmenter la sélectivité ou la productivité d'une séparation, ce qui est également le cas pour les méthodes utilisant du charbon actif, du tamis moléculaire ou un gel de perméation. Enfin le choix du solvant est primordial en chromatographie préparative, pour laquelle des paramètres économiques, intégrant le coût du solvant, sa toxicité ou son recyclage s'ajoutent aux problèmes techniques cités.

PARTIE EXPERIMENTALE :

Le travail que nous présentons a été mis en oeuvre par la société *SEPAREX* avec le but de mettre au point une méthode de purification des fullerènes à l'échelle préparative. Les recherches des conditions de séparation répondent donc plus à une logique industrielle qu'à une logique de laboratoire universitaire. Ceci explique les raisons de certains choix guidés par des soucis de productivité et de coûts économiques.

Le plan de ce paragraphe reprend le chemin logique et chronologique de l'étude que nous avons menée, nous commencerons par l'extraction des fullerènes des suies dont l'étude a été réalisée au LSMCL, nous mettrons ensuite au point une méthode de prépurification des extraits, qui permet d'éliminer simplement les HAP lorsqu'ils sont présents dans l'extrait, enfin nous déterminerons des conditions de séparation des fullerènes (phase stationnaire, phase mobile) au stade laboratoire, puis leur application à l'échelle semi-préparative afin d'évaluer des coûts de purification des fullerènes dans nos conditions. Ces derniers résultats seront extrapolés à l'échelle préparative.

A. EXTRACTION DES FULLERENES A PARTIR DES SUIES :

I. Les matériaux de départ :

Les suies dont sont issus les fullerènes à séparer sont dans cette étude :

- des suies d'arc électrique (origine Technocarbo-France) ;
- des suies de combustion du benzène (origine TDA Research-USA), dont nous ne connaissons pas les paramètres de préparation. Les conditions de la combustion sont toutefois sans aucun doute proches de celles données dans le chapitre I. En effet, Mc Kinnon et Haufler, des auteurs cités en partie bibliographique, sont employés par TDA Research.

Comme nous l'avons vu dans la partie "synthèse de fullerènes", les suies d'arc électrique ne contiennent pratiquement que des insolubles dans le toluène et des fullerènes, mais peu d'HAP. La distribution de ces fullerènes est étroite (peu de fullerènes inférieurs tels C_{40} ou C_{50} , ou supérieurs tels $C_{76/78}$, C_{84} ou C_{90} sont présents dans le mélange). De plus, C_{60} est toujours majoritaire en concentration devant C_{70} (la spectrométrie de masse donne un rapport d'intensité des pics C_{60}/C_{70} d'environ 85:15) (Figure III-1).

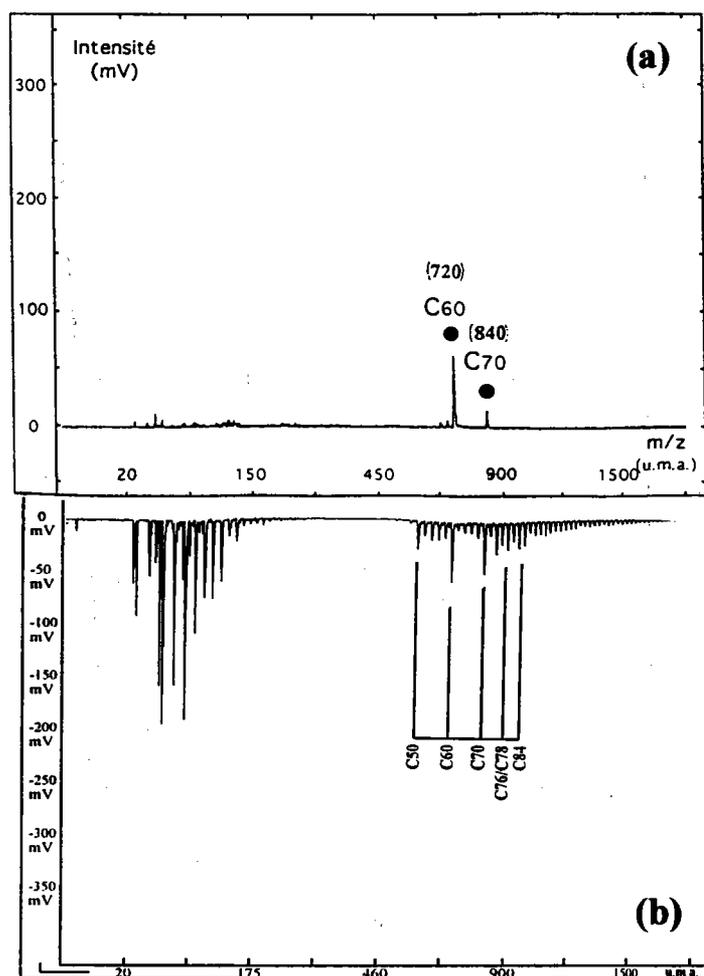


Figure III-1 : Analyse par microsonde LAMMA (ions négatifs) d'un extrait de suies d'arc électrique (a) ; d'un extrait de suies de combustion du benzène (b).

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux suies de combustion d'aromatiques, car les distributions et les proportions relatives des fullerènes y sont originales : obtention de fullerènes inférieurs et de fullerènes supérieurs dans des quantités notables, et rapport C_{70}/C_{60} proche de 60/40. Le Tableau III-1 donne les rapports moyens des intensités des pics de C_{50} , C_{60} , C_{70} et C_{84} , mesurés par spectrométrie de masse (microsonde LAMMA). Disposer en concentration notable de ces espèces "rares" dans le produit de départ permet d'en diminuer le prix de revient.

	C_{50}/C_{60}	C_{70}/C_{60}	C_{84}/C_{60}
Suies d'arc électrique (Suies Techno-Carbo)	0	0,44	0,16
Suies de combustion (Suies TDA Research)	0,43	0,66	0,37

Tableau III-1 : Rapports moyens des intensités des pics des fullerènes présents dans les suies déterminés par LAMMA.

II. Extraction :

II.1. Systèmes d'extraction :

Les techniques d'extraction qui ont été utilisées et comparées sont l'extraction par ultrasons, par soxhlet, par kumagawa et à reflux.

Dans le cas de l'extraction par ultrasons ou à reflux, les suies sont traitées par un solvant qui, au bout d'un certain temps, est chargé en espèces solubles, voire saturé. Dans l'extraction par soxhlet ou par kumagawa, les suies sont extraites à chaque cycle par du solvant vierge.

Une autre différence est la température d'extraction. Un exemple de ces températures est reporté dans le Tableau III-2 pour le toluène, ainsi que les résultats d'extractions avec ce solvant pour les quatre techniques utilisées. Il semblerait que **les techniques pour lesquelles la température du solvant en contact avec les suies est la plus grande conduisent aux meilleurs rendements** massiques d'extraction. Le meilleur rendement est obtenu pour l'extraction au kumagawa (27%), soit avec un solvant non saturé en fullerènes et à température d'ébullition du solvant.

<i>Méthode d'extraction</i>	<i>Température d'extraction</i>	<i>Rendement en masse</i>
<i>Sonication</i>	30 °C	12,7 %
<i>Soxhlet</i>	70 °C	15,2 %
<i>Kumagawa</i>	proche ou égale à 111 °C	26,7 %
<i>Reflux</i>	111 °C	18,2 %

Tableau III-2 : Température d'extraction pour les différentes méthodes étudiées (conditions : volume de toluène = 300 ml, durée d'extraction = 24 h., masse des lots de suies = 1 g).

Ceci semble en contradiction avec les résultats de Ruoff et col. (a et b), 1993 pour lesquels la température la plus favorable pour la solubilisation de C_{60} est $T=280K$. Ne négligeons cependant pas le fait que les mesures de solubilité de Ruoff et col. (a et b), 1993 portent sur une poudre de C_{60} pur, déjà extrait et déjà purifié. Dans notre cas, nous travaillons avec une distribution de fullerènes dans une matrice complexe que constituent les suies d'arc électrique ou les suies de combustion.

Par ailleurs, nous pouvons affirmer que la nature de la méthode d'extraction influence peu les rapports d'intensités des pics C_{70}/C_{60} mesurés par microsonde LAMMA, comme le montre le Tableau III-3. Une température d'extraction supérieure semble toutefois légèrement favoriser le rendement en C_{70} (Pahler, 1992).

	Analyse en ions négatifs	Analyse en ions positifs
<i>Sonication</i>	0,19 ± 0,03	0,21 ± 0,06
<i>Soxhlet</i>	0,24 ± 0,06	0,23 ± 0,05
<i>Kumagawa</i>	0,21 ± 0,04	0,26 ± 0,03
<i>Reflux</i>	0,27 ± 0,05	0,27 ± 0,05

Tableau III-3 : Rapports des intensités de pics C_{70}/C_{60} mesurés par LAMMA en mode négatif et en mode positif.

II.2. Solvants d'extraction :

II.2.a. Extraction des suies d'arc électrique :

Les rendements d'extraction des suies d'arc électrique par soxhlet avec différents solvants ne sont pas marqués par des différences sensibles entre les rendements d'extraction (Tableau III-4). Par contre, les rapports d'intensité de pics C_{70}/C_{60} obtenus par spectrométrie de masse avec ionisation laser, en mode négatif, semblent liés à la température d'ébullition du solvant d'extraction, mais aussi et surtout aux propriétés physicochimiques des solvants (polarité, caractère électronique, etc.). Les résultats exposés dans le Tableau III-4 peuvent être mis en parallèle avec ceux obtenus par Smart et al., 1992 (Tableau III-5).

Solvant	Température d'ébullition (°C)	Rapport C_{70}/C_{60} (mode négatif)	Rendement
<i>Toluène</i>	111	0,23	15,2 %
<i>Heptane</i>	98	0,21	14,5 %
<i>Hexane</i>	69	0,14	14,8 %

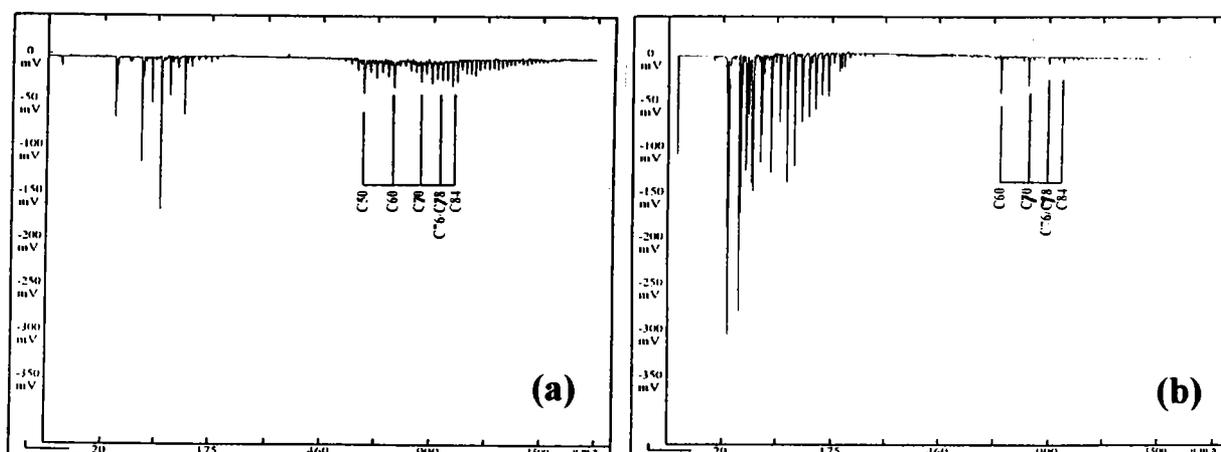
Tableau III-4 : Rendements massiques d'extraction avec le soxhlet en faisant varier le solvant.

<i>Solvant</i>	<i>Température d'ébullition</i>	<i>Rapport C70/C60 (mode négatif)</i>	<i>Rendement</i>
<i>Méthyl-naphtalène</i>	240 °C	0,45	22,5 %
<i>1,2,3 trichlorobenzène</i>	214 °C	0,85	31,1 %
<i>Tétraméthyle benzène</i>	162 °C	0,57	7,4 %
<i>Xylène</i>	139 °C	0,40	3,6 %
<i>Dichlorométhane</i>	40 °C	-	3,3 %

Tableau III-5 : Rendements d'extraction des suies d'arc électrique par différents solvants (d'après Smart et al., 1992).

II.2.b. Extraction des suies de combustion :

La méthode d'extraction par soxhlet avec le toluène a permis d'extraire majoritairement C₆₀ et C₇₀ des suies de départ. Par contre, les fullerènes "rares", parmi lesquels C₅₀ et C₈₄ restent dans les suies, comme en témoignent les spectres LAMMA donnés en Figure III-2. Nous avons donc utilisé le dichlorotoluène et la N-Méthyl pyrrolidone (NMP), des solvants réputés pour leur propriété extractive, notamment vis-à-vis des aromatiques. Le Tableau III-6 montre les résultats de l'extraction.



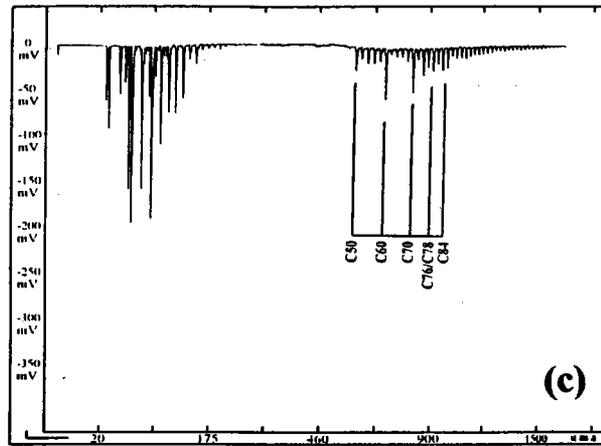


Figure III-2 : Analyse par microsonde LAMMA (ions négatifs) de suies brutes de combustion du benzène (a), de l'extrait de ces suies (b), des résidus d'extraction (c).

Méthode d'extraction	Solvant	Rapport C70/C60 (mode négatif)	Rapport C84/C60 (mode négatif)	Rendement d'extraction
Reflux	Toluène	0,82	0,21	18,2 %
Reflux	Dichlorotoluène	1,22	0,28	13,4 %
Reflux	NMP	-	-	48,0 %

Tableau III-6 : Extraction des suies de combustion (d'après Pahler, 1992).

Mise à part la NMP, la température d'ébullition des solvants employés ne semble pas jouer un rôle premier dans les rendements d'extraction. Par ailleurs, l'emploi de ces solvants à haut point d'ébullition ne permet pas d'avantage d'extraire C₅₀, les proportions de fullerènes supérieurs C₇₀ et C₈₄ sont toutefois augmentées.

Conclusion :

Les résultats montrent que la méthode d'extraction influence sensiblement les rendements d'extraction des fullerènes (le meilleur résultat étant obtenu pour l'extraction au Kumagawa). Par contre, le lien entre la température d'ébullition et la quantité extraite est plus difficile à établir. Les qualités du solvant d'extraction sont plutôt en rapport avec ses propriétés physico-chimiques, notamment ses propriétés électroniques et sa "polarité".

B. ETAPE DE PREPURIFICATION : ELIMINATION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES :

Quels que soient les mécanismes de formation des fullerènes, la présence d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les extraits toluéniques de suies est mise en évidence dans tous les cas. Cependant, les pourcentages d'HAP varient sensiblement d'une méthode de production à une autre : les suies d'arc électrique en contiennent peu tandis que les suies de combustion d'hydrocarbures en contiennent parfois plusieurs dizaines de pourcents en masse (de 4 % dans les suies de *TDA research* à plus de 90 % dans des suies de combustion d'aromatiques produites à *SEPAREX*).

La méthode de séparation que nous visons, la chromatographie liquide, permet la séparation des HAP et des fullerènes. Cependant, c'est une technique coûteuse ; une forte proportion d'HAP dans le mélange à traiter contribue donc à augmenter le coût de purification des fullerènes.

La différence de structure entre les HAP et les fullerènes laisse supposer qu'une autre voie plus simple permettrait de les séparer, réduisant les coûts globaux de purification.

Les méthodes de prépurification que nous avons étudiées sont :

- la solubilisation sélective des HAP par un solvant ;
- l'adsorption sur tamis moléculaire ;
- l'adsorption sur charbon actif ;
- l'adsorption sur une phase aromatique.

I. Extraction sélective à l'éther diéthylique :

L'utilisation de l'éther diéthylique est usuelle pour éliminer les HAP des suies d'arc électrique (Taylor et al., 1990). C'est également la méthode employée par TDA Research (Figure III-3). Après le "lavage" par l'éther diéthylique, nous obtenons une fraction soluble dans l'éther (contenant les HAP) et une fraction insoluble (contenant les fullerènes ainsi que des HAP résiduels).

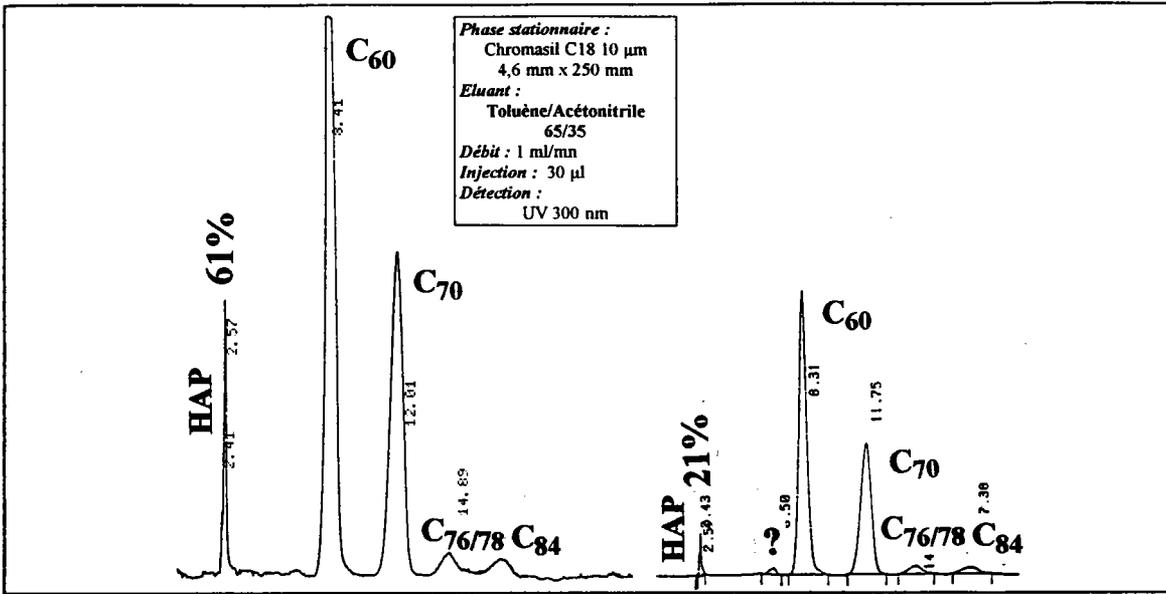


Figure III-3 : Effet du lavage à l'éther diéthylique sur des suies de combustion du Benzène. Avant traitement (a) et après traitement (b).

Par contre, les suies de combustion d'hydrocarbures contenant une large prépondérance d'HAP (plus de 90%), le "lavage" ne conduit pas à l'élimination satisfaisante des HAP (Figure III-4). Le cas se serait probablement retrouvé pour le traitement des résidus des industries carbochimiques.

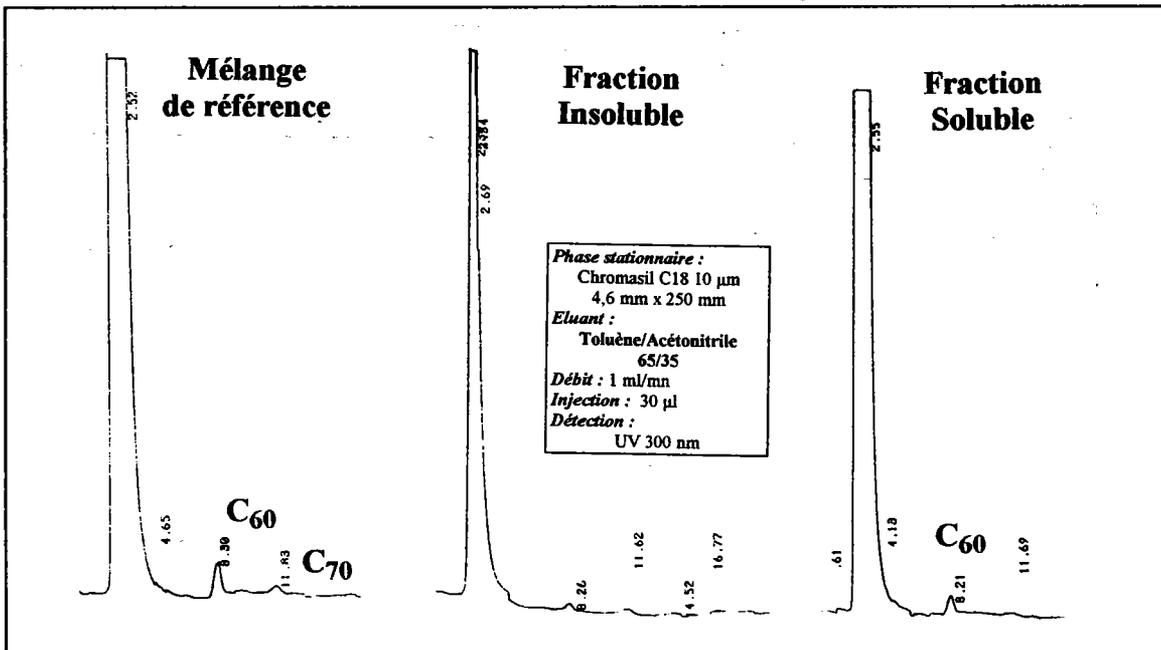


Figure III-4 : Effet du lavage à l'éther diéthylique sur des suies de combustion d'hydrocarbures contenant une large proportion d'HAP. Avant traitement (a) ; après traitement phase insoluble dans l'éther(b) et phase soluble dans l'éther.

Notons bien que les rapports d'aires des pics des HAP et des fullerènes et les rapports des concentrations de ces espèces ne sont pas équivalents. En effets, ces espèces ont des facteurs de réponse différents vis-à-vis des détecteurs employés.

Notre interprétation de l'inefficacité du traitement par lavage à l'éther diéthylique de ces extraits est la suivante : la sélectivité de l'éther vis-à-vis des HAP est insuffisante dans le cas des mélanges riches en HAP, ce qui conduit les HAP (ou les fullerènes) à se répartir dans les deux fractions, conduisant à des fractions avec les proportions de HAP et de fullerènes de départ. L'efficacité de cette étape de purification par extraction sélective dépend aussi bien sûr de la nature des HAP présents dans le mélange.

En conclusion, nous préconiserons la méthode du lavage à l'éther diéthylique comme étape de prépurification dans le cas d'extraits contenant peu de HAP.

II. Adsorption sur tamis moléculaire : méthode par élution :

Les tamis moléculaires sont des alumino-silicates métalliques possédant une structure cristalline tridimensionnelle constituée par un assemblage de tétraèdres. Ces tétraèdres sont formés par quatre atomes d'oxygène qui forment les sommets, et qui entourent soit un atome de silicium, soit un atome d'aluminium. On distingue les tamis moléculaires de porosité 3Å, 4Å et 5Å (type A), représentés par la formule : $\text{Na}_{12} \cdot [(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et le tamis moléculaire type 10Å (type 13X), représenté par la formule $\text{Na}_{12} \cdot [(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Figure III-5).

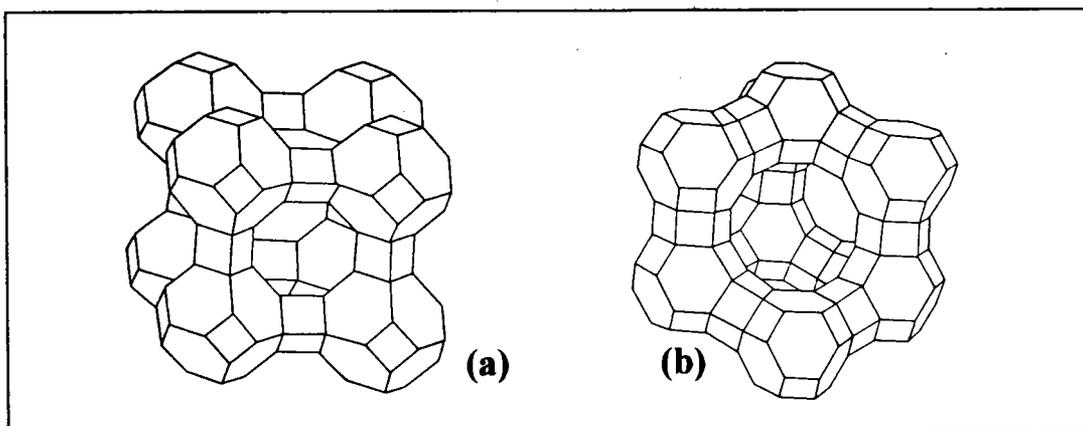


Figure III-5 : Schéma du tamis moléculaire 5A (a) et 13X (b)

Les tamis moléculaires offrent un degré maximum de sélectivité grâce à leur structure cristalline et à leur diamètre de pore précisément déterminé. Leur utilisation pour adsorber certains HAP, C_{60} (7 Å de diamètre) et/ou C_{70} (diamètres de 7 et 10 Å) paraît propice.

Nous avons mis en oeuvre deux types de tamis moléculaires : l'un de 5Å de porosité et l'autre de 10Å.

II.1. Tamis moléculaire 5A :

1 ml d'une solution 10 g/l d'extrait de suies de combustion d'aromatiques obtenues à *SEPAREX* (rapport HAP/fullerènes d'environ [98:2] en masse) est déposé sur un lit de tamis moléculaire de 5 Å de porosité (colonne de verre de 1 cm de diamètre et 30 cm de hauteur). L'éluion se fait par du n-hexane ; une dizaine de fractions de 2 ml sont collectées puis analysées par chromatographie liquide en phase inverse.

Globalement, toutes les fractions sont identiques : chacune présente à la fois un pic pour les HAP et un pic pour C₆₀. C₇₀ se trouve en dessous du seuil de détection. Le chromatogramme type d'une fraction ainsi que l'analyse de l'extrait C₆₀+C₇₀ de référence sont donnés en Figure III-6.

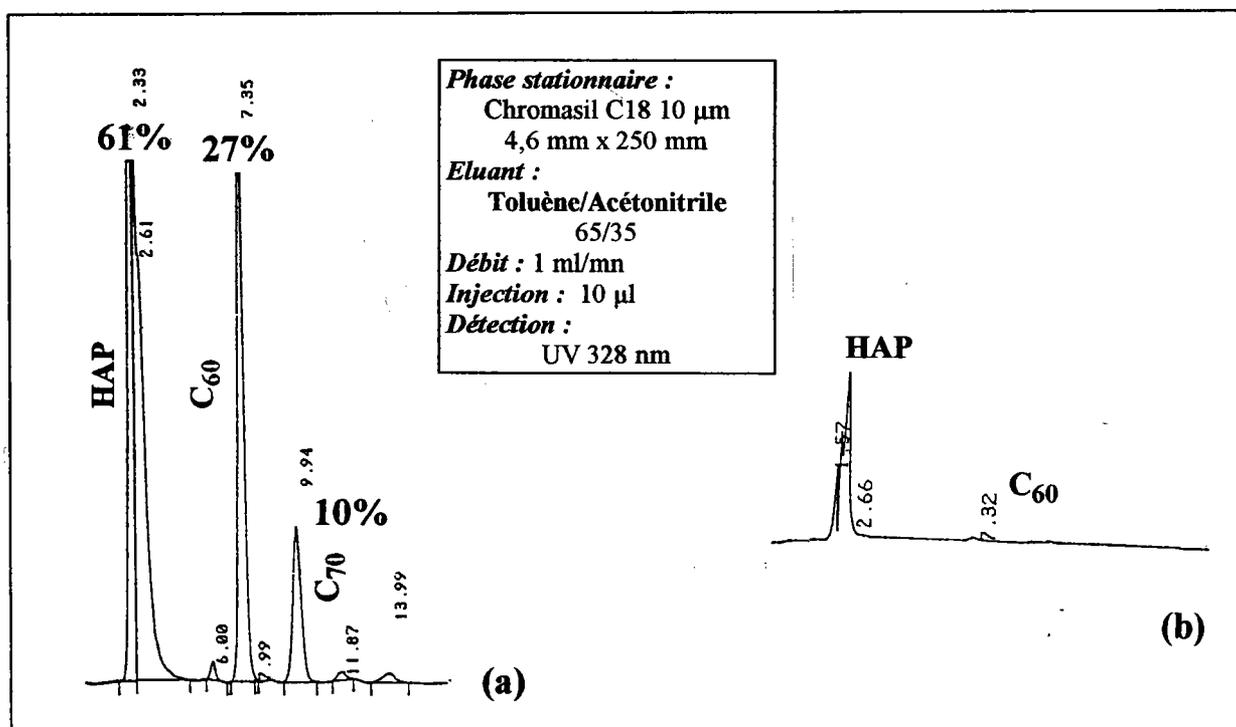


Figure III-6 : Analyse HPLC du mélange étalon (a) et d'une fraction éluée sur le tamis moléculaire 5A (b).

La filtration sélective des HAP par le tamis moléculaire 5Å n'est donc pas effective.

II.2. Tamis moléculaire 13X :

Le même protocole est appliqué, en utilisant du tamis moléculaire de 10Å de porosité.

Le pic élué à 2,54 min lors de l'analyse des fractions semble correspondre aux HAP (Figure III-7). Ni C₆₀, ni C₇₀ ne sont détectés dans les premières fractions. Par contre, la fraction collectée après l'éluion de 12 ml de n-hexane contient trois types de pics (Figure III-8) :

- un pic à Tr=2,54 min : toluène ou HAP de faible poids moléculaire ;
- un pic à Tr=5,27 min : certainement des HAP, certainement de plus haute masse moléculaire que ceux élués à Tr=2,54 min ;
- un pic à Tr=7,08 min : C₆₀, suivi par une trace de C₇₀.

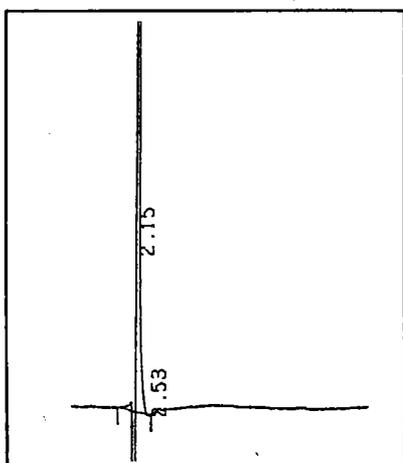


Figure III-7 : Fractions collectées après passage sur tamis 13X.

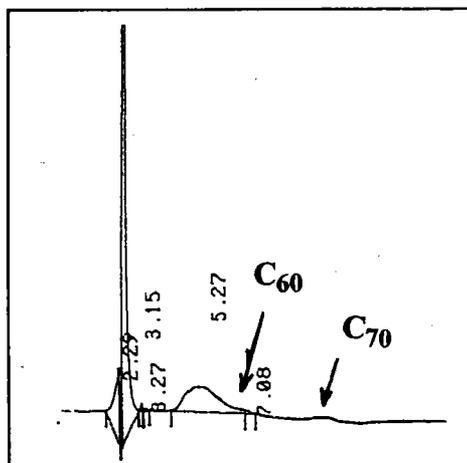


Figure III-8 : Fraction collectée après l'éluion de 12 ml de solvant.

Il semblerait donc que l'emploi de tamis moléculaire 13X permette de différencier certains HAP des fullerènes. Malgré tout, la fraction contenant les fullerènes contient une proportion notable d'HAP.

III. Adsorption sur tamis moléculaire : méthode discontinue :

Approche intuitive : un flacon contenant une solution d'HAP de concentration inconnue dans le toluène (provenant de la combustion de polystyrène) et du tamis moléculaire 10Å est agité. La solution s'échauffe en se décolorant. Nous pouvons en déduire qu'il y a adsorption sur le

tamis moléculaire, provoquant ce dégagement de chaleur. Il reste à savoir si cette adsorption peut être sélective vis-à-vis des HAP par rapport aux fullerènes.

III.1. Test sur un mélange de référence :

Pour cette expérience, nous disposons d'un extrait toluénique de la fraction insoluble dans l'éther des suies de combustion de polystyrène préparées à *SEPAREX*. Cet extrait contient environ 2% de fullerènes en masse, ce qui est insuffisant pour éprouver la méthode de prépurification par tamisage moléculaire. Nous avons donc constitué un mélange étalon avec 75% (en volume) de l'extrait environ 20 g/l et 25% d'extrait toluénique C₆₀+C₇₀ 7 g/l.

Les tamis 5A et 13X sont mis en contact avec les solutions artificielles dans deux lots distincts de 25 ml, à raison d'un gramme de tamis par 10 ml de solution. Les lots sont agités pendant une minute. Les résultats des analyses HPLC sont donnés dans la Figure III-9. et le Tableau III-7. Nous observons une augmentation des proportions de C₆₀ et C₇₀ dans les solutions. Du reste, le traitement paraît plus efficace avec le tamis moléculaire 13X.

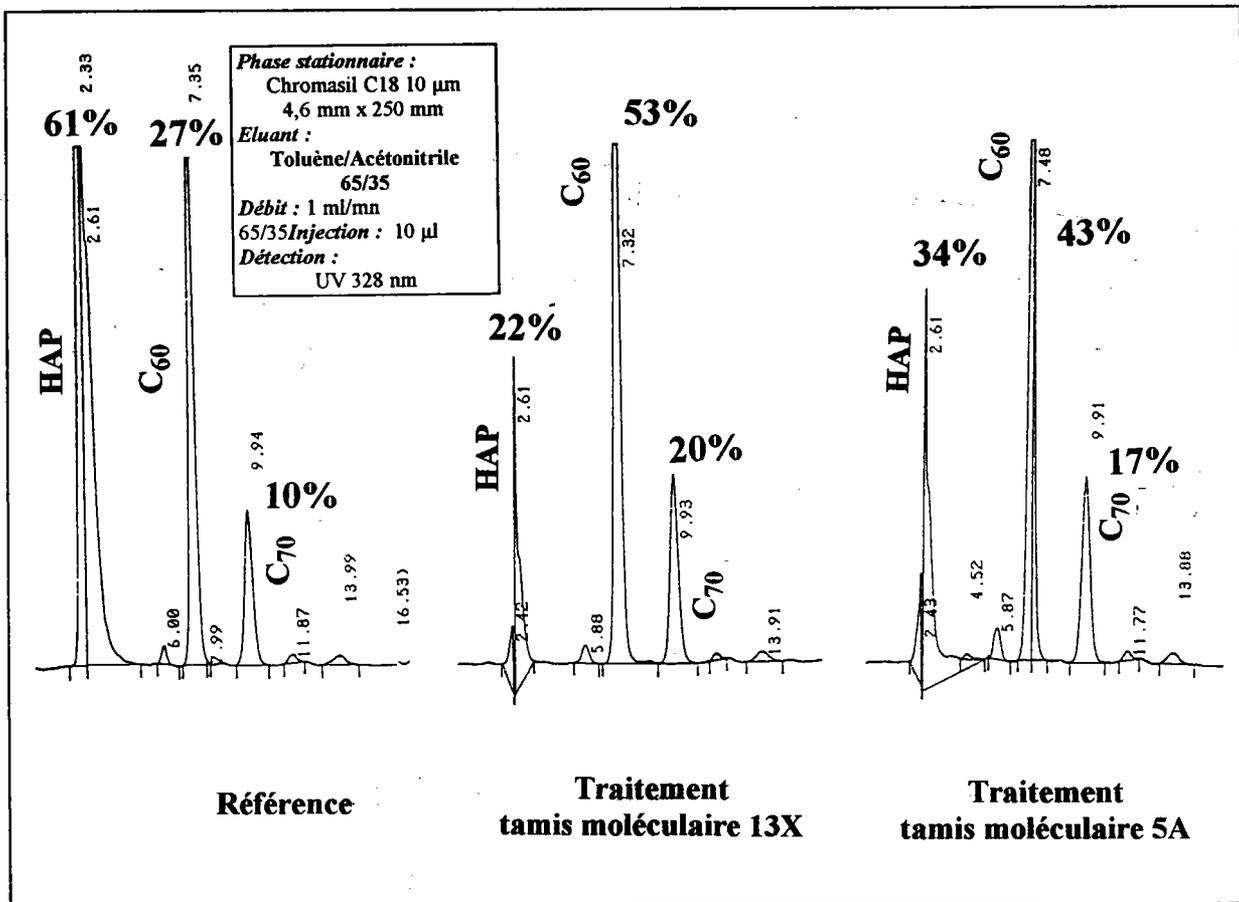


Figure III-9 : Traitement d'un mélange de référence fullerènes/HAP par tamis moléculaire 5A et 13X.

	HAP	C60	C70
Mélange de départ	61 %	27 %	10 %
Filtration 5A	34 %	43 %	17 %
Filtration 10A	22 %	53 %	20 %

Tableau III-7 : Evolution des proportions des composantes d'un mélange fullerènes/HAP soumis au traitement par tamis moléculaire.

Il faut remarquer que les rapports C_{60}/C_{70} restent constants et égaux à 2,5.

III.2. Test sur un mélange réel :

La solution toluénique environ 20 g/l contenant environ 2% de fullerènes est testée. L'expérience est menée avec le tamis 13X, qui a donné les meilleurs résultats sur le mélange de référence. Les analyses HPLC sont données en Figure III-10.

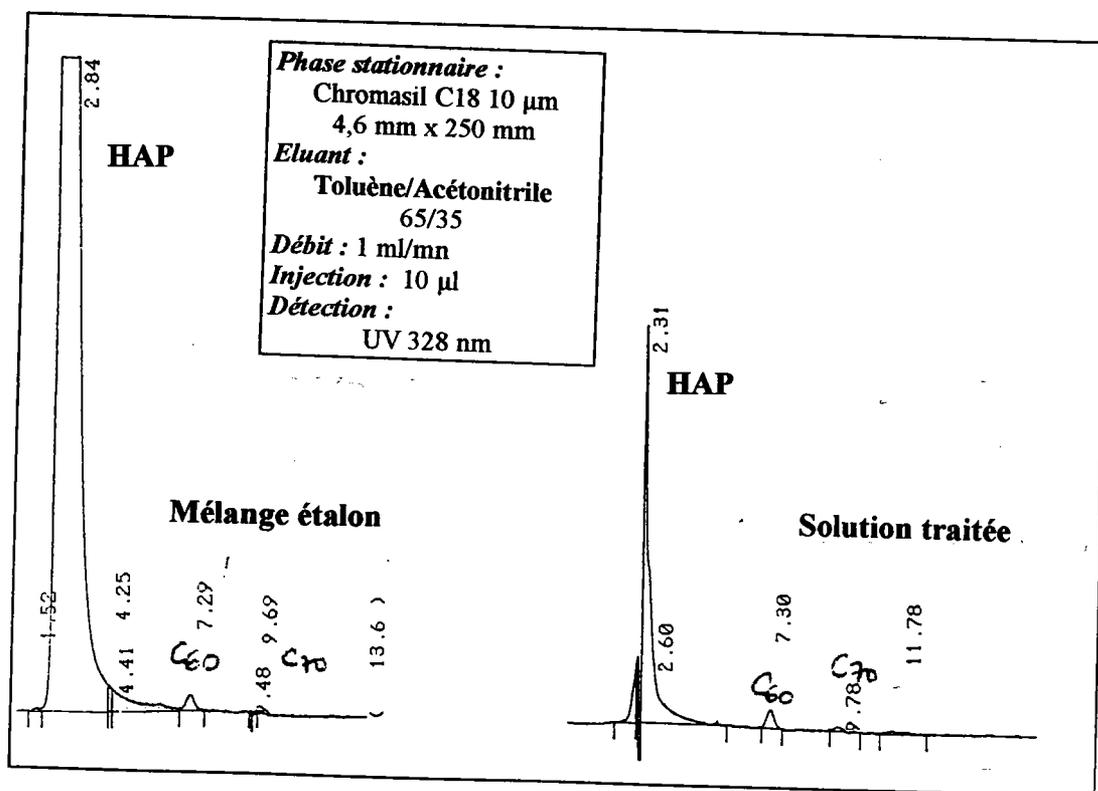


Figure III-10 : Traitement d'un mélange réel fullerènes/HAP par tamis moléculaire 13X.

Une nouvelle fois nous pouvons observer la diminution de l'aire du pic des HAP, sans que les pics des fullerènes soient altérés (Tableau III-8).

	<i>Produit brut</i>	<i>Produit après traitement</i>
<i>HAP</i>	97,6 %	88 %
<i>C60</i>	0,8 %	5 %
<i>C70</i>	0,1 %	1,5 %

Tableau III-8 : Evolution des aires relatives des composants du mélange avec le traitement.

L'adsorption préférentielle des HAP sur le tamis moléculaire est démontrée.

IV. Autres tentatives d'adsorption sélective des HAP :

Nous avons sélectionné d'autres support pouvant adsorber sélectivement les HAP : la phase tétrachlorophthalimide (nommée TCP) fournie par le Dr FELIX (Université de BORDEAUX) et le charbon actif Norit A.

IV.1. Adsorption sur phase TCP :

En chromatographie liquide, le fonctionnement de cette phase est basé sur les interactions entre les électrons π du support et ceux des solutés. Bien que les familles des fullerènes et des HAP possèdent toutes deux des électrons π , la structure de ces deux types de molécules est différente : les fullerènes sont des molécules sphériques, tandis que les HAP ont une structure plane, offrant une interaction supérieure à celle d'un fullerène, à surface projetée identique.

Nous avons donc utilisé un procédé consistant à faire passer le mélange HAP/fullerènes [75:25] (le mélange de référence utilisé précédemment) dans une pré-colonne remplie de phase TCP, puis séparer les espèces ainsi "filtrées" sur une phase inverse classique. Deux volumes de pré-colonne ont été utilisés : $0,9 \text{ cm}^3$ et $0,2 \text{ cm}^3$, soit un rapport de 4,5 entre les quantités de phase.

Les analyses du mélange de référence avant et après traitement sont données sur la Figure III-11 et l'évolution des aires des différentes espèces a été mesurée (Tableau III-9). La pré-colonne de $0,2 \text{ cm}^3$ ne semble pas suffire pour traiter la quantité injectée (bien qu'elle ne soit que de $10 \mu\text{l}$!). Par contre, le traitement avec la pré-colonne de $0,9 \text{ cm}^3$ donne de bons résultats, meilleurs même que ceux obtenus avec le tamis moléculaire de 13X (pour lequel la proportion d'HAP avait été descendue à 22%).

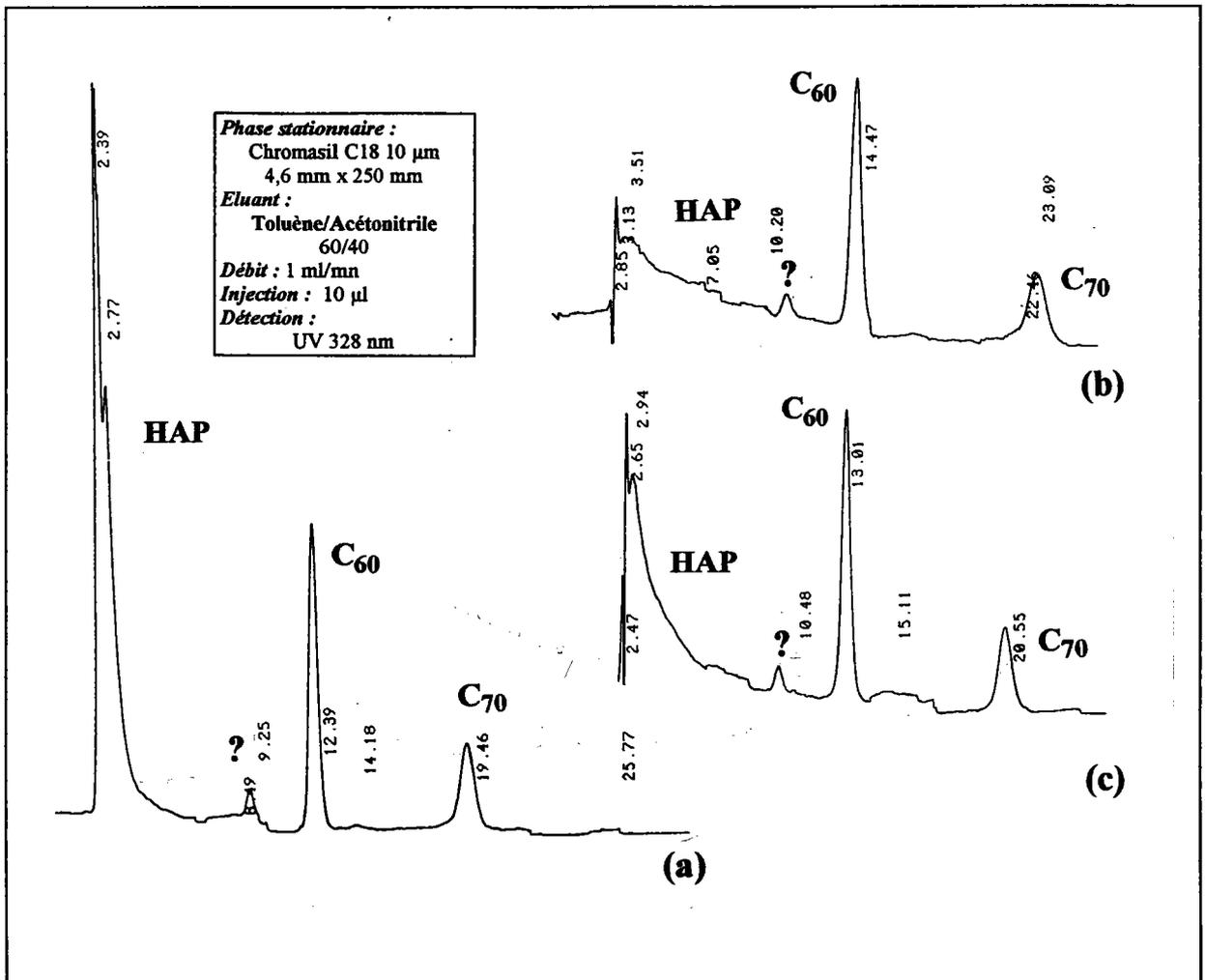


Figure III-11 : Analyse d'un mélange de référence (a) après élution sur une pré-colonne remplie de phase TCP (volume de la pré-colonne = 0,9 cm³ (b) et 0,4 cm³ (c)).

	Mélange de référence	Produit après traitement pré-colonne de 0.2 cm ³	Produit après traitement pré-colonne de 0.9 cm ³
HAP	67 %	59 %	16 %
C ₆₀	20 %	26 %	55 %
C ₇₀	10 %	12 %	25 %

Tableau III-9 : Evolution en pourcentage des aires d'HAP et de fullerènes mesurées par HPLC lors du passage sur la pré-colonne remplie de phase TCP.

Nous constatons toutefois que la proportion relative de C₆₀ et de C₇₀ est modifiée au cours du traitement, C₇₀ étant plus retenu (Tableau III-10).

	Mélange de référence	Produit après traitement pré-colonne de 0.2 cm ³		Produit après traitement pré-colonne de 0.9 cm ³	
C60	588	599	69 %	603	73 %
C70	268	267	31 %	223	27 %

Tableau III-10 : Influence du traitement TCP sur les proportions C60/C70.

En conclusion, nous obtenons une élimination sélective des HAP, mais la trop faible capacité de traitement de cette phase et la modification des rapports C₆₀/C₇₀ ne permettent pas d'utiliser ce système.

IV.2. Adsorption sur charbon actif Norit A :

Le même protocole est appliqué en utilisant du charbon actif Norit A dans une pré-colonne de 0,4 cm³. L'analyse du mélange de référence après son passage sur le charbon actif et dans la colonne HPLC est donnée en Figure III-12.

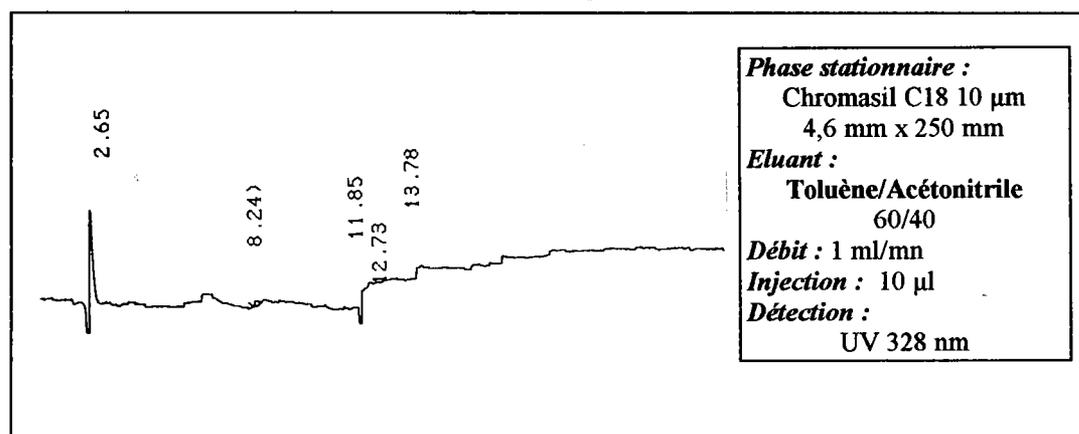


Figure III-12 : Analyse d'un mélange de référence après élution sur une pré-colonne remplie de charbon actif (volume de la pré-colonne = 0,4 cm³).

Le charbon actif retient toutes les molécules, sans sélectivité. Il ne peut donc pas être utilisé comme procédé de pré-purification d'un mélange HAP/fullerènes.

Conclusions :

Quatre méthodes de prépurification des extraits bruts de suies contenant des fullerènes ont été étudiées :

1. ***l'extraction sélective par l'éther diéthylique*** : cette méthode est utilisable pour les **suies contenant peu de HAP** (les suies d'arc électrique par exemple). Cependant, dans le cas de suies de combustion comportant une forte proportion d'HAP, la méthode n'est pas applicable ;
2. ***l'adsorption sélective sur tamis moléculaire*** : la mise en contact par élution d'un extrait contenant HAP et fullerènes avec le tamis 13X s'est montrée plus efficace qu'avec le tamis 5A. **La méthode discontinue conduit à une capture sélective des HAP par les tamis 13X et 5A**, avec des résultats proches. Nous constatons que la méthode est efficace, même pour des fortes proportions d'HAP ;
3. des essais de rétention des HAP sur une ***pré-colonne chromatographique remplie de phase stationnaire TCP*** permettent de diminuer le taux d'HAP dans un mélange, mais en modifiant très légèrement la proportion C_{60}/C_{70} ;
4. enfin ***le charbon actif*** adsorbe sans distinction les HAP et les fullerènes, rendant la méthode inexploitable.

Les méthodes de pré-purification conseillées sont donc le lavage à l'éther diéthylique pour les extraits contenant peu d'HAP et la filtration sur tamis moléculaire 13X en traitement simple ou multiple dans les autres cas.

C. SEPARATION ET PURIFICATION PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE (C.L.H.P.) :

Notre objectif est de proposer un procédé de séparation des fullerènes pouvant être extrapolé à l'échelle préparative. Dans un premier temps, nous avons sélectionné et testé des systèmes de phases et d'éluants sur des colonnes analytiques. Ensuite, nous avons étudié sur des colonnes semi-analytiques (diamètre interne = 10,7 mm) l'influence de la quantité de charge injectée sur la séparation des fullerènes. Enfin nous avons effectué des séparations sur des colonnes de 50 mm de diamètre interne.

I. Sélection des phases stationnaires et mobiles :

Nous avons délibérément choisi des phases stationnaires utilisables à l'échelle préparative, ce qui a limité les possibilités et peut-être éliminé des phases très performantes. Dans ces termes, les critères de choix de la phase sont sa sélectivité vis-à-vis des fullerènes, son coût modeste ainsi que sa disponibilité "en vrac" à l'échelle de plusieurs kilogrammes.

Nous avons fait des tests :

- avec de la silice vierge ;
- avec des silices greffées octadécyle, nous proposerons dans ce cas des schémas de production préparative ;
- avec une phase type PIRKLE (tétrachlorophtalimide (TCP)), qui donne de très bons résultats en analyse, mais qui n'est, a priori, pas disponible en grosses quantités ;
- avec une phase graphite.

I.1. Séparation sur silice vierge :

Dans la bibliographie, la séparation des fullerènes se fait sur silice vierge avec un éluant heptane (hexane) / acétate d'éthyle ou heptane (hexane) / isopropanol, les proportions des solvants jouant sur la polarité de l'éluant, et donc sur la rétention des produits.

Nous proposons des chromatogrammes de C_{60} et du mélange $C_{60}+C_{70}$ élués avec l'hexane seul. C_{60} et C_{70} ne sont pas séparés, bien que l'on puisse discerner un épaulement pour C_{70} (Figure III-13). Nous avons augmenté la polarité de l'éluant (heptane/acétate d'éthyle [80:20]),

ceci provoque la diminution des temps de rétention des fullerènes (Figure III-14) et la détection d'une multitude de pics pour l'injection de l'extrait C₆₀+C₇₀ ; nous n'avons pas élucidé ce problème.

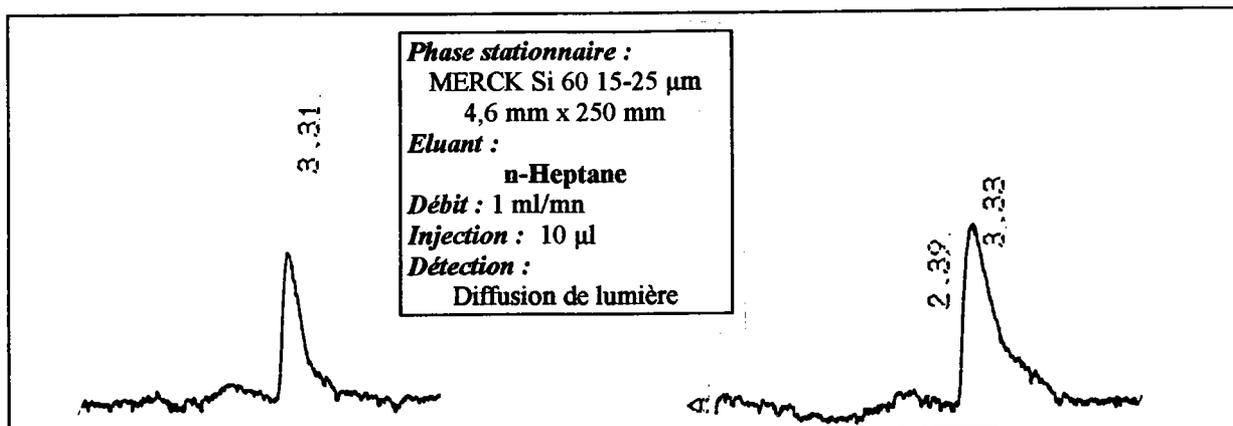


Figure III-13 : Séparation sur silice vierge avec l'hexane comme solvant. (a) Elution de C₆₀ pur. (b) Elution du mélange C₆₀+C₇₀.

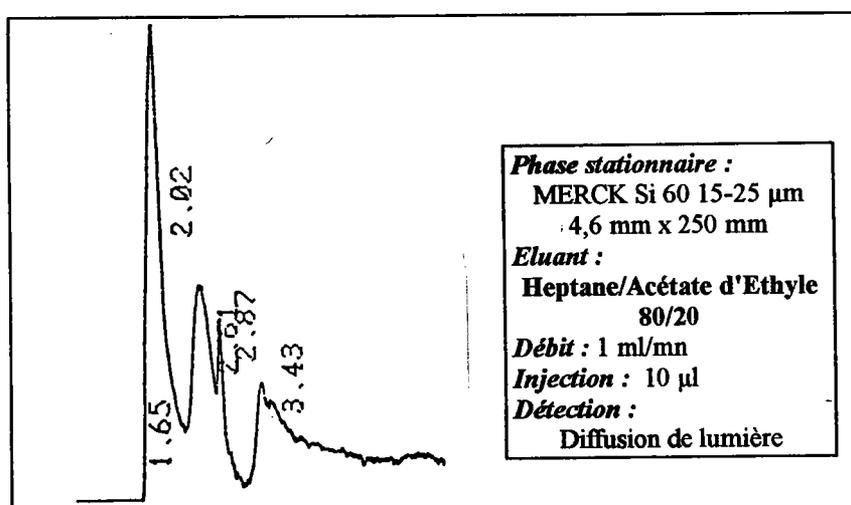


Figure III-14 : Séparation de l'extrait C₆₀+C₇₀ sur silice vierge avec le mélange hexane/acétate d'éthyle comme éluant. (proportions [80:20] (m/m)).

La séparation des fullerènes sur silice vierge ne nous semble pas exploitable.

I.2. Séparation sur des phases octadécyle silane :

Les phases octadécyle silanes (notées C18, RP 18, etc...) sont des phases (apolaires) parmi les plus courantes avec la silice vierge. Leur prix est raisonnable, ouvrant les portes de la chromatographie préparative.

Nous avons testé : une silice BIORAD RSiL RP18 de granulométrie 25-40 μm , une silice MERCK Lichrospher RP18 de granulométrie 12 μm . et une silice EKA NOBEL chromasil RP18 10 μm .

Les éluants employés en chromatographie phase inverse sont principalement l'heptane/isopropanol ou l'acétonitrile/eau. Afin d'augmenter la solubilité des fullerènes dans l'éluant, nous nous sommes tournés vers des solvants moins conventionnels, en l'occurrence le toluène/heptane et le toluène/acétonitrile. La composition de la phase mobile a été mise au point avec la phase BIORAD.

Eluant toluène/heptane :

Nous avons fait varier les proportions de l'éluant, nous proposons des chromatogrammes ainsi que les facteurs de capacité de C_{60} et C_{70} et les sélectivités pour différents cas (Figure III-15 (a) et (b) et Tableau III-11). Afin de simplifier l'évaluation des phases et des éluants, les autres fullerènes du mélange sont négligés.

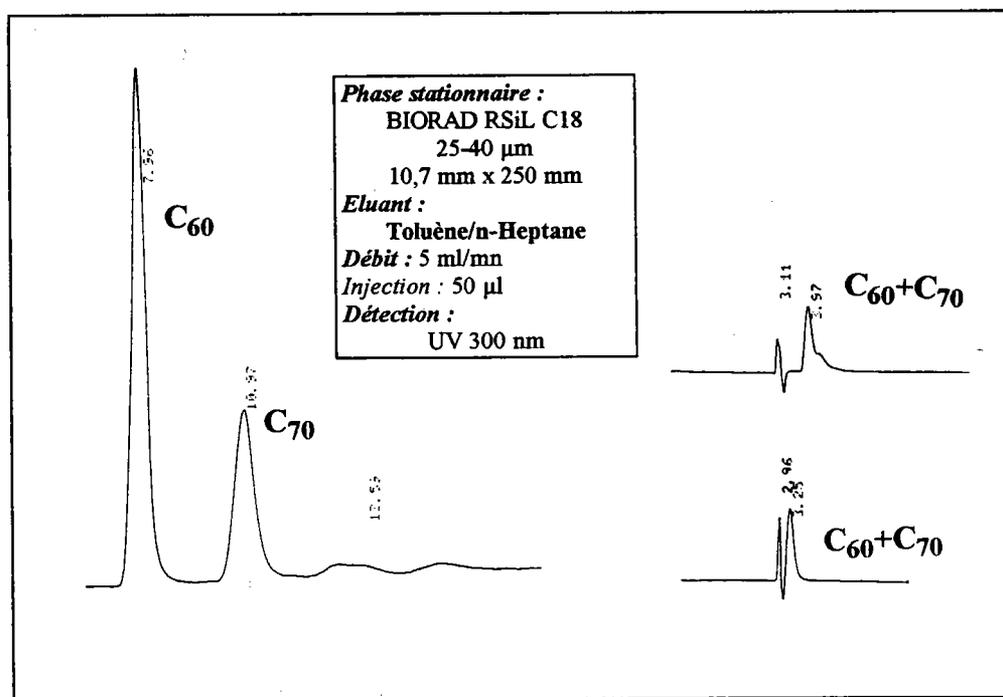


Figure III-15(a) : Séparation du mélange $C_{60}+C_{70}$ sur la phase BIORAD C18 avec l'éluant heptane/toluène dans des proportions variables.

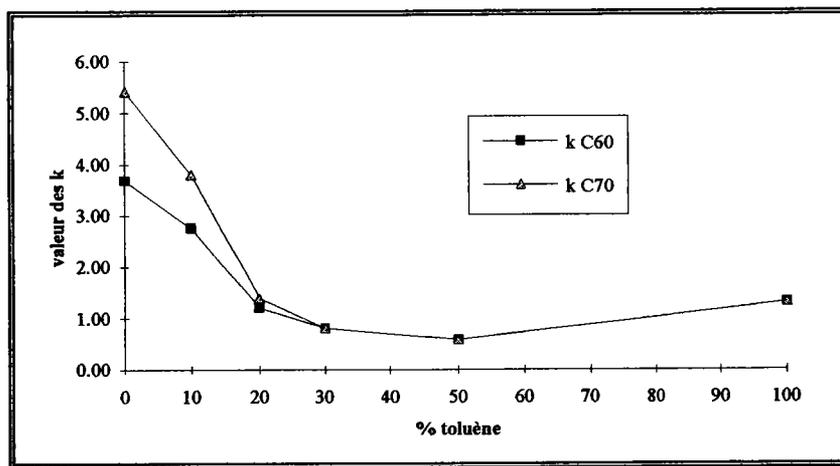


Figure III-15(b) : Variation des facteurs de capacité de C60 et C70 sur la phase BIORAD en fonction de la composition de l'éluant toluène/heptane.

Toluène/Heptane	Tr C60	Tr C70	k C60	k C70	α
[0:100]	7,78	10,66	3,69	5,42	1,47
[10:90]	6,23	7,97	2,75	3,80	1,38
[20:80]	3,97	4,3	1,21	1,39	1,15
[30:70]	3,25	3,25	0,81	0,81	1,00
[50:50]	2,85	2,85	0,58	0,58	1,00

Tableau III-11 : Détermination des paramètres chromatographiques de C60 et C70 pour la séparation sur la phase BIORAD avec l'éluant toluène/heptane.

Nous constatons que le gain de solubilité de la charge se fait au détriment de la qualité de la séparation. La meilleure séparation est obtenue avec l'hexane pur, c'est-à-dire dans les conditions de solubilité les moins bonnes. Au-delà de 20 % de toluène, la séparation n'est plus efficace ($\alpha < 1,15$).

Eluant toluène/acétonitrile :

L'emploi de l'acétonitrile comme cosolvant permet d'obtenir de bonnes sélectivités, même pour des proportions importantes de toluène (Tableau III-12 et Figure III-16). A titre de comparaison, 50 % de toluène donne une sélectivité de 1,61 avec le cosolvant acétonitrile, contre une sélectivité de 1 avec le cosolvant heptane. L'emploi de l'acétonitrile permet donc

d'augmenter de façon sensible la proportion de toluène dans l'éluant, donc la solubilité des fullerènes.

Toluène/Acétonitrile	Tr C60	Tr C70	k C60	k C70	α
[50:50]	16,65	25,75	8,25	13,31	1,61
[60:40]	8,12	10,77	3,51	4,98	1,42
[65:35]	5,46	6,46	2,03	2,59	1,27
[70:30]	4,13	4,49	1,29	1,49	1,15

Tableau III-12 : Détermination des paramètres chromatographiques de C60 et C70 pour la séparation sur la phase BIORAD avec l'éluant toluène/acétonitrile.

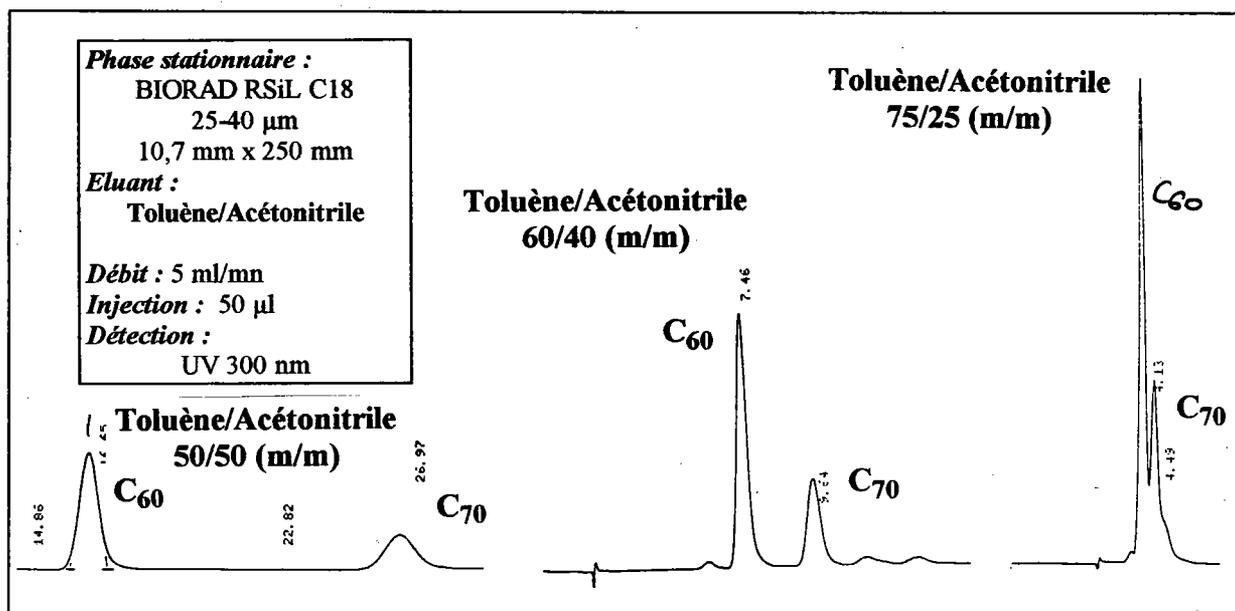


Figure III-16 : Séparation du mélange C60+C70 sur la phase BIORAD C18 avec l'éluant toluène/acétonitrile.

Nous travaillerons donc ultérieurement avec le mélange toluène/acétonitrile, notamment pour la comparaison des autres phases stationnaires phase inverse. Les paramètres chromatographiques k et α ont été mesurés pour les phases EKA NOBEL et MERCK, avec deux compositions d'éluant : toluène/acétonitrile [60:40] et [65:35] (Tableau III-13 et III-14).

Toluène/Acétonitrile (m/m)	Tr C60 (min)	Tr C70 (min)	k C60	k C70	α
[60:40]	8,87	11,96	2,89	4,13	1,43
[65:35]	6,64	9,11	2,00	2,99	1,50

Tableau III-13 : Valeurs des paramètres chromatographiques k et α obtenus sur silice Eka Nobel avec l'éluant toluène/acétonitrile.

Toluène/Acétonitrile (m/m)	Tr C60 (min)	Tr C70 (min)	k C60	k C70	α
[60:40]	9,94	13,45	3,02	4,32	1,43
[65:35]	8,20	10,65	2,37	3,28	1,38

Tableau III-14 : Valeurs des paramètres chromatographiques k et α obtenus sur silice Merck avec l'éluant toluène/acétonitrile.

Eluant [60:40]	k C60	k C70	α	Eluant [65:35]	k C60	k C70	α
BIORAD	3,51	4,98	1,42	BIORAD	2,03	2,59	1,28
CHROMASIL	2,89	4,13	1,43	CHROMASIL	2,00	2,99	1,50
MERCK	3,02	4,32	1,43	MERCK	2,37	3,28	1,38

Tableau III-15 : Tableau comparatif des paramètres de séparation pour les phases stationnaires commercialisées par Biorad, Eka Nobel et Merck (Eluant toluène/acétonitrile).

Le tableau comparatif des données pour les trois phases est donné dans le Tableau III-15. Les sélectivités ne présentent pas de variations avec l'éluant [60:40], quelle que soit la phase stationnaire. Par contre, pour l'éluant [65:35], nous pouvons observer des différences sensibles d'une phase à l'autre. C'est la phase EKA NOBEL qui donne les meilleurs résultats, la phase MERCK vient ensuite. **Nous choisirons cependant la phase MERCK pour les séparations préparatives, pour ses qualités intrinsèques et sa disponibilité à SEPAREX.**

I.3. Phase de type PIRKLE :

Les phases stationnaires de type PIRKLE répondent plutôt à un besoin analytique qu'à la recherche de solutions pour la séparation de masse des fullerènes. La mise au point de ce type de phase par le Dr PIRKLE permet de faire face aux problèmes d'analyse des fullerènes et de leurs adduits rencontrés avec la plupart des phases conventionnelles.

Les phases PIRKLE sont classiquement employées pour la séparation des composés chiraux. Ce sont des phases possédant cependant un large champ d'applications. Leur polyvalence provient de la multiplicité des sites qui la composent et de leurs caractéristiques chimiques (Figure III-17) :

- un site basique,
- un site d'interaction stérique,
- un site acide (fonction amide),
- un site d'interaction π .

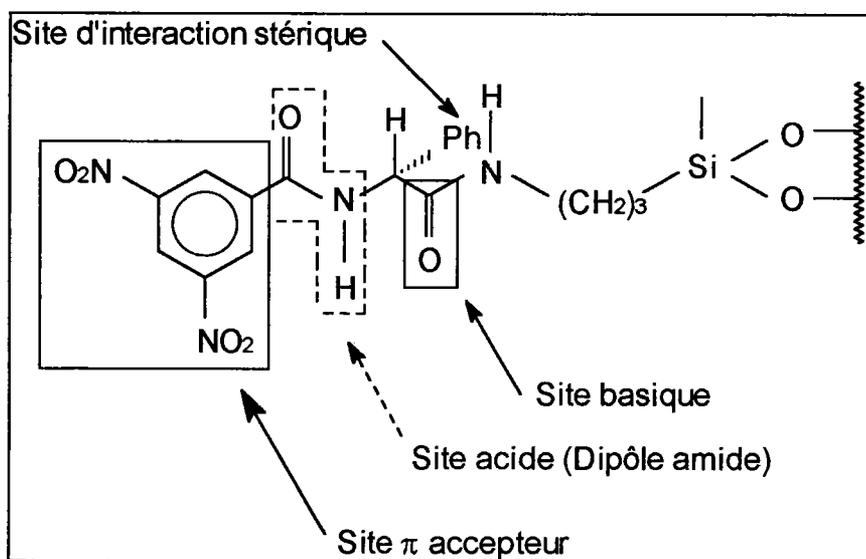


Figure III-17 : Phase de Pirkle type dinitro-benzoïle.

Dans le cas des fullerènes, il semble que l'essentiel de l'interaction porte au niveau du site π , qui peut être soit π -basique (phase fonctionnalisée benzoyle ou anthracène), soit π -acide (phase fonctionnalisée dinitro 3,5 benzoyle ou tetrachlorophthalimide) (Figure III-18).

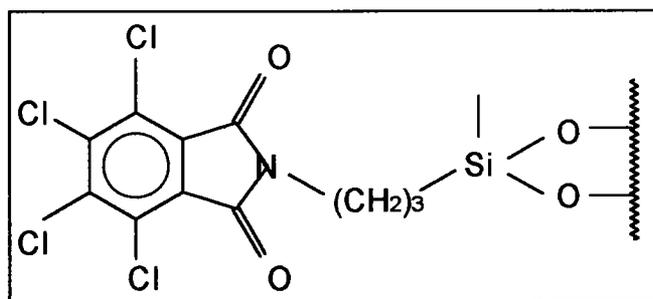


Figure III-18 : Représentation de la phase TCP mono.

C'est d'ailleurs cette dernière phase que nous avons employée à *SEPAREX* : un greffage tétrachlorophthalimide -mono- sur une silice chromasil de porosité 100Å de granulométrie 5 µm. Nous avons pu évaluer l'efficacité de cette colonne à 40 000 plateaux théoriques par mètre. L'utilisation de cette phase est préconisée par le Dr. FELIX avec un mélange éluant heptane/dichlorométhane (Communication personnelle). Nous avons testé différentes proportions de ce mélange (Figure III-19).

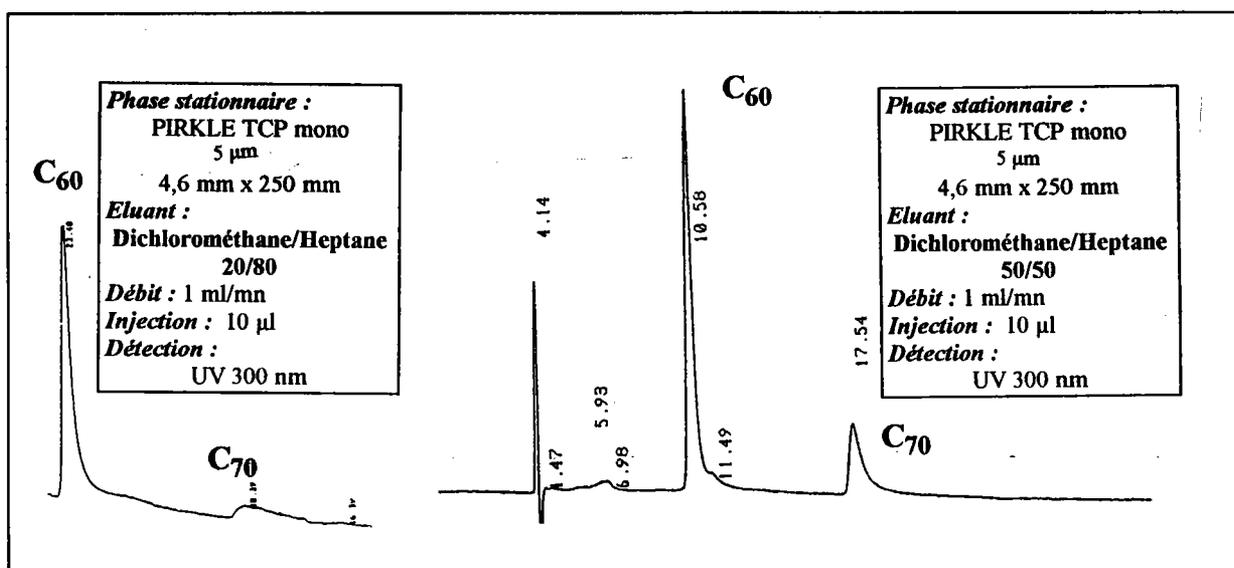


Figure III-19 : Séparation du mélange C60+C70 sur la phase TCP mono avec l'éluant heptane/dichlorométhane.

Constatant que le pic de C₇₀ traîne et que C₇₆, C₇₈ et C₈₄ ne sont pas élués, nous avons remplacé le dichlorométhane par le toluène, afin d'augmenter le pouvoir solubilisant de l'éluant. Les résultats sont présentés en Figure III-20. Dans certaines proportions de toluène/heptane ([40:60]), les fullerènes d'un extrait toluénique de suies d'arc sont très bien séparés. Les facteurs de rétention et les sélectivités entre les différents fullerènes sont précisés dans le Tableau III-16.

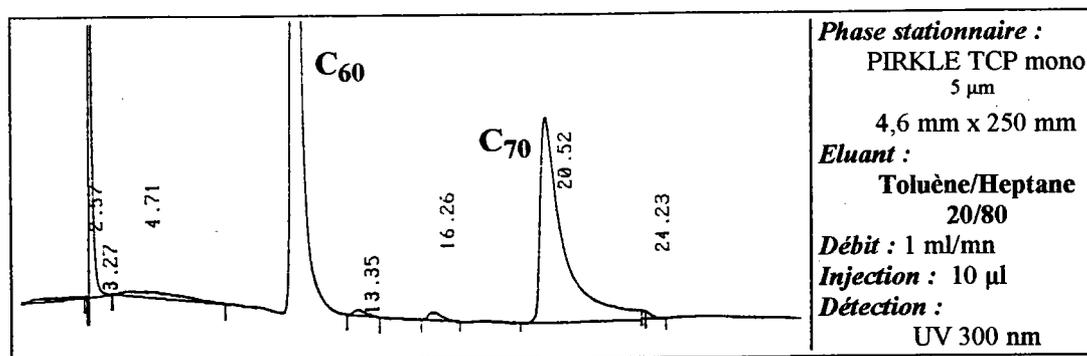


Figure III-20 : Séparation du mélange C60+C70 sur la phase TCP mono avec l'éluant toluène/heptane.

Fullerènes	Tr C60 (min)	Tr C70 (min)	k C60	k C70	α
C60 et C70	6,36	9,25	1,88	3,04	1,62
C70 et C76	9,25	12,15	3,04	4,21	1,38
C76 et C78	12,15	12,69	4,21	4,42	1,05
C78 et C84	12,69	16,97	4,42	6,14	1,39

Tableau III-16 : Mesure des paramètres de séparation des fullerènes sur la phase TCP avec l'éluant toluène/heptane.

La séparation sur cette phase dans ces conditions nous satisfait pleinement sur le plan de l'analyse. Une extrapolation à large échelle n'est pas envisageable, pour une question de disponibilité de la phase en vrac et à un prix raisonnable, et de plus le pouvoir solubilisant de l'éluant n'est pas suffisant pour obtenir une productivité satisfaisante.

1.4. Phase Hypercarb de SHANDON :

La société SHANDON a commercialisé en 1992 la phase HYPERCARB qui nous a semblée intéressante. En effet, cette phase stationnaire est formée de particules sphériques de carbone graphitique poreux (Figure III-21). A l'échelle moléculaire, cette phase carbonée est structurée en pavés aromatiques constituant des plans entrelacés. Ses qualités sont une surface efficacité adaptée à des applications en chromatographie liquide (ni trop grande comme pour les applications d'adsorption pure, ni trop faible comme pour les applications en chromatographie gazeuse), une surface homogène, une robustesse au pH et aux solvants, et enfin une réactivité qui lui est toute particulière.

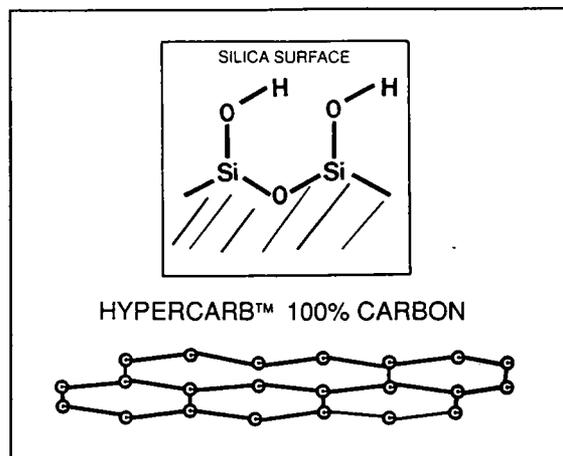


Figure III-21 : Schéma de la phase HYPERCARB et comparaison avec une phase de silice.

C'est cette réactivité spécifique que nous avons voulu mettre en application pour la séparation des fullerènes, tablant sur une rétention spécifique par interaction des électrons π des fullerènes avec ceux des plans graphitiques.

Nous avons mené des essais avec un éluant pur, le dichlorotoluène, qui permet de solubiliser jusqu'à 30 grammes de fullerènes par litre. Nous proposons deux chromatogrammes, l'un à faible charge (injection de 360 μg), et l'autre à forte charge (4.5 mg) (Figure III-22 et Tableau III-17).

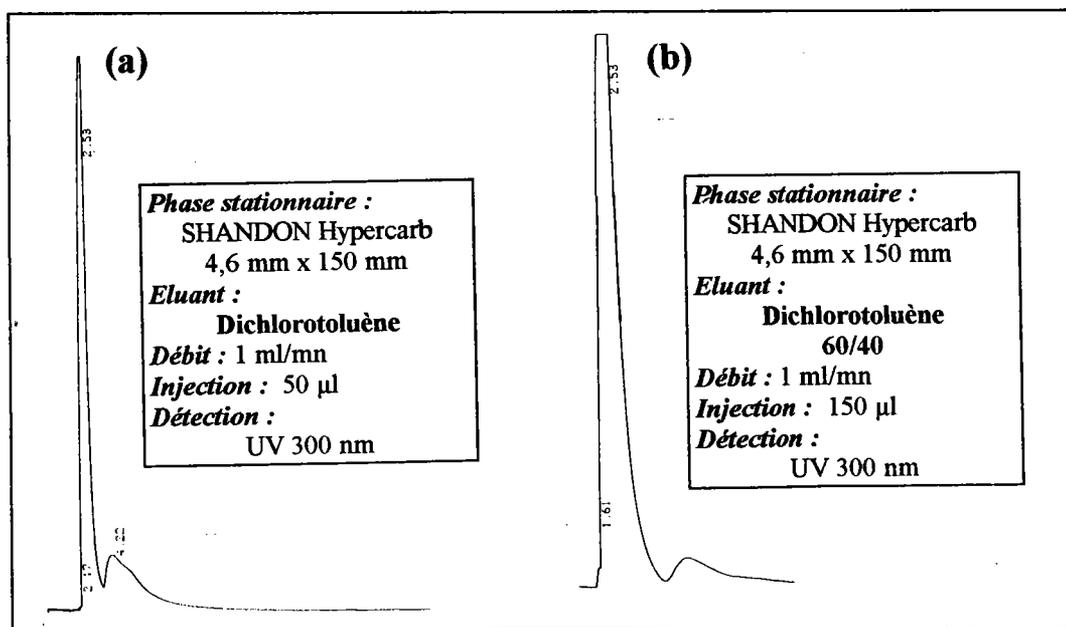


Figure III-22 : Séparation du mélange C60+C70 sur la phase SHANDON Hypercarb avec l'éluant dichlorotoluène pur. (a) injection 360 μg . (b) injection 4.5 mg.

Quantité injectée (μg)	Tr C60 (min)	Tr C70 (min)	k C60	k C70	α
362	2,53	4,22	1,87	3,57	1,91
4500	2,53	6,98	1,87	6,33	3,39

Tableau III-17 : Mesure des paramètres de séparation des fullerènes sur la phase Hypercarb de Shandon avec l'éluant dichlorotoluène.

Un comportement chromatographique classique n'est pas attendu, et de fait, C₆₀ et C₇₀ sont mieux séparés lorsque la quantité injectée est plus grande. Les fullerènes dits supérieurs, c'est-à-dire C₇₆/C₇₈ et C₈₄ ne sont toutefois pas correctement résolus. Par ailleurs, les résultats ne sont pas reproductibles, notamment en ce qui concerne l'élution du pic de C₇₀.

L'ajout d'un cosolvant, nous avons essayé l'acétonitrile, ne permet pas d'améliorer la séparation.

Les mauvais résultats de séparation des fullerènes supérieurs nous dissuadent d'utiliser cette phase.

Conclusion

La recherche de conditions chromatographiques pour la séparation des fullerènes aboutit aux constatations suivantes :

- dans le choix de l'éluant, les couples de solvants classiques ne permettent pas d'atteindre une solubilité des fullerènes satisfaisante. Il convient donc d'utiliser une éluant à base de toluène ;
- les phases de silice vierge semblent ne pas convenir à la séparation des fullerènes, selon nos observations ;
- nous avons testé et comparé des phases greffées octadécyle ; le compromis entre la qualité de séparation des fullerènes, la disponibilité et le prix de ces phases incite à les utiliser à l'échelle préparative ;
- les phases analytiques de type PIRKLE et HYPERCARB ont été évaluées. La phase graphitisée ne donne pas de bons résultats, par contre, la séparation des fullerènes sur la phase TCP du Dr FELIX est très satisfaisante, elle servira ultérieurement pour les analyses des coupes chromatographiques.

II Approche quantitative :

Les conditions opératoires étant rassemblées, nous proposons de tester le fractionnement d'une charge sur une colonne de 10,7 mm de diamètre intérieur.

II.1 Essais de charge sur une colonne analytique :

La charge est un extrait toluénique de suies d'arc électrique, dont l'analyse est donnée en Figure III-23.

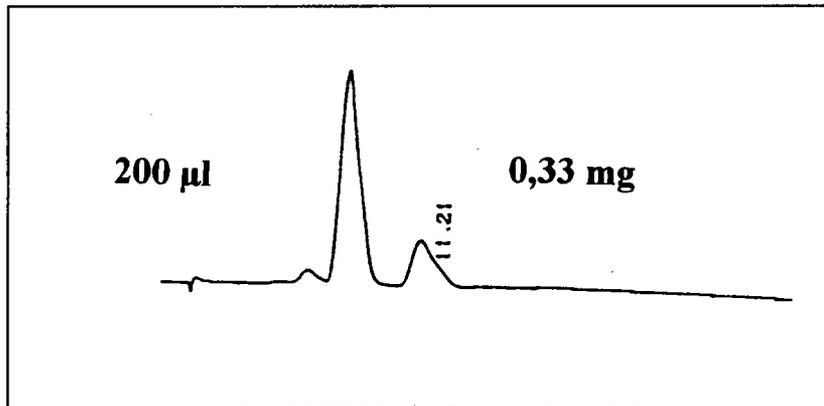


Figure III-23 : Injection de la charge C60+C70.

Il est d'usage d'injecter la charge diluée dans l'éluant. Cependant, la solubilité limite de l'extrait dans l'éluant (environ 2g/l) est insuffisante. Nous allons donc injecter les fullerènes dilués dans le toluène pur.

Nous avons pu remarquer qu'une même quantité d'extrait n'est pas séparée avec la même efficacité selon la dilution de la charge. Nous avons réalisé des tests en faisant varier la concentration de la charge et les volumes injectés (Tableau III-18 et Figure III-24).

Concentration de la charge (g/l)	1	1.66	3.3	6.2
Volumes injectés (µl)	-	200	-	200
	-	-	300	-
	500	500	500	-
	-	750	-	-
	1000	1000	-	-

Tableau III-18 : Expériences avec concentration de la charge et volume d'injection variables.

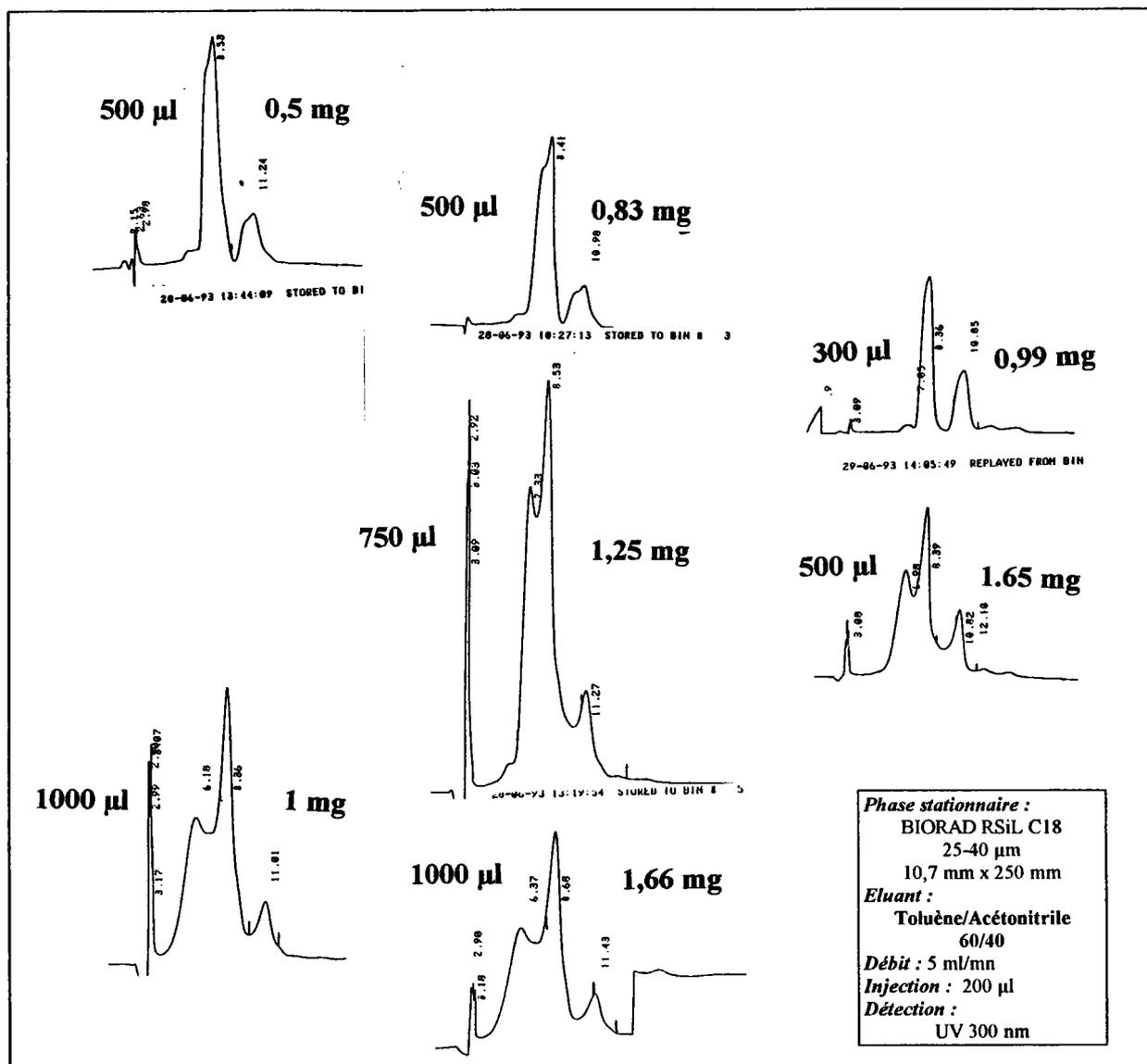


Figure III-24 : Tests de séparation de l'extrait C₆₀+C₇₀ avec des volumes injectés et des quantités de charge variables.

Nous pouvons observer pour chaque injection un dédoublement des pics de C₆₀ et de C₇₀, de plus en plus prononcé lorsque le volume injecté augmente. Le chromatogramme est alors composé d'un pic stable, dont le temps de rétention est constant et identique au temps de rétention du composé injecté en quantité analytique, et d'un pic "satellite", qui est élué avant le pic stable, et dont le temps de rétention diminue avec le volume injecté.

Par réflexe, nous pourrions penser que c'est la quantité de matière injectée qui induit ce dédoublement de pic au fur et à mesure que le volume injecté augmente. Cela n'est pas le cas si nous comparons non plus les volumes mais les quantités de charge injectées (Tableau III-19 et Figure III-24).

Concentration de la charge (g/l)	1	1.66	3.3	6.2
Masses injectées (mg)	-	0,3	-	-
	0,5	-	-	-
	-	0,83	-	-
	1	-	0,99	-
	-	1,25	-	1,74
	-	1,66	1,65	-

Tableau III-19 : Bilan des expériences en tenant compte de la concentration de la charge et de la masse de charge injectée.

Nous concluons qu'il est **préférable pour la séparation d'injecter un petit volume concentré qu'un grand volume dilué.**

Trois hypothèses pourraient éventuellement expliquer ces observations :

1. Il y aurait précipitation des fullerènes dans la boucle d'injection lorsque leur quantité dépasse la capacité de solubilisation de l'éluant. Nous ne pouvons cependant pas expliquer pourquoi le pic qui résulte d'une surcharge est élué plus rapidement que le pic "normal". Par ailleurs, le pic induit par une resolubilisation progressive d'un précipité serait large et non composé de deux pics secondaires, comme c'est le cas ;
2. Il se produirait un phénomène de saturation de la phase stationnaire ;
3. Le solvant qui dilue la charge jouerait un rôle au niveau de la séparation, intervenant localement en tant qu'éluant. Une fraction des fullerènes injectés serait alors éluee avec un éluant modifié par le toluène solubilisant la charge, ce qui explique d'une part l'élution en deux temps et d'autre part une rétention moins importante.

Nous proposons de suivre le fractionnement d'une charge $C_{60}+C_{70}$. La Figure III-25 montre le chromatogramme de la charge, les points de fractionnement ainsi que les puretés des fractions collectées, mesurées par HPLC. La Figure III-26 correspond aux analyses de ces mêmes fractions par spectrométrie de masse LAMMA. Ce fractionnement permet de vérifier la fiabilité de la technique.

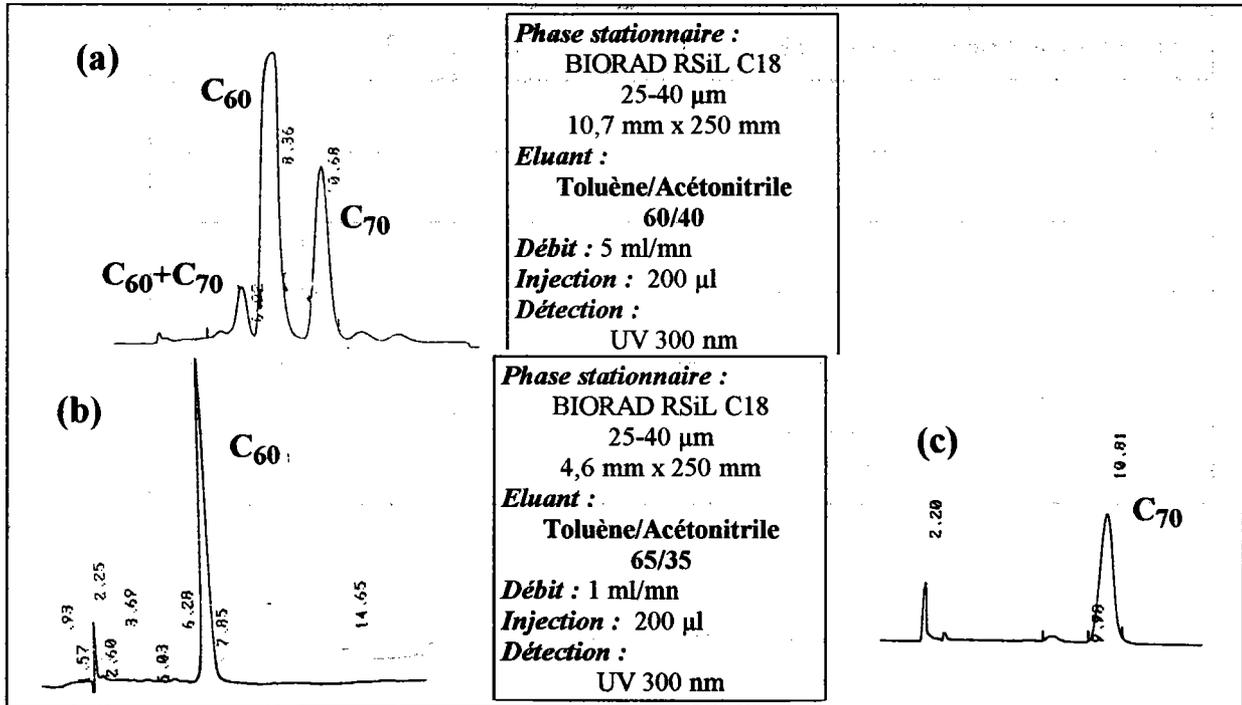


Figure III-25 : Fractionnement par chromatographie liquide d'une charge C60+C70. (a) extrait de fullerènes à fractionner. (b) fraction C60 analysée sur phase reverse. (c) fraction C70.

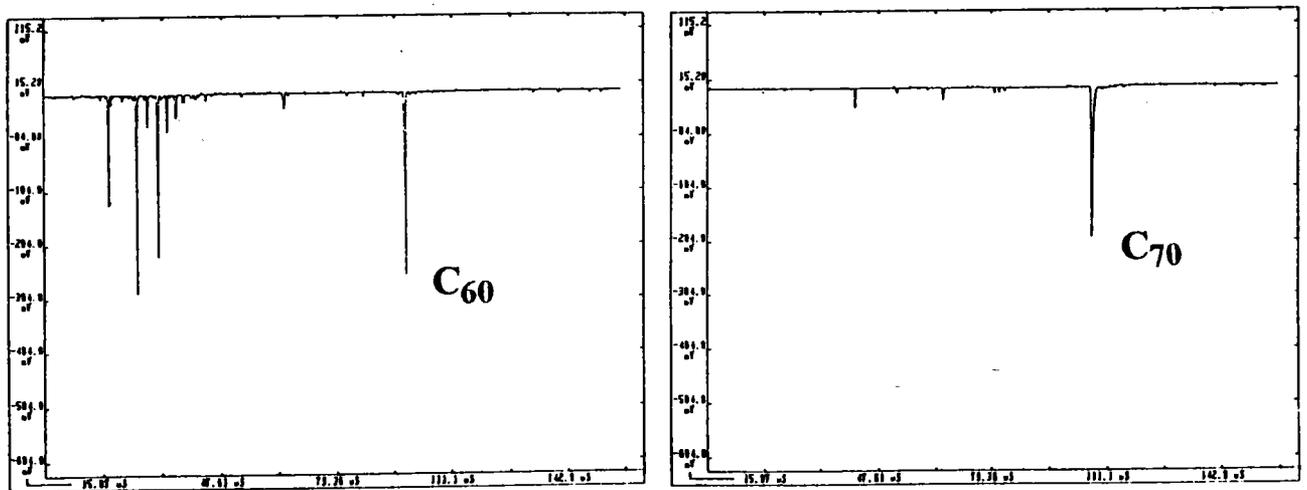


Figure III-26 : Analyse des fullerènes fractionnés par spectrométrie de masse à ionisation laser (ions négatifs).

II.2. Essais de charge sur une colonne (semi-) préparatives :

Les séparations des fullerènes par chromatographie semi-préparative sont réalisées sur un système développé par SEPAREX pour la partie commande (pompage et fractionnement) et par les sociétés SEPAREX et MERCK pour la partie colonne. (voir Figure III-27).

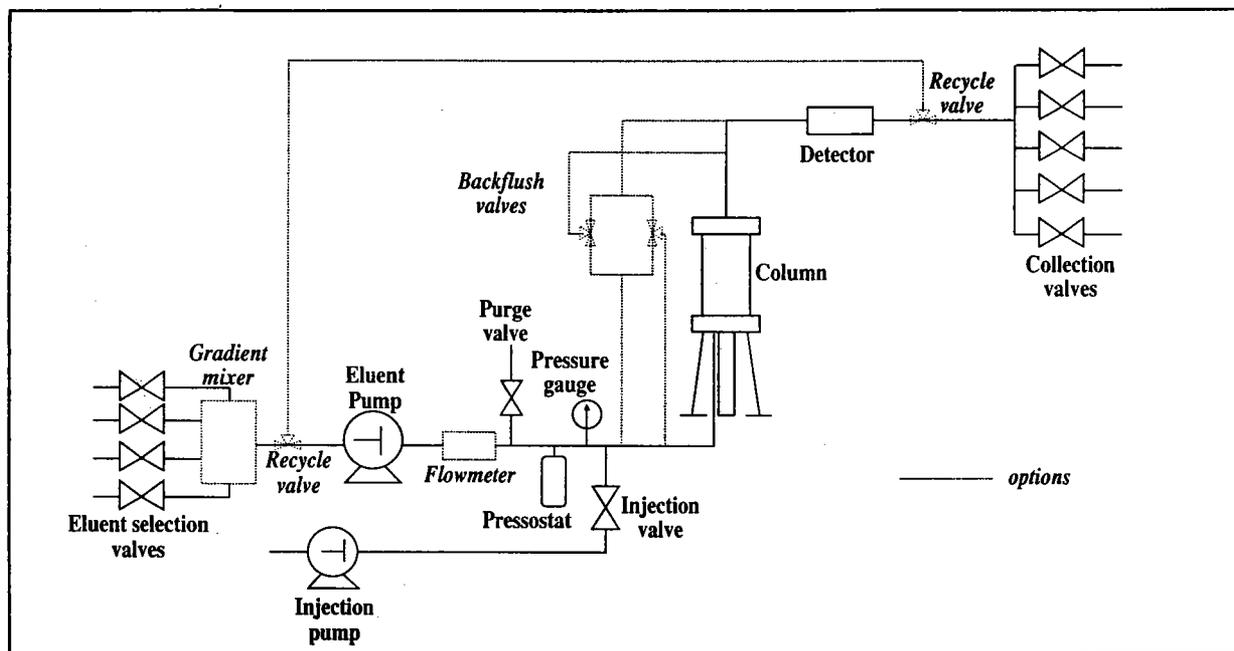


Figure III-27 : Schéma du procédé de séparation par chromatographie liquide.

Les objectifs de ces essais d'injection sont doubles :

1. Montrer que la chromatographie préparative est une méthode envisageable pour produire des fullerènes de pureté suffisante (>99% par exemple) ;
2. Evaluer le rapport entre la dimension d'un pilote de production et quantité de produits séparés, ainsi que le prix de revient des différents fullerènes.

Les injections se font dans les conditions chromatographiques suivantes :

Phase :	MERCK Lichrospher RP 18 12 μm
Masse :	240 grammes
Colonne :	diamètre =50 mm, longueur =210 mm
Débit :	110 ml/min
Efficacité :	25000 plateaux par mètre
Détection :	UV 300 nm

L'étude de l'influence de la quantité de charge injectée sur la séparation a été faite sur quatre points. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-20 et le Tableau III-21.

<i>Injection</i>	<i>Volume injecté (ml)</i>	<i>Masse injectée (mg)</i>	<i>Quantité injectée par gramme de phase (g/g)</i>
#1	2	14,48	6,03E-5
#2	4	28,96	1,21E-4
#3	6	43,44	1,81E-4
#4	10	72,4	3,02E-4

Tableau III-20 : Essais de charge sur la colonne de 50 mm.

<i>Injection</i>	<i>Tr C60 (min)</i>	<i>Tr C70 (min)</i>	<i>To (min)</i>	<i>k C60</i>	<i>k C70</i>	<i>α</i>
#1	9,38	13,93	1,50	3,50	5,53	1,58
#2	10,1	12,8	1,50	3,82	5,02	1,31
#3	9,64	13,93	1,50	3,62	5,53	1,53
#4	10,82	16,20	1,50	4,14	6,54	1,58

Tableau III-21 : Influence de la quantité injectée sur la séparation.

Le graphe donnant les paramètres chromatographiques (facteurs de rétention de C₆₀ et C₇₀ et leur sélectivité) en fonction de la masse de fullerènes injectée montre que la séparation n'est pas altérée par la quantité de charge (Figure III-28).

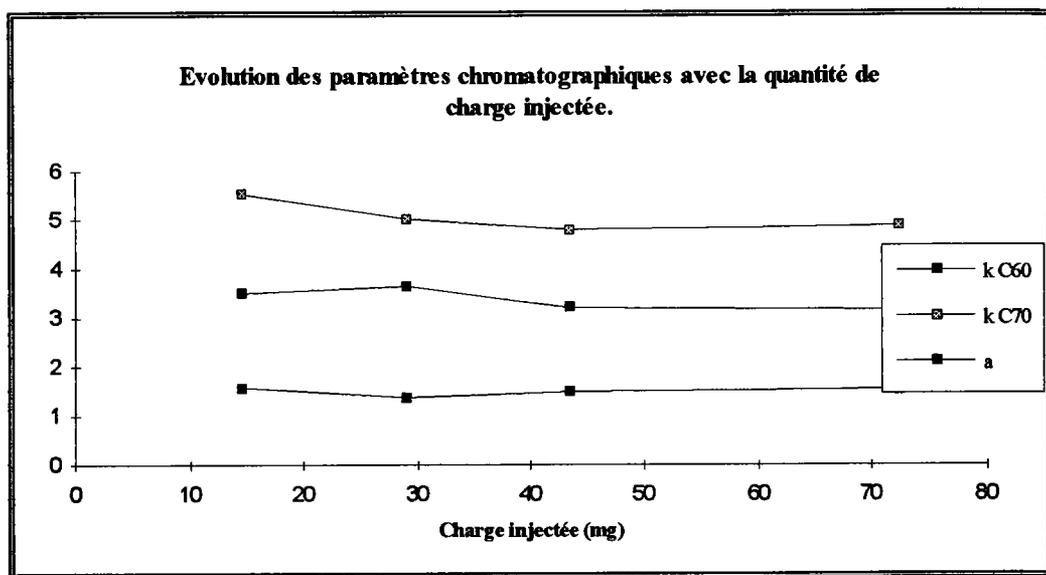


Figure III-28 : Evolution des paramètres chromatographiques en fonction de la quantité de charge injectée.

Un commentaire détaillé pour chaque injection est proposé :

Injection #1	<p>Cette injection de 14.5 mg est comparable à celle effectuée dans le cadre de l'expérience de fractionnement sur la colonne de 10.7 mm de diamètre, en tenant compte des rapports de taille entre les colonnes. Les résultats sont comparables : Deux pics pour C₆₀ et C₇₀ respectivement, élués convenablement (Figure III-29 (a)).</p>
Injection #2	<p>En injectant une quantité double, nous pouvons observer un dédoublement des pics de C₆₀ et C₇₀ (Figure III-29 (b)). Ce phénomène a déjà été observé sur la colonne analytique, l'analyse de ce phénomène est donc identique.</p>
Injection #3	<p>Injection de 58 mg.</p> <p>Le chromatogramme est fractionné. Les points de coupe sont donnés dans la (Figure III-29 (c)).</p> <p>L'analyse sur colonne analytique donne une pureté de 98.9% pour C₆₀ et 95.7% pour C₇₀. Cette expérience, au cours de laquelle nous avons collecté pour C₆₀ et C₇₀ à la fois le pic principal et le pic satellite, montre donc que le pic satellite a la même composition que le pic principal auquel il se reporte. La pureté inférieure notée pour la fraction C₇₀ relève de la traînée du pic de C₆₀.</p>

Injection #4	<p>Injection de 72 mg.</p> <p>Le chromatogramme est totalement diforme, nous distinguons cependant les pics de C₆₀ et C₇₀ aux temps de rétention attendus, chaque pic étant précédé d'un pic ovoïde (Figure III-29 (d)).</p> <p>Les meilleures puretés obtenues sont 97.5% pour C₆₀ et 92.6% pour C₇₀. Nous pouvons détecter des fullerènes supérieurs dans les fractions tardives.</p>
---------------------	---

Bilan massique :

Le bilan massique des fractions évaporées (Tableau III-24) montre une masse quasiment constante pour les fractions de C₆₀ et de C₇₀, quelle que soit la masse injectée. Ceci peut s'expliquer par la mauvaise qualité de la séparation (faible résolution des pics et lent retour à la ligne de base en fin de cycle), traduisant le mauvais pouvoir solvant de l'éluant.

	Pic < C60 <i>(mg)</i>	C60 <i>(mg)</i>	C60-C70 <i>(mg)</i>	C70 <i>(mg)</i>	>C70 <i>(mg)</i>	TOTAL <i>(mg)</i>
Injection #2	7,3	11,3	0	4,8	13	36,4
Injection #3	-	14,7	-	8,4	-	23,1
Injection #4	-	12,3	12,2	10	18,1	52,6

Tableau III-22 : Bilan massique des fractions collectées.

Les limites de notre méthode dans ces conditions semblent atteintes. De nouvelles conditions doivent être mises en oeuvre afin d'accroître la quantité injectable de fullerènes.

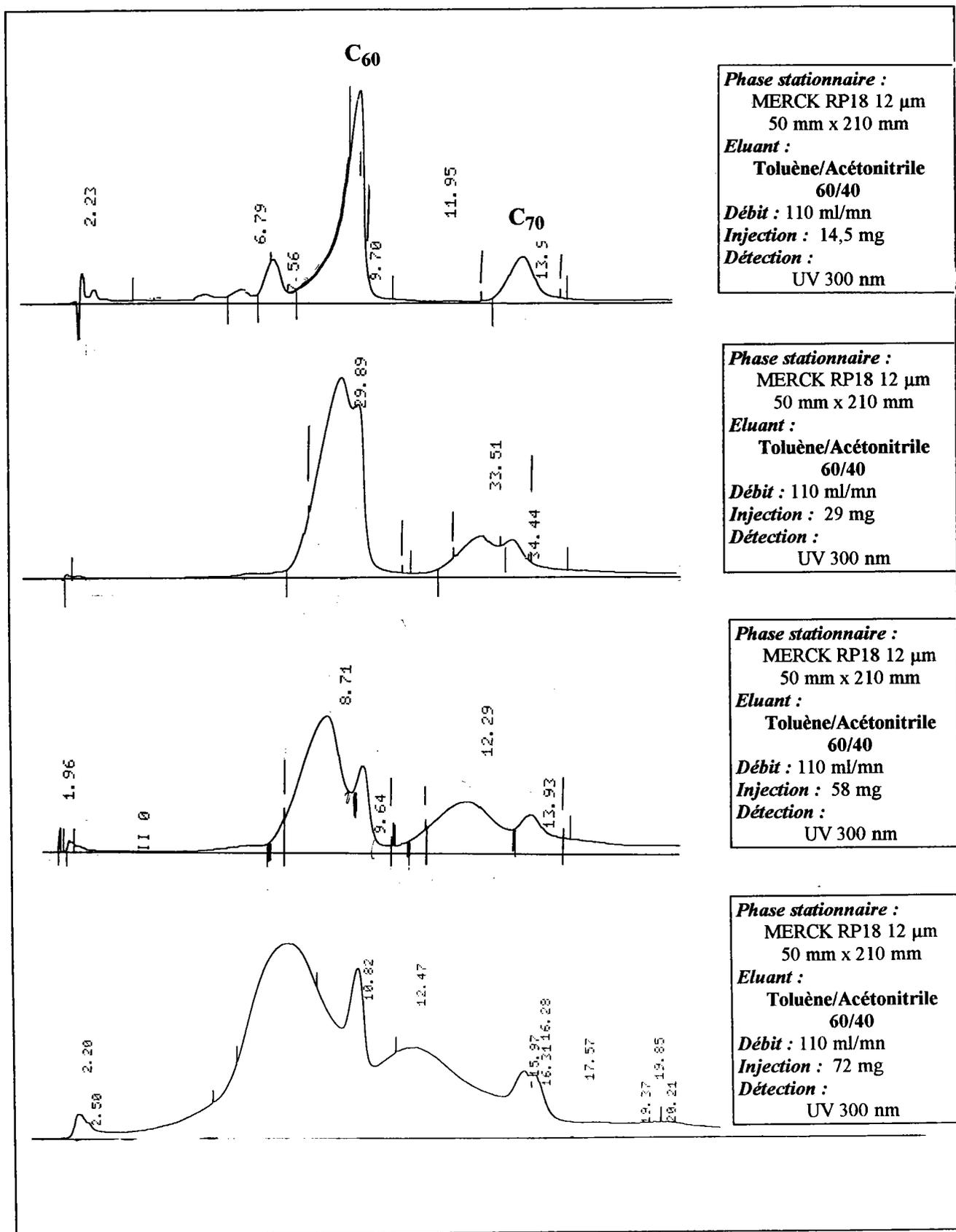


Figure III-29 : Injections d'un mélange de fullerènes sur une colonne MERCK C18 12 μ m de 50 mm de diamètre.

II.3. Recherche de nouvelles conditions pour la séparation préparative :

II.3.a. Position du problème :

Jusqu'à présent, le couple éluant toluène/acétonitrile a été utilisé dans les proportions [60:40] en masse. Les fullerènes sont relativement bien solubles dans le toluène à température ambiante (environ 5 g/l), mais très peu solubles dans l'acétonitrile. C'est en complète connaissance de ce problème que nous avons développé la technique analytique. L'expérimentation de notre méthode a permis d'observer un dédoublement des pics des fullerènes sans doute lié à la surcharge de la quantité de fullerènes injectée, tant sur les colonnes analytiques (de diamètre 4.6 mm et 10.7 mm) que sur la colonne préparative (diamètre 50 mm). Nous avons conclu que compte tenu de ces conditions d'insolubilité, une bonne séparation pouvait être obtenue à condition de ne pas surcharger la colonne, et nous avons évalué l'injection maximum sur une colonne de 50 mm de diamètre à 30 mg pour un temps de cycle de 25 min. Nous sommes loin des résultats de productivité espérés.

Il nous a semblé nécessaire de trouver de nouveaux éluants plus solubilisants vis-à-vis des fullerènes.

II.3.b. Test du cosolvant Ethanol :

D'après la table des solubilités de C₆₀ dans divers éluants éditée par Ruoff et al., 1993, les fullerènes ne sont pas solubles dans l'acétonitrile, mais faiblement dans l'éthanol (1 µg/ml !). Nous avons donc substitué l'acétonitrile par l'éthanol, et cherché de nouvelles proportions pour l'éluant (Figure III-30 et Tableau III-23).

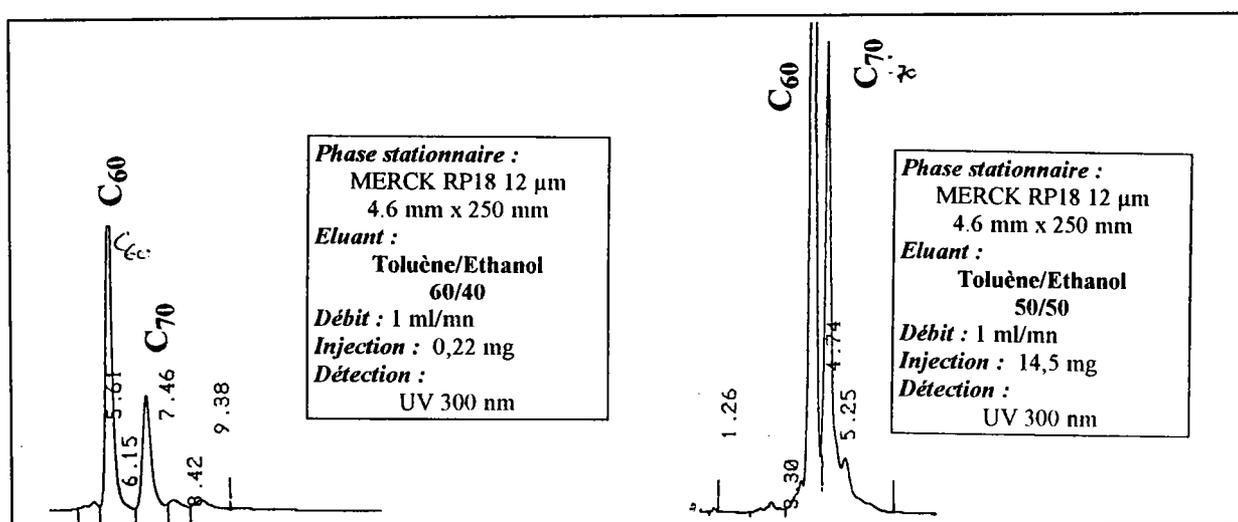


Figure III-30 : Test du cosolvant éthanol : séparations avec différentes proportions d'éluant.

	Tr C60 (min)	Tr C70 (min)	To (min)	k C60	k C70	a
tol/EtOH [60:40]	4,74	5,25	1,66	1,23	1,44	1,17
tol/EtOH [50:50] 0.22 mg	6,15	7,46	1,66	1,80	2,33	1,29
tol/EtOH [50:50] 1.45 mg	6,02	7,37	1,66	1,75	2,29	1,31

Tableau III-23 : Séparations avec le cosolvant éthanol : évaluation des paramètres chromatographiques pour différentes proportions d'éluant et différentes quantités de charge injectée.

L'éthanol "développe" moins les fullerènes que l'acétonitrile. Ainsi, pour arriver à des sélectivités comparables, il faut augmenter la proportion d'éthanol dans l'éluant, ce qui entraîne la diminution de la solubilité des fullerènes dans cet éluant.

Nous avons fait un essai de charge avec l'éluant toluène/éthanol [50:50] : nous avons injecté 1.45 mg sur la colonne analytique, ce qui correspond à 32 mg sur la colonne de 50 mm de diamètre. Nous n'observons pas de dédoublement des pics (Figure III-31).

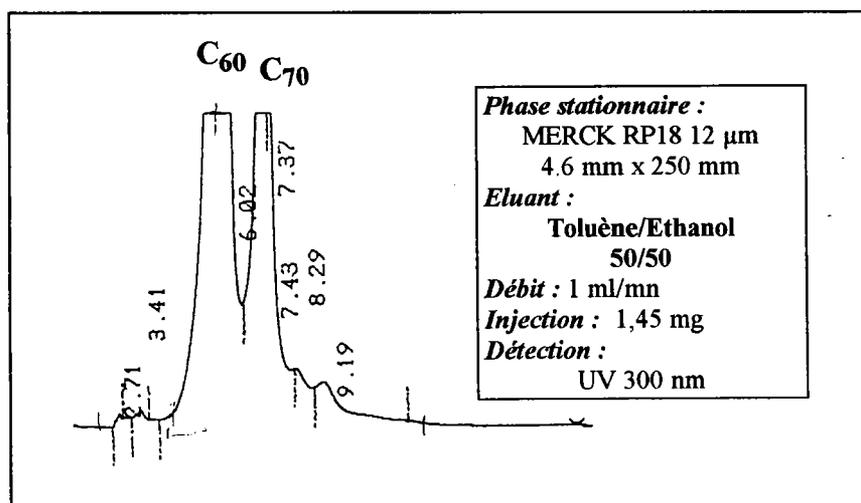


Figure III-31 : Essai de charge avec l'éluant toluène/éthanol : injection de 1.45 mg d'un mélange de fullerènes.

En conclusion, nous gagnons en qualité de séparation face à la charge, mais nous perdons en quantité solubilisable dans l'éluant.

II.3.c. Essais d'éluants par chromatographie couche mince :

Nous avons testé divers solvants par chromatographie couche mince. Les résultats des expériences sont rassemblés dans le Tableau III-24. Les éluants intéressants sont le toluène, le dichlorobenzène, le dichlorotoluène, la tétraline, le diphenylméthane ou le méthyle-naphtalène avec l'acétonitrile.

Dans le choix d'un solvant, il ne faut pas seulement tenir compte du facteur séparation, mais également du paramètre viscosité : un éluant efficace mais visqueux entraînera une forte perte de charge dans la colonne, ce qui n'est pas souhaitable. Le problème se pose pour la tétraline, le diphenylméthane et le méthyle naphtalène, qui donnent pourtant de bonnes séparations. Nous testerons les éluants dichlorobenzène/acétonitrile et dichlorotoluène/acétonitrile.

<i>Eluant</i>		<i>Analyse</i>		
		<i>Traînée</i>	<i>Séparation</i>	<i>Rf</i>
Toluène/Acétonitrile	[60:40]	peu	oui	1,25
Toluène/Ethanol	[70:30]	non	non	-
	[60:40]	non	non	-
	[50:50]	non	non	-
Dichlorobenzène/Acétonitrile	[100]	non	non	-
	[90:10]	non	non	-
	[75:25]	non	non	-
	[60:40]	oui	oui	1,22
Dichlorobenzène/NMP	[60:40]	non	non	-
	[50:50]	non	non	-
Dichlorotoluène/Acétonitrile	[60:40]	peu	oui	1,08
Tétraline/acétonitrile	[100]	non	non	-
	[60:40]	non	oui	1,08
Tétraline/NMP	[60:40]	non	non	-
Diphénylméthane/Acétonitrile	[60:40]	non	oui	1,18
Méthylnaphtalène/Acétonitrile	[60:40]	non	oui	1,06
Pyridine+Dichloropyridine	[100]	non	non	-

Tableau III-24 : Résultats des essais de séparation des fullerènes par CCM avec différents couples d'éluants.

II.3.d. Essais sur colonne analytique : α . Eluant dichlorobenzène/acétonitrile :

Les essais sont menés sur une colonne de 4.6 mm de diamètre intérieur. Les essais de charge sont donnés dans le Tableau III-25 (a) et (b), les chromatogrammes correspondants en Figure III-32.

<i>Volume injecté (μl)</i> <i>(colonne \varnothing 4.6 mm)</i>	<i>Masse injectée (mg)</i> <i>(colonne \varnothing 4.6 mm)</i>	<i>Masse injectée (mg)</i> <i>(colonne \varnothing 50 mm)</i>
30	0,20	24,80
76	0,50	63
100	0,70	82,60
150	1,05	123,90

Tableau III-25 (a) : Essais de charge sur une colonne analytique et indication de la masse injectée correspondante sur colonne préparative.

	<i>Tr C60</i> <i>(min)</i>	<i>Tr C70</i> <i>(min)</i>	<i>To</i> <i>(min)</i>	<i>k C60</i>	<i>k C70</i>	<i>a</i>
0,21 mg	13,00	17,83	1,66	4,55	6,49	1,43
0,53 mg	13,38	18,41	1,66	4,70	6,72	1,43
0,7 mg	13,5	19	1,66	4,75	6,96	1,46
tol/EtOH [50:50] 1,45 mg	13,6	19,2	1,66	4,79	7,04	1,47

Tableau III-25 (b) : Résultats des séparations obtenues avec l'éluant dichlorotoluène/acétonitrile

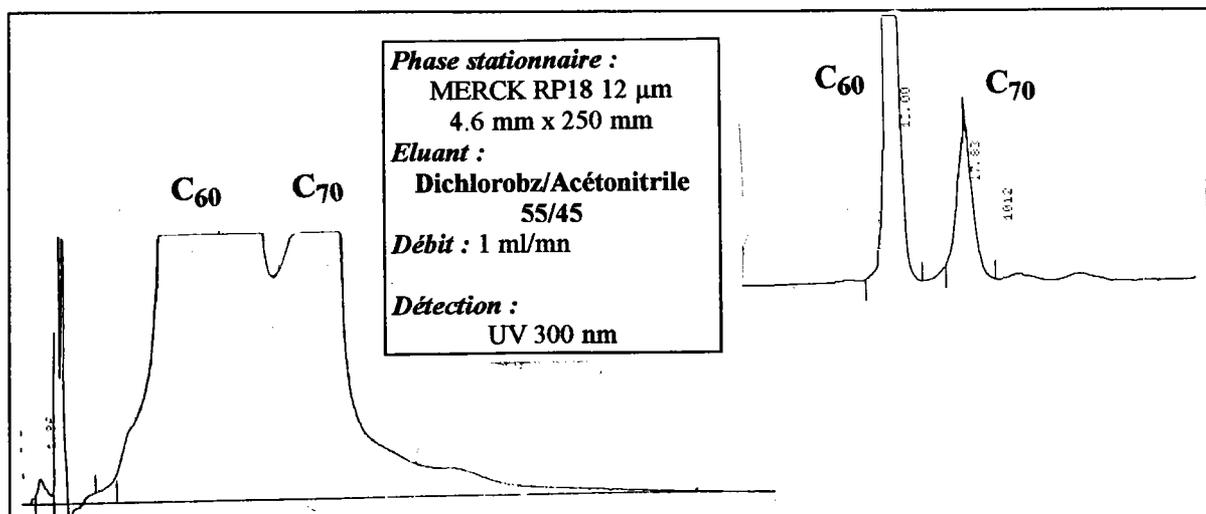


Figure III-32 : Test de l'éluant dichlorobenzène/acétonitrile. (a) injection de 1.05 mg. (b) injection de 0.21 mg.

Le comportement chromatographique de cet éluant est très satisfaisant. De plus, la séparation ne semble pas subir les effets de la charge. Cependant, le dichlorobenzène est un solvant difficile à se procurer, et son prix est en outre très élevé.

β. Eluant dichlorotoluène/acétonitrile :

Un essai dichlorotoluène/acétonitrile [60:40] donne une mauvaise séparation (Figure III-33).

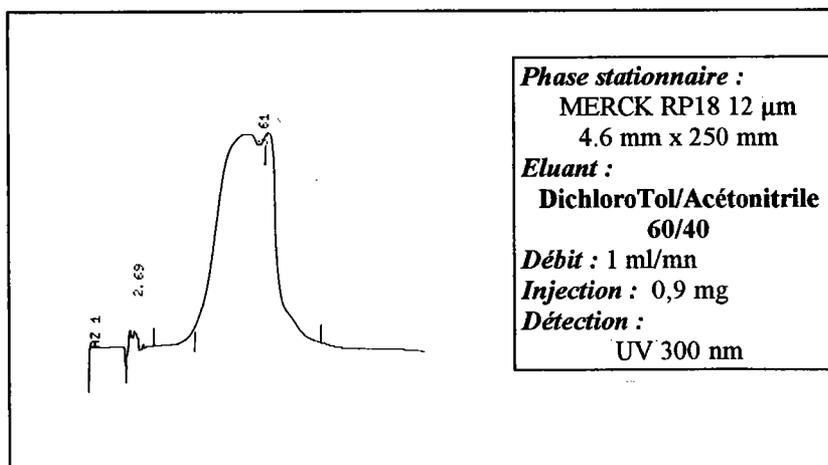


Figure III-33 : Test de l'éluant dichlorotoluène/acétonitrile [60:40].

Les essais de charge avec cet éluant dans les proportions [50:50] sont donnés en Figure III-34 et dans le Tableau III-26, ils conduisent à une bonne séparation avec l'éluant dichlorotoluène/acétonitrile [50:50].

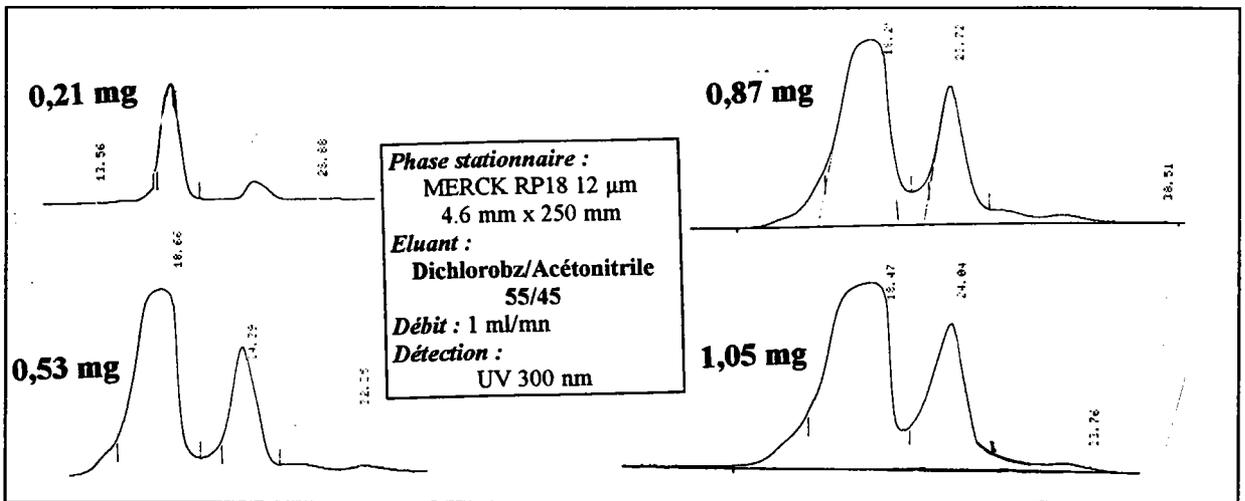


Figure III-34 : Test de charge avec l'éluant dichlorotoluène/acétonitrile [55:45].

	<i>Tr C60</i> (min)	<i>Tr C70</i> (min)	<i>To</i> (min)	<i>k C60</i>	<i>k C70</i>	<i>a</i>
0,21 mg	18,53	25,00	1,66	6,77	9,36	1,38
0,53 mg	18,66	24,39	1,66	6,82	9,12	1,34
0,87 mg	18,25	23,72	1,66	6,65	8,85	1,33
1,05 mg	18,47	24,04	1,66	6,74	8,98	1,33

Tableau III-26 : Essais de charge et valeurs des paramètres chromatographiques obtenues avec l'éluant dichlorotoluène/acétonitrile.

Le système chromatographique réagit très bien à la charge et laisse envisager l'utilisation de cette méthode pour une séparation à l'échelle préparative.

II.4. Séparation d'un mélange de fullerènes en conditions (semi-) préparatives :

La mise en oeuvre des conditions expérimentales déterminées au laboratoire sur une colonne de 50 mm de diamètre, en enchaînant les injections, permet de tester l'efficacité de la méthode, d'optimiser le temps de cycle ainsi que les temps de coupe, et servira de base pour une estimation des productivités et des prix des fullerènes séparés.

II.4.a. Conditions opératoires :

**Colonne préparative
et phase stationnaire**

Les séparations préparatives sont réalisées sur une colonne à compression axiale de 50 mm de diamètre interne, remplie avec de la silice greffée C₁₈ Lichrospher RP 18 12 µm (E. MERCK) selon la technique de remplissage par compression axiale. Le solvant de la suspension est l'acétone, la pression dans la colonne est de l'ordre de 35 bar.

La longueur finale de la colonne est 20 cm. L'efficacité de la colonne est testée par injection de toluène dilué, nous l'évaluons à environ 25 000 plateaux par mètre.

Source des fullerènes

Les fullerènes séparés ont été obtenus auprès de TDA RESEARCH, Colorado-USA. Ces fullerènes sont obtenus par combustion incomplète du benzène ; les suies récupérées sont ensuite extraites par le toluène, puis lavées par l'éther diéthylique, ceci afin d'éliminer les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

L'extrait de suies que nous aurons à traiter est constitué de C₆₀, C₇₀ et C₈₄, ce dernier en faible pourcentage (moins de 2%), le rapport C₆₀/C₇₀ étant environ 70/30. Par ailleurs, des "fullerènes supérieurs" sont identifiés : C₇₆ et C₇₈ (environ 3,5%), C₈₄ (environ 3,5%) et une distribution d'autres fullerènes dont le majoritaire est C₉₀ (environ 5,5%).

En conséquence, des extraits du type de celui traité dans cet exemple sont intéressants pour la production de fullerènes rares et encore mal connus : par exemple, C₇₆, C₇₈, C₈₄ et C₉₀.

<i>Éluant</i>	<p>Les solvants utilisés pour la séparation des fullerènes, le 2,4 dichlorotoluène 99,5 % et l'acétonitrile 99 % (JANSEN CHIMICA), sont distillés avant leur utilisation, afin d'éliminer les impuretés résiduelles.</p> <p>Une séparation optimale est obtenue pour la composition d'éluant dichlorotoluène/Acétonitrile [55:45] (en masse). D'autres compositions d'éluant ont été testées, notamment [50:50] et [60:40], conduisant également à la séparation acceptable des fullerènes.</p> <p>Le débit dans la colonne est 100 mL.min⁻¹. Le pompage de l'éluant se fait par une pompe doseuse MILTON ROY-DOSAPRO, dont la capacité maximale de pompage est 300 mL.min⁻¹.</p> <p>La récupération des fullerènes purifiés et le recyclage de l'éluant se fait par évaporation (température du bouilleur : 60° C puis 160° C, sous pression réduite de 15 mbar).</p>
<i>Injection</i>	<p>La concentration de la charge est 30g.L⁻¹ dans le dichlorotoluène pur. 2 mL sont injectés manuellement grâce à une vanne d'injection VALCO à 6 voies (soit le traitement de 60 mg par cycle).</p>
<i>Détection</i>	<p>La détection des pics se fait par absorption UV à 300 nm. Le détecteur est placé en dérivation par rapport au système de collecte. Le débit dans le détecteur représente 4 % du débit dans la colonne.</p>
<i>Collecte</i>	<p>Les fractions sont collectées manuellement en sortie de colonne. Le temps de cycle de la séparation est environ 18 minutes (voir Figure III-37).</p>

II.4.b. Séparation :

Nous avons fait une injection unique, qui permet à la fois de vérifier l'efficacité de la colonne, d'optimiser les temps de coupe et de déterminer le temps de cycle de la séparation. Le chromatogramme obtenu est donné en Figure III-35, le fractionnement est réalisé de la façon suivante :

- Fraction 1 : pics avant C_{60} , non déterminés,
- Fraction 2 : montée du pic de C_{60} ,
- Fraction 3 : C_{60} ,
- Fraction 4 : C_{60} / C_{70} ,
- Fraction 5 : C_{70} ,
- Fraction 6 : trainée du pic de C_{70} ,
- Fraction 7 : C_{76}/C_{78} ,
- Fraction 8 : C_{84} ,
- Fraction 9 : fullerènes supérieurs.

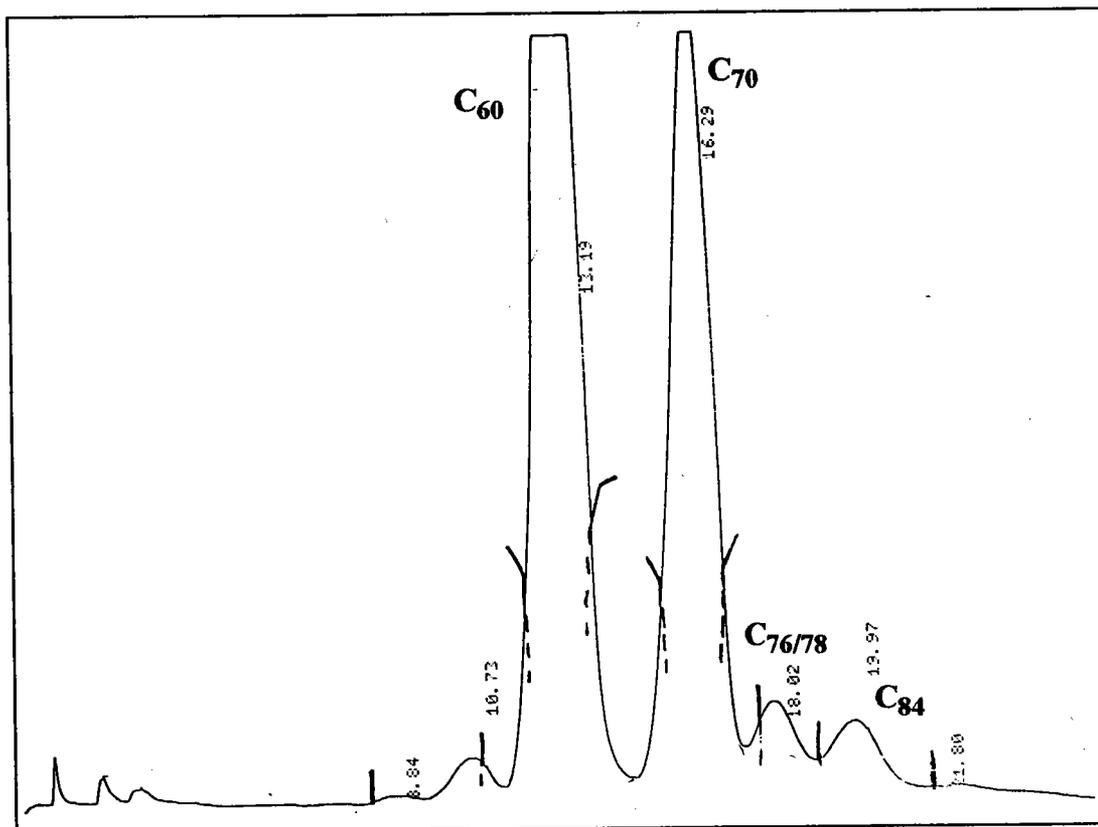


Figure III-35 : Chromatogramme obtenu dans les conditions semi-préparatives et indication des coupes réalisées pour le fractionnement.

L'injection en série avec une période de 18 minutes donne le chromatogramme de la Figure III-36. Dix injections ont été faites en série, soit une durée de la séparation de trois heures. L'enchaînement des injections est régulier, les pics sont symétriques et le retour à la ligne de base franc entre deux cycles.

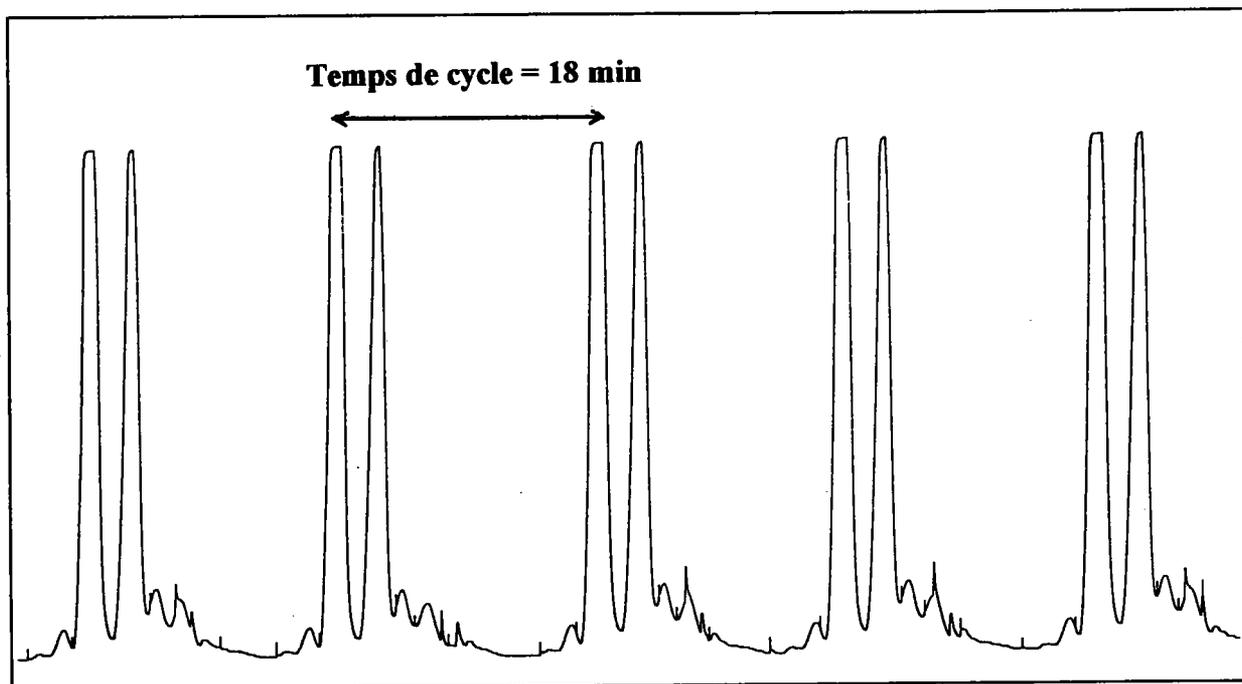


Figure III-36 : Série d'injections d'un mélange de fullerènes en conditions semi-préparatives.

Nous aurions pu injecter une plus grande quantité de charge si l'objectif avait été de ne récupérer que C_{60} et C_{70} , mais nous étions également intéressés par la récupération de fullerènes supérieur ; la traînée du pic de C_{70} étant observée, l'injection d'une plus grande quantité de charge aurait donc pollué les fractions C_{76}/C_{78} et C_{84} .

II.4.c. Analyse des fractions :

L'analyse des fractions a été réalisée par chromatographie liquide analytique et par spectrométrie de masse à ionisation laser.

Pour chaque fraction de produit purifié (nous avons négligé les fractions de mélanges de fullerènes), nous proposons un spectre de masse en mode négatif et un chromatogramme HPLC (Annexe F).

<i>Fraction</i>	<i>Commentaire</i>
C ₆₀	La pureté de C ₆₀ est donnée à 99.3 %. Le produit contaminant est C ₇₀ .
C ₇₀	Les espèces détectées sont : C ₇₀ : 99%, C ₆₀ : 0.8 % et C ₇₆ : 0.2 %
C ₇₆ /C ₇₈	Considérant la configuration des pics de C ₇₆ et C ₇₈ dans le chromatogramme préparatif, nous ne nous attendions pas à d'aussi bons résultats que pour C ₆₀ et C ₇₀ . Nous avons néanmoins porté les puretés de 2.2 à 31.8 % pour C ₇₆ et de 2.3 à 32.6 % pour C ₇₈ .
C ₈₄	De même la pureté absolue de C ₈₄ n'est pas atteinte, mais nous avons porté le pourcentage de C ₈₄ de 3.3 à 84.4 %.
Fullerènes supérieurs	Cette fraction est le mélange de tous les fullerènes présents dans la charge. Les fullerènes supérieurs représentent plus de 60 % de la surface totale du chromatogramme. Notons également la présence de C ₆₀ et C ₇₀ , résultant d'une probable traînée de pics. Nous pouvons détecter des espèces éluées avant C ₆₀ . Il s'agit certainement de HAP, dont la prépurification n'a pas été pratiquée sur cette charge
Fullerènes inférieurs	Ces deux pics élués devant C ₆₀ sur le chromatogramme préparatif sont détectés par l'analyse comme étant des HAP et du C ₆₀ . Les fullerènes supérieurs également détectés proviennent du chromatogramme précédent. L'analyse de cette fraction soulève un phénomène déjà observé lors d'un fractionnement sur colonne analytique : la fraction correspondante au pic devant C ₆₀ est analysée par la spectrométrie de masse (qui est la méthode qualitative la plus précise) comme étant du C ₆₀ . Nous pensons à une espèce oxydée de C ₆₀ . La liaison de l'oxygène avec la sphère de C ₆₀ n'étant pas très forte et est facilement rompue par irradiation d'un laser, le pic à 720 a.m.u est observé par spectrométrie de masse à ionisation laser.

II.4.d. Bilan massique :

Ce bilan massique (Tableau III-27) est fondé sur la somme des dix injections constituant notre essai semi-préparatif. Nous récupérons 621 mg pour 600 mg de charge injectée, le bilan est satisfaisant, montrant la fiabilité de la méthode et le bon compromis entre les capacités de séparation du couple phase stationnaire/phase mobile et le bon pouvoir solvant du dichlorotoluène.

	<i>Masse fraction (mg)</i>	<i>% fraction</i>
< C60	23,4	3,8
C _n -C60	9,3	1,5
C60	329,5	53,0
C60-C70	31,7	5,1
C70	143,4	23,1
C70-C76/78	7,8	1,3
C76/78	20,2	3,3
C84	21,7	3,5
>C84	34,4	5,5
TOTAL	621,4	100,0

Tableau III-27 : bilan massique des fractions séparées par HPLC.

Cette purification permet de récupérer des fullerènes dont les puretés sont rappelées dans le Tableau III-28, avec des proportions remarquables : rapport C₆₀/C₇₀ de 70/30, et des pourcentages de fullerènes supérieurs intéressants (environ 3,5%).

<i>Produit</i>	C60	C70	C76/C78	C84
<i>Pureté</i>	99 %	99 %	65 %	85 %
<i>Productivité (mg)</i>	110	48	7	7

Tableau III-28 : Puretés et productivités mesurées pour les fullerènes séparés.

L'HPLC dans nos conditions est une méthode extrapolable qui permet de produire des fullerènes purs, y compris des fullerènes rares tel C₈₄.

II.4.e. Calculs de productivités pour différentes tailles de pilotes :

La productivité de la séparation des fullerènes a été établie en faisant le bilan massique des différentes fractions collectées (Tableau III-27). Le calcul des productivités pour chacun des produits est basé sur un temps de cycle de 18 minutes. Les productivités horaires pour une colonne de diamètre 50 mm sont données dans le Tableau III-28.

Nous avons calculé les productivités et les prix de revient des fullerènes pour différentes tailles de pilotes. Le coût de séparation avec notre méthode est constant pour tous les fullerènes présents dans la charge. C'est leur abondance dans la charge qui détermine leur prix.

Pour chacun des cas, nous déterminons un coût de fonctionnement, qui prend en compte les frais énergétiques et les frais de personnel. Les frais d'investissement dont nous n'avons pas tenu compte incluraient la colonne, son module de commande et un système d'évaporation (deux évaporateurs rotatifs pour les colonnes de 50 et 100 mm de diamètre, un évaporateur à film tombant ou à film raclé pour les colonnes de 200 et 300 mm par exemple).

Diamètre colonne (mm)	Productivité horaire (g/h)	Productivité annuelle (kg/an)	Coût de fonctionnement (FF/g)		Prix de revient par gramme (FF)
			Matériel	Personnel	
50	0,20	1,60	150	1000	1150
100	0,80	6,40	150	250	400
200	3,20	25,6	150	65	215
300	7,20	57,6	150	30	180

Remarques : Nous comptons 8000 heures de fonctionnement de l'installation par an, les productivités sont fondées sur la quantité de charge traitée.

Le coût de fonctionnement "matériel" inclue le fonctionnement de la colonne et du système d'évaporation.

Ces estimations démontrent que notre technique appliquée à l'échelle semi-industrielle permet de séparer C₆₀ et C₇₀ à moins de 200 FF par gramme, ce qui est bien en deçà des prix actuellement pratiqués par les producteurs (environ 900 FF/g pour C₆₀ et 2500 FF/g pour C₇₀), malgré que nous n'ayons pas comptabilisé les frais d'investissement.

Par ailleurs, la chromatographie préparative procure l'avantage de séparer les fullerènes rares tels que C₈₄ sans plus de difficultés que C₆₀, et à un prix de revient peu élevé.

CONCLUSIONS :

Nous avons traité les problèmes de la purification des fullerènes, partant des suies initiales, leur extraction, leur prépurification et leur séparation par chromatographie liquide.

La bibliographie rend compte des problèmes de solubilisation des fullerènes, ces molécules d'un genre chimique tout à fait nouveau, dans les solvants organiques classiques. Du reste, les tentatives qui ont été faites pour prédire la solubilité des fullerènes, et C_{60} en particulier, sont approximatives et infructueuses. Par ailleurs, les fullerènes sont co-synthésés avec une multitude d'espèces carbonées. Leur extraction est donc importante en soi et peut constituer éventuellement une étape de purification. Nous avons étudié l'influence de la nature de l'extracteur, du solvant d'extraction, ainsi que la cinétique d'extraction des fullerènes à partir de suies.

Nous avons pu étudier de près des suies de combustion d'hydrocarbures aromatiques, dont la spécificité tient non seulement de la distribution originale des fullerènes qui la composent, mais aussi de la présence, en pourcentages variables, d'HAP. Nous avons testé des méthodes destinées à prépurifier un extrait de suies, c'est-à-dire éliminer de façon spécifique les HAP contenus dans le mélange. Nous proposons une méthode d'adsorption sur tamis moléculaire qui est efficace pour des proportions d'HAP raisonnables.

Nous avons ensuite choisi la chromatographie liquide sur phase inverse avec élution par le mélange toluène/acétonitrile parmi les méthodes de séparation citées dans la littérature. Ce choix est en opposition avec la technique de l'adsorption sur charbon actif qui, semble-t-il, conduit à de bons résultats. Notre travail a consisté à déterminer le protocole de séparation optimal, conduisant à l'évaluation des productivités et des coûts de revient de fullerènes sur des systèmes semipréparatif à préparatifs.

Conclusion générale

Les objectifs que nous nous sommes fixés dans le cadre de ce travail étaient la mise en évidence de la formation des fullerènes à partir de matériaux carbonés aromatiques, qui permettent d'obtenir des distributions originales de fullerènes. Les recherches ont porté sur la voie laser, la combustion de précurseurs aromatiques en défaut d'oxygène et la recherche de fullerènes dans des procédés industriels à haute température impliquant des matières premières carbonées et aromatiques.

Nous avons montré que l'ablation laser de matériaux carbonés divers conduit à la formation des fullerènes, avec des variations dans les abondances relatives de C₆₀ et C₇₀, en fonction du degré d'organisation du matériau cible. L'ablation laser ne nous semble pas la technique la mieux adaptée pour la production des fullerènes, la caractérisation de ces molécules dans tout type d'échantillon par désorption laser et spectrométrie de masse est cependant un outil de choix.

C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers la combustion de matériaux aromatiques ou la récupération de fullerènes à partir de sous-produits industriels.

La combustion d'aromatiques, y compris dans des conditions très sommaires, permet la production de fullerènes avec des rendements intéressants. Cette méthode nous paraît la plus propice à la production de masse des fullerènes, parce qu'elle est continue et qu'elle permet de synthétiser des fullerènes "spéciaux" : C₇₀, C₈₄, etc.

Si le problème de la fabrication des fullerènes semble résolu à l'heure actuelle, des méthodes de purification semi-industrielles restaient à être mises au point. Dans ce cadre, nous avons abordé plusieurs aspects de la purification : l'extraction des fullerènes des suies de synthèse, la pré-purification des extraits de suies, afin d'en éliminer les HAP, et la séparation des fullerènes entre eux. Ce dernier aspect nécessite plusieurs conditions, dont la disponibilité de phases stationnaires en vrac et bon marché, présentant une bonne capacité de séparation, et l'utilisation d'éluant possédant un bon pouvoir solvant vis-à-vis des fullerènes. nous proposons des conditions regroupant efficacité de la séparation et productivité.

Bibliographie

Ajie H.; Alvarez M. Anz S.J.; Beck R.D.; Diedrich F.; Fostiropoulos K.; Krätschmer W.; Rubin Y.; Schriber K.E.; Sensharma D. & Whetten R.L.; 1990; *J. Phys. Chem.*; 94 p. 8630

Allemand P.M., Koch A., Wudl F. Rubin Y., Diedrich F. Alvarez M.M. Anz S.J. & Whetten R.L.; 1991; *J.A.C.S.*; 113 p. 1050

Bauer S.H. & Jeffers P.M.; 1988; *Energy fuels*; 2 p. 446

Baum R.M.; 1993; *C & EN*; Nov 22, p.8

Baum T., Löffler S., Löffler P, Weilmunster P. & Homann K.H.; 1992; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*; 96(7) p. 841

Baum T., Löffler S., Weilmunster P. & Homann K.H.; 1991; *202nd ACS national meeting, division of fuel chemistry*; 36(4) p. 1533

Bausch J.W., Prakash G.K.S., Olah G.A., Tse D.S., Lorents D.C., Bae Y.K. & Malhotra R. ; 1991 ; *J.A.C.S.* ; 113 ; p. 3205.

Bent H.A.; 1961; *Chem. Ref.*; 61 p. 275

Bethune D.S.; Meijer G.; Tang W.C.; Rosen H.J.; Golden, W.G.; Seki H.; Brown C.A. & De Vries M.S.; 1991; *Chem. Phys. Lett.*; 179 p. 181

Bethune D.S. (a), Meijer G., Tang W.C. & Rosen H.J.; 1990; *Chem. Phys. Lett.*; 174(3-4) p. 219

Bethune D.S. (b), Meijer G., Tang W.C., Rosen H.J., Goloen W.G., Seki H., Brown C.A. & de Vries M.S.; 1990; *Chem. Phys. Lett.*; 179 (1-2) p. 181

Birket P.R., Hitchcock P.B., KKroto H., Taylor R. & Walton D.R.M.; 1992; *Nature*; 357 p. 479

Bittner J.D. & Howard J.B.; 1981; *8th Symposium on combustion, The Combustion Institute*; p. 1105

Bochvar D.A.; 1973; *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*; 209 p. 610

Bockhorn H., Fetting F. & Wenz H.W.; 1983; *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*; 87 p. 1067

- Bonne U. & Wagner H.G.; 1965; *Ber. Buns. Phys. Chem.*; 69 p. 35
- Cappelletti R.L. et col.; 1991; *Phys. Rev. Lett.*; 66(25) p. 3261
- Chen Y., Stepniak F., Weaver J.H., Chibante L.P.F. & Smalley R.E.; 1992; *Phys. Rev. B*; 45 p. 8845
- Coulombeau C & Rassat A.; 1987; *J. de Chim. Phys.*; 84(7-8) p. 875
- Cox D.M.; Behal S.; Disko M.; Goren S.M.; Greaney M.; Hsu C.S.; Kollin E.B.; Millar J.; Robbins J.; Robbins W.; Sherwood R.D. & Tindall P.; 1991; *J. Am. Chem. Soc.*; 113 p. 2940-2944
- Cox D.M., Reichman K.C. & Kaldor A.; 1988; *J. Chem. Phys.*; 88 p. 1588
- Crittenden B.D. & Long R.; 1973; *Combust. Flame*; 20 p. 359
- Curl R.F.; 1992; *Carbon*; 30(8) p. 1149
- Curl R.F. ; 1993; *Nature*; 363 p. 14
- Curl R.F. & Smalley R.E.; 1988; *Science*; 242 p. 1017
- Dance I.G., Fischer K.J., Willett G.D. & Wilson M.A.; 1991; *J. Phys. Chem*; 95 p. 8425
- David et col.; 1991; *Nature*; 353 p. 147
- Davidson R.A.; 1981; *Theor. Chim. Acta*; 58 p. 193
- Delfau J.L. & Vovelle C.; 1985; *J. Chim. Phys.*; 82 p. 747
- Dhamodaran R.; Kaliappam I.; Sivaraman N.; Srinivasan T.G.; Vasudeva Rao P.R. & Mathews C.K.; 1992; *Indian J. of Chem.*; 31 A & B p. F32-F35
- Diack M.; Compton R.N. & Guiochon G.; 1993; *J. of Chrom.*; 639 p. 129-140
- Diack M.; Hettich R.L.; Compton R.N. & Guiochon G.; 1992; *Anal. Chem.*; 64 p. 2143-2148
- Diedrich F. et col.; 1991; *Science*; 252 p. 548
- Dietz T.G., Duncan M.A., Powers D.E. & Smalley R.E.; 1981; *J Chem. Phys.*; 74 p. 7511
- Dietz T.G., Duncan M.A., Smalley R.E., Cox D.M., Horsely J.A. & Kaldor A.; 1982; *J. Chem. Phys.*; 77, p. 4417

- Disch R.L. & Schulmann J.M.; **1986**; *Chem. Phys. Lett.*; 125 p. 465
- Dubois D., Kadish K.M., Flanagan S. & Milson L.J.; **1991**; *J.A.C.S.*; 113 p. 7773
- Ebert L.B., Kastrup R.V., Scanlon J.C. & Sherwood R.D.; **1989**; *19th biennial Conf. on Carbon*; p. 396
- El Goresy A. & Donnay G.; **1968**; *Science*; 161 p. 363
- Elser V. & Haddon R.C.; **1987**; *Nature*; 325 p. 792
- Euler; **1758**; *Elementa Doctrinae solidorum, Novi commentarii academie Petropolitanae*; 4, p. 109
- Fagan P.J., Calabrese J.C. & Malone B.; **1992**; *Acc. Chem. Res.*; 25 p. 134
- Fischer J.E. et col.; **1991**; *Science*; 252 p. 1288
- Fisher J.E., Heiney P.A. & Smith III A.B.; **1992**; *Acc. Chem. Res.*; 25 p. 112
- Fleming et col.; **1990**; *Proc. Mater. Res. Soc.*; 206 p. 691
- Fowler P.W.; **1992**; *Phil. Mag. Lett.*; 66 p. 277
- Fowler P.W. & Woolrich J.; **1986**; *Chem. Phys. Lett.*; 127 p. 78
- Fowler P.W., Collins D.J. & Austin S.J.; **1993**; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*; 275
- Fowler P.W., Lazzeretti P. & Zanazi R.; **1990**; *Chem. Phys. Lett.*; 165 p. 79
- Fowler P.W., Lazzeretti P., Malagoli M. & Zanasi R. ; **1991**; *Chem. Phys. Lett.*; 179 p. 174
- Frenklach M. & Warnatz J.; **1987**; *Combust. Sci. Technol.*; 51 p. 265
- Frenklach M. (a), Clary D.W., Gardiner W.C. & Stein S.E.; **1986**; *20th Symposium on combustion, The combustion Institute*; p. 887
- Frenklach M. (b), Clary D.W., Gardiner W.C. & Stein S.E.; **1986**; *21th Symposium on combustion, The Combustion Institute*; p. 1067
- Fuerstenau N. (a) & Hillenkamp F.; **1981**; *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys*; 35, p. 135
- Fuerstenau N. (b) & Hillenkamp F.; **1981**; *Fresenius Z. Anal. Chem.*; 308 p. 301
- Gerhardt P.; **1988**; *Dissertation*; TH Darmstadt, D17

- Gerhardt P. (a) & Homann K.H.; 1990; *J. Phys. Chem.*; 94 p.5381
- Gerhardt P. (b) & Homann K.H.; 1990; *Combust. Flame*; 81 p. 289
- Gerhardt P., Löfler S. & Homann K.H.; 1987; *Chem. Phys. Lett.*; 137(4) p. 306-310
- Greenwood P.F. (a), Strachan M.G., El-Nakat H.J., Willet G.D., Wilson M.A. & Attalla M.I.; 1990; *Fuel*; 69 p. 267
- Greenwood P.F. (b), Strachan M.G., Willet G.D. & Wilson M.A.; 1990; *Org. Mass Spectrom.*; 25 p. 353
- Haddon R.C.; 1993; *Phil. Trans., Phys Sciences & Engineering*; 343 p. 53
- Haddon R.C. & Elser V.; 1990; *Chem. Phys. Lett.*; 169 p. 362
- Haddon R.C. & Raghavachari; 1992; *VCH*;
- Haddon R.C. et col.; 1991; *Nature* ; 350 p. 320
- Haddon R.C., Brus L.E. & Raghavashari K.; 1986; *Chem. Phys. Lett.*; 125(5-6) p. 459
- Hare J.P.; Kroto H.W. & Taylor R.; 1991; *Chem. Phys. Lett.*; 177 p. 394
- Harris S.J., Weiner A.M. & Blint R.J.; 1988; *Combust. Flame*; 72 p. 91
- Häser M., Almlöf J. & Scuseria G.E.; 1991; *Chem. phys. Lett.*; 181 p. 497
- Haufler R.E. et col.; 1990; *J. Phys. Chem.*; 94 p. 8634
- Haufler R.E., Chai Y., Chibante L.P. Conceicao J., Jin C., Wang L.S., Maruyama S. & Smalley R.E.; 1991; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*; 206 p. 627
- Haward J.B., Mc Kinnon J.T., Makarowsky Y., Lafleur A. & Johnson M.E. ; 1991 ; *Nature* 352 p. 139
- Heath J.R., O'Brien S.C., Zhang Q., Liu Y., Curl R.F., Kroto H.W., Tittel F.K. & Smalley R.E.; 1985; *J. A. C. S.*; 107 p. 7779
- Hedberg K., Hedberg L., Bethune D.S., Brown C.A., Dorn H.C. Johnson R.D. & de Vries M.; 1991; *Science*; 254 p. 210
- Heiney P.A.(a) & col. ; 1991; *Phys. Rev. Lett.*; 66 p. 2911-2914
- Heiney P.A.(b) et col.; 1991; *Phys. Rev. Lett.*; 66(22) p. 2633

Hercules D.M., Day R.J., Balasanmagan K., Dong T.A. & Li C.P.; **1982**; *Anal. Chem.*; 54(2) p. 280A

Hoke S.H. et col.; **1992**; *J. Org. Chem.*; 57 p. 5069

Homann K.H.; **1984**; *20th Symposium on combustion, The Combustion Institute*; p. 857

Homann K.H. & Ströfer E.; **1983**; *Soot in combustion systems and its Toxic properties*; J. Lahaye & G. Prado Plenum Press, NY, p. 217

Hopkins J.B., Langridge-Smith P.R.R. Morse M.D. & Smalley R.E.; **1983**; *J. Chem. Phys.*; 78 p. 1627

Howard J.B. (a) ; Lafleur A.L.; Makarowsky Y.; Mitra S.; Pope C.J. & Yadav T.; **1992**; *Carbon*; 30 (8) p. 1183-1201

Howard J.B. (b) ; Mc Kinnon J.T., Johnson M.E., Makarovskiy Y. & Lafleur A.L. ; **1992**; *J. Phys. Chem.*; 96 p. 6657

Howard J.B., Mc Kinnon J.T., Makarovskiy Y., Lafleur A.L. & Johnson J.E.; **1991**; *Nature*; 352 p. 139

Ijima S.J.; **1980**; *J. Cryst. Growth*; 5 p. 675

Ijima S.J.; **1987**; *J. Phys. Chem.*; 91 p. 3466

Isuda M. Ishida T., Nogami T., Kurono S. & Ohashi M.; **1992**; *Chem. Lett.*; p. 2333

Johnson R.D., Meijer G. & Bethune D.S.; **1990**; *J.A.C.S.*; 112 p. 8983

Jones D.E.H.; **1966**; *New Scientist*; 32 p. 245

Jones D.E.H.; **1982**; *The inventions of Daedalus - Freeman W.H., Oxford & San Fransisco*; p. 118

Kasatochin V.I., Popov N.M., Sladov A.M. Kudryavtseu Y.P. & Korshak V.V.; **1967**; *Dokl. Akad. Nauk SSSR* ; 177 p. 358

Kaufmann R., Hillenkamp F. & Wechsung R. ; **1978** ; *European Spectroscopy news* ; 20 p. 41.

Kniaz K. et col.; **1992**; *J.A.C.S.*; 114 p. 5302

Koefod R.S., Hudgens M.F. & Shapley J.R.; **1991**; *J.A.C.S.*; 113 p.8957

Kortan A.R., Kopylov N., Glarum S.H., Gyorgy E.M., Ramirez A.P., Fleming R.M., Thiel F.A. & Haddon R.C.; **1992**; *Nature*; 355 P. 529

Krätschmer W.; **1991**; *Z. Phys. D - Atoms, Molecules and clusters*; 19 p. 405-408

Krätschmer W. (a), Fostiropoulos K. & Huffman D.R.; **1990**; *Dusty objects in the Universe*; Eds : E. Bussoletti, A.A. Vittone, Kluwer, Dordrecht

Krätschmer W. (b), Fostiropoulos K. & Huffman D.R.; **1990**; *Chem. Phys. Lett.*; 170(2-3) p. 167

Kroto H.W.; **1987**; *Nature*; 329 p.529

Kroto H.W. & McKay K.G.; **1988**; *Nature*; 331 p. 328

Kroto H.W., Allaf A.W. & Balm S.P.; **1991**; *Chem. Rev.*; 91 p. 1213

Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F. & Smalley R.E.; **1985**; *Nature*; 318(14) p. 162-163

Lam F.W., Longwell J.P. & Howard J.B.; **1991**; *23th Symposium on combustion, The combustion Institute*; p. 1477

Lazlo I. & Udvardi L.; **1987**; *Chem. Phys. Lett.*; 136(5) p. 418

Li J.Q., Zhao Z.X., Zhu D.B. Gan Z.Z. & Yin D.L.; **1991**; *Appl. Phys. Lett.*; 59 p. 3108

Li Y.L. (a) ; Zhang N.; Yang D.L.; Yao Y.X.; Wang X.H.; Hao Z.; Zhang Q.F.; Kong F.A. & Zhu D.B.; **1992**; *Chinese Science Bull.*; 38 p. 175-176

Li Z.G. (b) & Fagan P.J.; **1992**; *Chem. Phys. Lett.*; 194 p. 461

Limbach P.A., Schweikhard L., Cowen K.A., McDermott R.T. Marshall A.G. & Coe J.V.; **1991**; *J.A.C.S.*; 113 p. 6795

Löffler S. (a); **1990**; *Dissertation*; TH Darmstadt, D17

Löffler S. (b) & Homann K.H.; **1990**; *23rd Symposium on combustion*; the combustion institute Pittsburg, p. 355

Loison R., foch P. & Boyer A.; **1989**; *Coke, quality & production*; Butterworths, **1989**

Massot I. ; **1990** ; Thèse de l'université de METZ.

- Meijer G. & Bethune D.S.; **1990**; *J. Chem. Phys.*; 93(11) p. 7800-7802
- Michalopoulos D.L., Guesic M.E., Hansen S.G. Powers D.E. & Smalley R.E.; **1982**; *J. Phys. Chem.*; 86 p. 2556
- Miller B., Rosamilla J.M., Dabaggh G., Muller A.J. & Haddon R.C.; **1992**; *J. Electrochem. Soc.*; 139 p. 1941
- Millon E.; Weber J.V.; Kubler B.; Théobald J. & Muller J.F.; **1993**; *Analisis*; 21 p. 319-325
- Millon E. (a), Weber J.V, Krier G., Schneider M., Muller J.F. & Abou Akar A.; **1992**; *C. R. Acad. Sc. Paris*; L315(II) p.1061
- Millon E. (b), Weber J.V., Théobald J. & Muller J.F.; **1992**; *C. R. Acad. Sc. Paris*; 315 p. 947
- Mills W.H. & Nixon I.G.; **1930**; *J. Chem. Soc.*; 2510
- Morgeneyer W.; **1968**; *Dissertation*; Univ. Göttingen, D17
- Muller J.F., Krier G. & Millon E.; **1992**; *Laser ablation of electronic materials*; Elsevier ed. p. 167
- Nondek L. (b); **1986**; *J. of Chromatogr.*; 373 p. 61-80
- O'Brien S.C. , Heath J.R., Curl R.F. & Smalley R.E.; **1988**; *J. Chem. Phys.*; 88 p. 220
- O'Keefe A.O., Ross M.M. & Baronavski A.P.; **1986**; *Chem. Phys. Lett.*; 130 (1) p. 17
- Osawa E.; **1971**; *Chem. Abstr.*; 74 - 75698v
- Osawa E.; **1970**; *Kagaku*; 25 p. 854
- Pahler J. ; **1992** ; Mémoire de DEA Université de Metz.
- Pope C.J., Marr J.A. & Howard J.B.; **1993**; *J. Phys. Chem.*; 97 p. 11001
- Powers D.W., Hansen S.G., Guesic M.E., Pulu A.C., Hopkins J.B., Dietz T.G., Duncan M.A., Langridge-smith P.R.R. & Smalley R.E.; **1982**; *J. Phys. Chem*; 86 p. 2556
- Prado G.F., Lee M.L., Hites R.A., Hoult D.P. & Howard J.B.; **1976**; *6th Symposium on combustion, The Combustion Institute*; p. 649
- Rohlfing E.A., Cox D.M. & Kaldor A.; **1983**; *Chem. Phys. Lett.*; 99 p. 161
- Rohlfing E.A., Cox D.M. & Kaldor A.; **1984**; *J. Chem. Phys.*; 81 p. 3322

- Rosset R., Caude M. & Jardy A.; **1991**; *Chromatographies en phases liquides et supercritiques*; Masson
- Ruoff R. S. (a) ; Tse D. S.; Malhotra R. & Lorents D. C.; **1993**; *J. Phys. Chem.*; 97 p. 3379-3383
- Ruoff R. S. (b) ; Malhotra R.; Huestis D. L.; Tse D. S. & Lorents D. C.; **1993**; *Letters to nature*; 362 p. 140-141
- Ruoff R.S., Beach D., Cuomo J., McGuire T.M., Whetten R.L. & Diedrich F.; **1991**; *J. Phys. Chem.*; 95 p. 3457
- Saito Y., Inagaki M., Shinohara H. & col; **1992**; *Chem. Phys. Lett.*; 200(6) p.643-648
- Saito Y., Suzuki N., Shinohara H., Hayashi T & Tomita M.; **1992**; *Ultramicroscopy*; 41 p. 1
- Schmalz T.G.; **1990**; *Chem. Phys. Lett.*; 175 p. 3
- Schmalz T.G., Seitz W.A., Klein D.J. & Hite G.E.; **1988**; *J. A. C. S.*; 110 p. 1113
- Scott L.T. & Roelofs N.H.; **1987**; *J. A. C. S.*; 109 p. 5461
- Scuseria G.E.; **1991**; *Chem. Phys. Lett.*; 176 p. 423
- Sladov A.M., Kasatochin V.I., Kudryavtsev Y.P. & Korshak V.V.; **1968**; *Inv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim*; 12 p. 2697.
- Sladov A.M., Kudryavstev Y.P.; **1969**; *Priroda*; 51 p. 37
- Smart C.; Eldridge B.; Reuter W.; Zimmerman J.A.; Creasy W.R.; Rivera N. & Ruoff R.S.; **1992**; *Chem. Phys. Lett.*; 188 p. 171
- Stankevich I.V., Nikerov M.V. & Bochvar D.A.; **1984**; *Russ. Chem. Rev.*; 53(7) p. 640
- Staton M.D. & Newton R.E.; **1988**; *J. Phys. Chem.*; 92 p. 2121
- Taylor R.; Hare J.P.; Abdul-Sada A. & Kroto H.; **1990**; *J. Chem. Soc. Chem Commun.*; () 1423
- Taylor R. & Walton D.R.M.; **1993**; *Nature*; 363 p. 685
- Taylor R. (a); **1992**; *Interdisciplinary Sci. Rev.*; 17 p. 161
- Taylor R. (b); **1992**; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; (2) p. 3

- Taylor R. (c) et col.; **1992**; *J. Chem. Soc. Chem. Commun*; p. 667
- Taylor R. et col.; **1991**; *Nature*; 351 p. 277
- Tebbe et col; **1991**; *J.A.C.S.*; 113 p. 9900
- Tebbe et col; **1992**; *Science*; 256 p. 822
- Théobald et col. ; **1995** ; *Separation Science & Technology* ; à paraître.
- Théobald J.; **1992**; *Mémoire de DEA, Univ. METZ*;
- Thompson D. W.; **1942**; *On the growth & form*; Cambridge Univ. Press
- Vasella A. Uhlmann P., Waldruff C.A., Diedrich F. & Thielgen P.; **1991**; *Ang. Chemie, Int. Ed. in Eng.*; 31 p. 1388
- Wang L.S., Conceicao J., Jin C. & Smalley R.E.; **1991**; *Chem. Phys. Let.*; 182 p. 5
- Weeks D.E. & Harter W.G.; **1989**; *J. Chem. Phys.*; 90 p. 4744
- Wegert R. & Homann K.H.; Unpublished results
- Wenz H.W.; **1983**; *Dissertation*; Techn. Hochschule, Darmstadt
- Werner H. et col.; **1992**; *Ang. Chemie, Int. Ed. in Eng.*; 31 p. 868
- Wertheim G.K., Buchanan D.N.E. & Rowe J.E.; **1992**; *Science*; 258 p. 1638
- Wood J.M. et col.; **1991**; *J. A. C. S.*; 113 p. 5907
- Wudl F.; **1992**; *Accts Chem. Res.*; 25 p. 106
- Xie Q., Perez-Cordero E & Echegoyen L.; **1992**; *J.A.C.S.*; 114 p. 3978
- Yannoni C.S., Bernier P., Bethune S., Meijjer G. & Salem J.R.; **1991**; *J.A.C.S.*; 113 p. 3190
- Yoshida Z., Osawa E.; **1971**; *Aromaticity*; p. 174
- Zahab M.; **1992**; *Thèse de l'Université de Montpellier*.
- Zhang, Q.L., O'Brien S.C., Heath J.R., Liu Y., Curl R.F., Kroto H.W. & Smalley R.; **1986**; *J. Phys. Chem.*; 90 p. 525
- Zhou P., Dong Z.H., Rao A.M. & Eklund P.C.; **1992**; *Science*; p. 462

Liste des figures :

- Figure I-1 : Le buckminster fullerène ou C_{60} , construit à partir de la troncature de l'icosaèdre (Kroto, 1991).
- Figure I-2 : Les fullerènes magiques, réputés pour leur grande stabilité. (Kroto et al., 1987)
- Figure I-3 : Les fullerènes C_{60} , C_{240} et C_{540} .
- Figure I-4 : Images TEM des microparticules graphitiques polyhédriques "oignon-like" observées par Iijima et al. (Kroto et al., 1991)
- Figure I-5 : La réhybridation des carbones en fonction de l'angle pyramidal. (Haddon, 1992)
- Figure I-6 : Quelques réactions de chimie générale applicables au fullerène C_{60} . (Taylor, 1993)
- Figure I-7 : Montage pour la fabrication par arc électrique de suies contenant des fullerènes. (Zahab, 1992, Haufler et col., 1990 et Parker et col., 1992)
- Figure I-8 : (a) Profils de concentration de certains fullerènes dans une flamme acétylène/oxygène. Conditions : $C/O=1.04$, vitesse du gaz= 44 cm/s et pression= 2.7 kPa. (Baum et al., 1992). (b) Profils de concentration de certains fullerènes dans des flammes benzène/oxygène (Conditions : $C/O=0.86$, vitesse du gaz= 42 cm/s) et acétylène/oxygène (Conditions : $C/O=1.04$, vitesse du gaz= 44 cm/s) (Baum et al., 1992)
- Figure I-9 : (a) Relation entre la production dans des flammes d'acétylène de C_{60}^+ , d'ions négatifs de fullerènes et de particules de suies chargées positivement et le taux C/O . (Baum, 1992) (b) Production des ions positifs des fullerènes C_{50} , C_{60} et C_{70} dans des flammes de benzène en fonction du taux C/O . (Baum, 1992)
- Figure I-10 : Relation entre l'abondance d'ions C_{60}^+ et C_{60}^- en fonction de la température de la flamme. (Baum, 1992)
- Figure I-11 : Spectre de masse d'agrégats de carbone obtenus par irradiation d'une cible de graphite par un laser Nd-YAG à 532 nm et 40 mJ, suivie par la post-ionisation des espèces neutres formées par un laser excimère ArF (193 nm). (Rohlfing, 1984)
- Figure I-12 : Analyse par spectrométrie de masse à temps de vol d'un dépôt obtenu par ablation laser du graphite dans une enceinte. (Meijer, 1990)
- Figure I-13 : Intensité des ions C_{60}^+ en fonction du rang du matériau carboné irradié. (Greenwood, 1992)
- Figure I-14 : Représentation des liaisons pendantes ou "Dangling bonds" sur les bords des plans graphitiques.

- Figure I-15 : Représentation du "ZIPPER mechanism" proposé pour la formation de fullerènes à partir d'HAP. Les atomes d'hydrogène sont éliminés via des réaction d'élimination 1,4. (Baum, 1992)
- Figure I-16 : HAP pouvant participer à la formation des fullerènes. (Pope, 1993)
- Figure I-17 : Spectres UV de dépôts de C₆₀ sur un substrat de quartz. (Krätschmer, 1990)
- Figure I-18 : Spectre IR d'un dépôt de C₆₀ sur un substrat de silicone. (Krätschmer, 1990)
- Figure I-19 : Spectre Raman d'un mélange C₆₀/C₇₀. (a) C₆₀/C₇₀=12 (b) C₆₀/C₇₀=2. Zahab, 1992)
- Figure I-20 : Spectre de diffraction RX de C₆₀ pur. (Kroto, 1991)
- Figure I-21 : Spectres RMN ¹³C de C₆₀, du mélange C₆₀/C₇₀ et de C₇₀. Les pics annotés a, b, c, d et e correspondent aux plans mentionnés en médaillon : dans le cas de C₆₀, tous les atomes de carbone sont identiques. Dans le cas de C₇₀, les atomes de carbone se répartissent en cinq plans. (Kroto, 1991). (Kroto, 1991)
- Figure I-22 : Spectres de masse LAMMA et FTMS d'un mélange C₆₀/C₇₀. Le spectre FTMS haute résolution permet d'identifier les ions ¹²C₆₀, ¹²C₅₉-¹³C et ¹²C₅₈-¹³C₂. (Théobald, 1992)
- Figure I-23 : Spectre d'ions positifs type obtenu lors de l'analyse par LAMMA d'un matériau carboné contenant des HAP et des fullerènes. (Théobald, 1993)
- Figure I-24 : Spectres LAMMA en ions positifs de matériaux carbonés et aromatiques. (Irradiance= 10⁺⁶ W/cm²) (Millon, 1993)
- Figure I-25 : Spectres LAMMA en ions positifs de matériaux carbonés et aromatiques. (Irradiance= 10⁺⁸ W/cm²) (Millon et col., 1993)
- Figure II-1 : L'enceinte d'ablation laser.
- Figure II-2 : Ablation laser d'une cible de graphite : comparaison de l'effet des gaz de confinement.
- Figure II-3 : Ablation laser d'une cible de graphite : influence de la pression dans l'enceinte sur la formation des fullerènes.
- Figure II-4 : Evolution des intensités des pics des fullerènes C₆₀ et C₇₀ en fonction de la pression
- Figure II-5 : Evolution de la quantité de matière ablatée en fonction de la pression.
- Figure II-6 : Ablation laser d'une cible de graphite : influence de l'irradiance sur la formation des fullerènes.
- Figure II-7 : Ablation laser d'une mésophase : analyse LAMMA du produit de départ et du dépôt formé lors de l'ablation.
- Figure II-8 : Ablation laser d'un charbon bitumineux : analyse LAMMA du produit de départ et du dépôt formé lors de l'ablation.
- Figure II-9 : Ablation laser d'un brai : analyse LAMMA du produit de départ et du dépôt formé lors de l'ablation.

- Figure II-10 : Montage permettant la production et la récupération des suies de polystyrène.
- Figure II-11 : Schéma global du procédé d'obtention de fullerènes à partir de la combustion d'aromatiques.
- Figure II-12 : Protocole de recherche des fullerènes dans les sources existantes.
- Figure III-1 : Analyse par microsonde LAMMA (ions négatifs) d'un extrait de suies d'arc électrique (a) ; d'un extrait de suies de combustion du benzène (b).
- Figure III-2 : Analyse par microsonde LAMMA (ions négatifs) de suies brutes de combustion du benzène (a), de l'extrait de ces suies (b), des résidus d'extraction (c).
- Figure III-3 : Effet du lavage à l'éther diéthylique sur des suies de combustion du Benzène. Avant traitement (a) et après traitement (b).
- Figure III-4 : Effet du lavage à l'éther diéthylique sur des suies de combustion d'hydrocarbures contenant une large proportion d'HAP. Avant traitement (a) ; après traitement phase insoluble dans l'éther(b) et phase soluble dans l'éther.
- Figure III-5 : Schéma du tamis moléculaire 5A (a) et 13X (b)
- Figure III-6 : Analyse HPLC du mélange étalon (a) et d'une fraction éluée sur le tamis moléculaire 5A (b).
- Figure III-7 : Fractions collectées après passage sur tamis 13X.
- Figure III-8 : Fraction collectée après l'élution de 12 ml de solvant.
- Figure III-9 : Traitement d'un mélange de référence fullerènes/HAP par tamis moléculaire 5A et 13X.
- Figure III-10 : Traitement d'un mélange réel fullerènes/HAP par tamis moléculaire 13X.
- Figure III-11 : Analyse d'un mélange de référence (a) après élution sur une pré-colonne remplie de phase TCP (volume de la pré-colonne = $0,9 \text{ cm}^3$ (b) et $0,4 \text{ cm}^3$ (c)).
- Figure III-12 : Analyse d'un mélange de référence après élution sur une pré-colonne remplie de charbon actif (volume de la pré-colonne = $0,4 \text{ cm}^3$).
- Figure III-13 : Séparation sur silice vierge avec l'hexane comme solvant. (a) Elution de C60 pur. (b) Elution du mélange C60+C70.
- Figure III-14 : Séparation de l'extrait C60+C70 sur silice vierge avec le mélange hexane/acétate d'éthyle comme éluant. (proportions [80:20] (m/m)).

- Figure III-15(a) : Séparation du mélange C60+C70 sur la phase BIORAD C18 avec l'éluant heptane/toluène dans des proportions variables.
- Figure III-15(b) : Variation des facteurs de capacité de C60 et C70 sur la phase BIORAD en fonction de la composition de l'éluant toluène/heptane.
- Figure III-16 : Séparation du mélange C60+C70 sur la phase BIORAD C18 avec l'éluant toluène/acétonitrile.
- Figure III-17 : Phase de Pirkle type dinitro-benzoile.
- Figure III-18 : Représentation de la phase TCP mono.
- Figure III-19 : Séparation du mélange C60+C70 sur la phase TCP mono avec l'éluant heptane/dichlorométhane.
- Figure III-20 : Séparation du mélange C60+C70 sur la phase TCP mono avec l'éluant toluène/heptane.
- Figure III-21 : Schéma de la phase HYPERCARB et comparaison avec une phase de silice.
- Figure III-22 : Séparation du mélange C60+C70 sur la phase SHANDON Hypercarb avec l'éluant dichlorotoluène pur. (a) injection 360 µg. (b) injection 4.5 mg.
- Figure III-23 : Injection de la charge C60+C70.
- Figure III-24 : Tests de séparation de l'extrait C60+C70 avec des volumes injectés et des quantités de charge variables.
- Figure III-25 : Fractionnement par chromatographie liquide d'une charge C60+C70. (a) extrait de fullerènes à fractionner. (b) fraction C60 analysée sur phase reverse. (c) fraction C70.
- Figure III-26 : Analyse des fullerènes fractionnés par spectrométrie de masse à ionisation laser (ions négatifs).
- Figure III-27 : Schéma du procédé de séparation par chromatographie liquide.
- Figure III-28 : Evolution des paramètres chromatographiques en fonction de la quantité de charge injectée.
- Figure III-29 : Injections d'un mélange de fullerènes sur une colonne MERCK C18 12 µm de 50 mm de diamètre .
- Figure III-30 : Test du cosolvant éthanol : séparations avec différentes proportions d'éluant.
- Figure III-31 : Essai de charge avec l'éluant toluène/éthanol : injection de 1.45 mg d'un mélange de fullerènes.
- Figure III-32 : Test de l'éluant dichlorobenzène/acétonitrile. (a) injection de 1.05 mg. (b) injection de 0.21 mg.

- Figure III-33 : Test de l'éluant dichlorotoluène/acétonitrile [60:40].
- Figure III-34 : Test de charge avec l'éluant dichlorotoluène/acétonitrile [55:45].
- Figure III-35 : Chromatogramme obtenu dans les conditions semi-préparatives et indication des coupes réalisées pour le fractionnement.
- Figure III-36 : Série d'injections d'un mélange de fullerènes en conditions semi-préparatives.

Liste des tableaux :

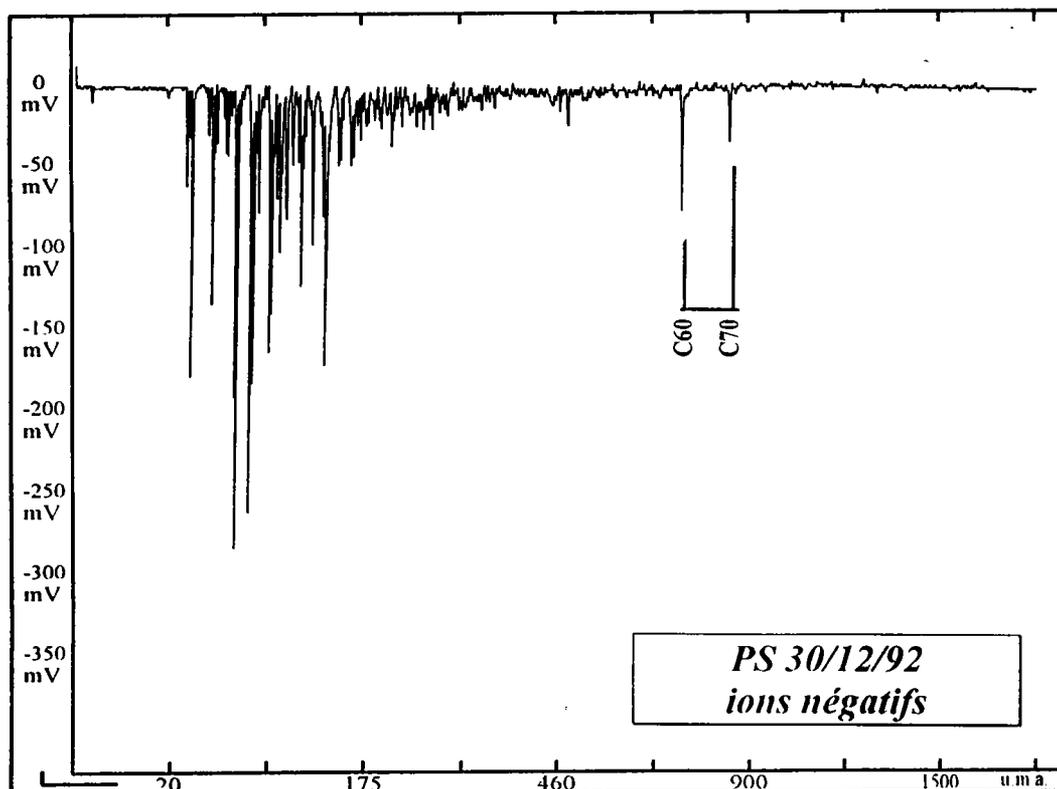
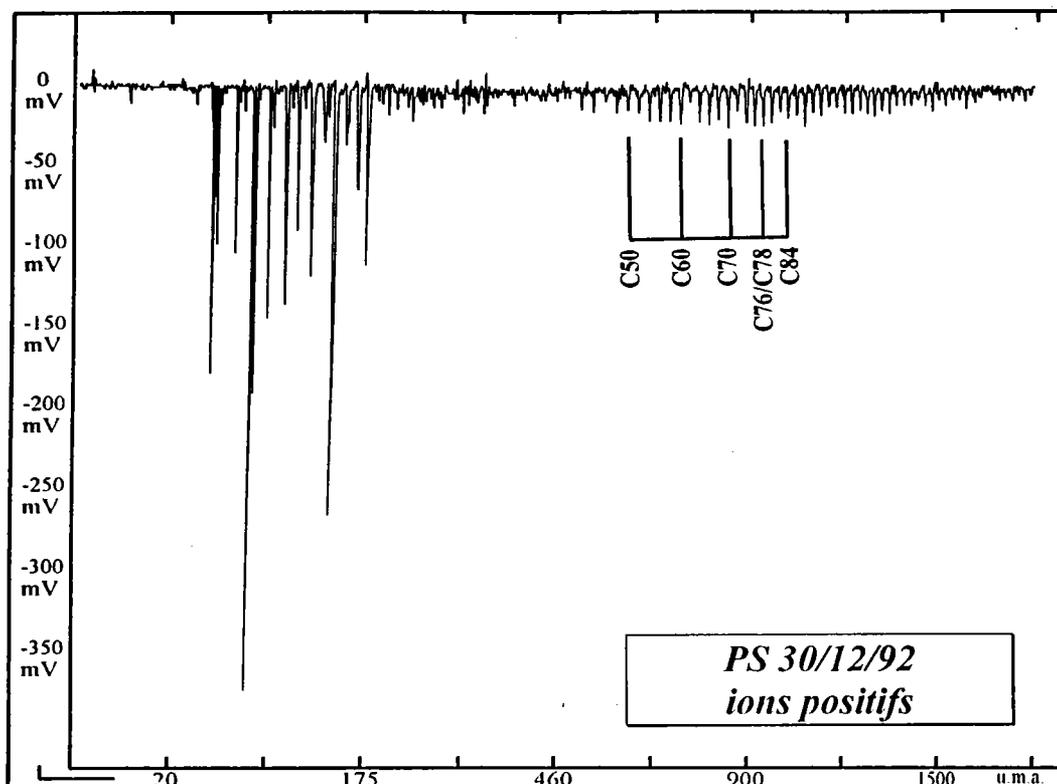
- Tableau I-1 : Résumé de quelques propriétés physicochimiques de C₆₀.
- Tableau I-2 : Evaluation par différentes méthodes des longueurs des côtés des cycles à 5 carbones (rp) et des cycles à 6 carbones (rh) constituant les fullerènes.
- Tableau I-3 : Conditions opératoires de Zahab et col., 1992 et rendement de synthèse des fullerènes.
- Tableau II-1 : Récapitulation des grandeurs semi-quantitatives et quantitatives d'évaluation de l'influence de la pression sur la formation des fullerènes.
- Tableau II-2 : Paramètres de l'ablation laser et valeurs optimisées.
- Tableau II-3 : Résultats de l'ablation laser des matériaux carbonés.
- Tableau II-4: Bilan massique sur les lots de suies produites.
- Tableau II-5 (a) : Détermination de la concentration en fullerènes des extraits toluéniques de suies de combustion d'aromatiques, mesurée avec un détecteur à diffusion de lumière.
- Tableau II-5 (b) : Détermination de la concentration en fullerènes des extraits toluéniques de suies de combustion d'aromatiques, mesure avec un détecteur UV.
- Tableau II-6 : Détermination des rendements de production des fullerènes par rapport à l'extrait toluénique des suies d'aromatiques.
- Tableau II-7 : Résultats des recherches de fullerènes dans différents matériaux carbonés.
- Tableau II-8 : Résultats des rendements d'extraction des graphites par le toluène.

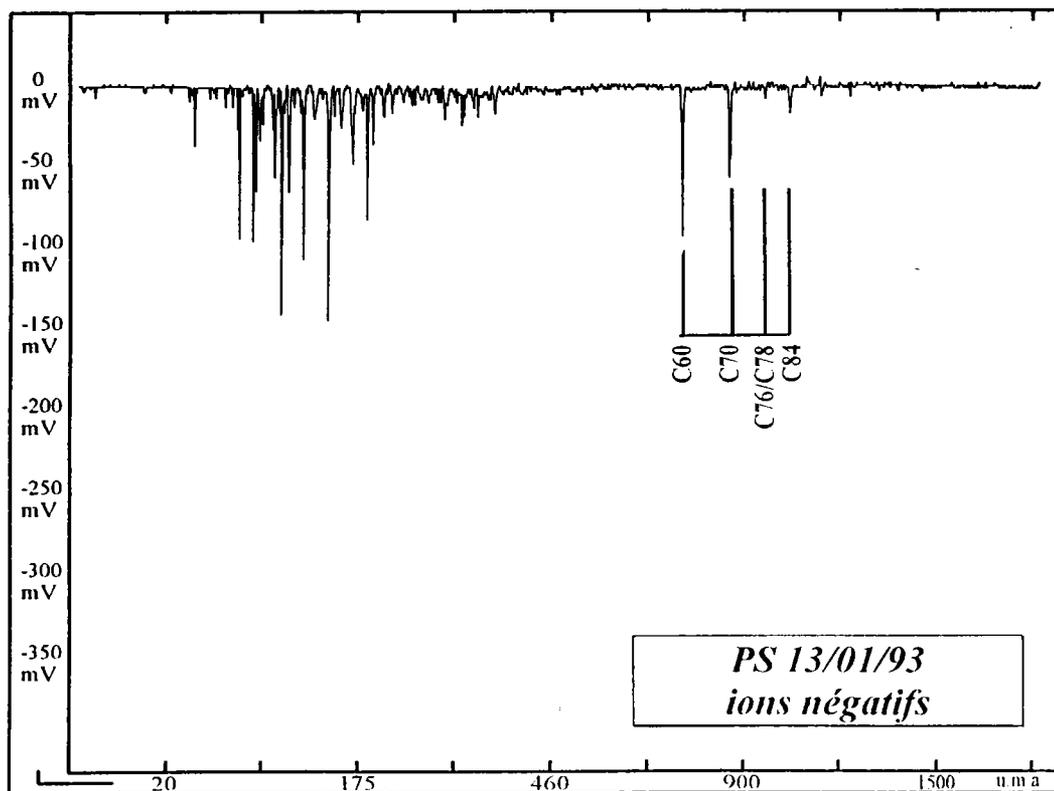
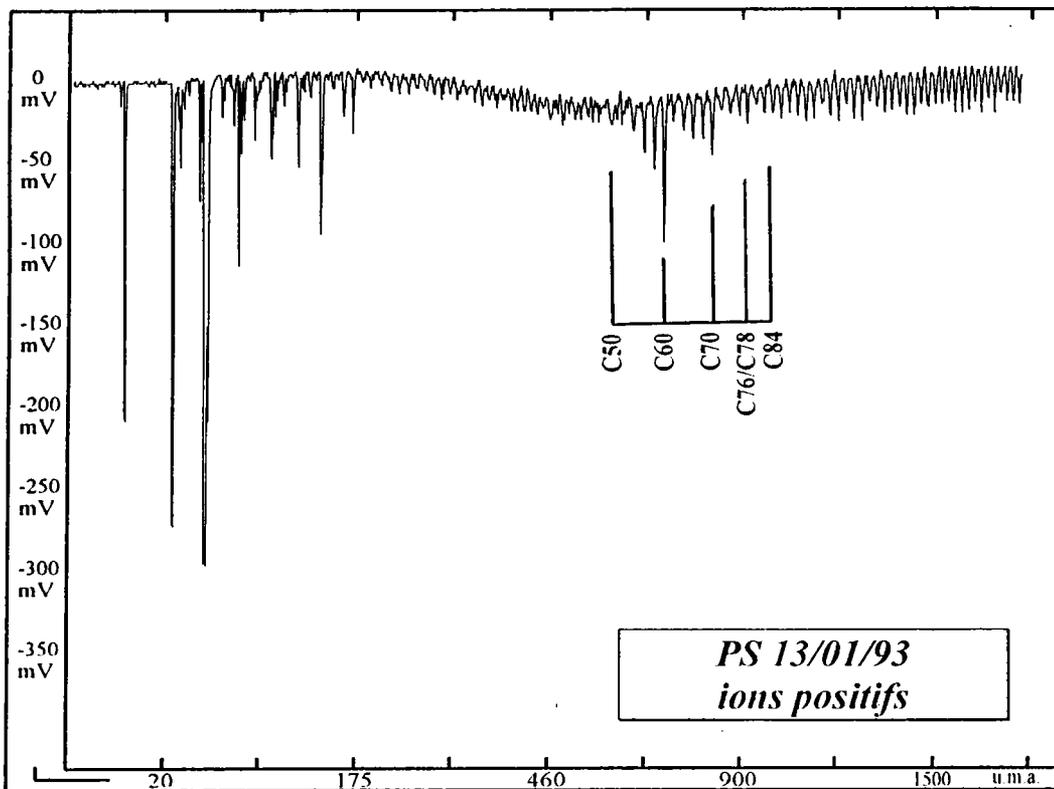
- Tableau II-9 : Détermination des facteurs de réponse des fullerènes dans les extraits toluéniques.
- Tableau II-10 : Détermination des concentrations de fullerènes dans les extraits.
- Tableau II-11 : Rendements d'extraction et taux de fullerènes dans les sources existantes.
- Tableau III-1 : Rapports moyens des intensités des pics des fullerènes présents dans les suies déterminés par LAMMA.
- Tableau III-2 : Température d'extraction pour les différentes méthodes étudiées (conditions : volume de toluène= 300 ml, durée d'extraction= 24 h., masse des lots de suies=1 g).
- Tableau III-3 : Rapports des intensités de pics C70/C60 mesurés par LAMMA en mode négatif et en mode positif.
- Tableau III-4 : Rendements massiques d'extraction avec le soxhlet en faisant varier le solvant.
- Tableau III-5 : Rendements d'extraction des suies d'arc électrique par différents solvants (d'après Smart et al., 1992).
- Tableau III-6 : Extraction des suies de combustion (d'après Pahler, 1992).
- Tableau III-7 : Evolution des proportions des composantes d'un mélange fullerènes/HAP soumis au traitement par tamis moléculaire.
- Tableau III-8 : Evolution des aires relatives des composants du mélange avec le traitement.
- Tableau III-9 : Evolution en pourcentage des aires d'HAP et de fullerènes mesurées par HPLC lors du passage sur la pré-colonne remplie de phase TCP.
- Tableau III-10 : Influence du traitement TCP sur les proportions C60/C70.
- Tableau III-11 : Détermination des paramètres chromatographiques de C60 et C70 pour la séparation sur la phase BIORAD avec l'éluant toluène/heptane.
- Tableau III-12 : Détermination des paramètres chromatographiques de C60 et C70 pour la séparation sur la phase BIORAD avec l'éluant toluène/acétonitrile.
- Tableau III-13 : Valeurs des paramètres chromatographiques k et α obtenus sur silice Eka Nobel avec l'éluant toluène/acétonitrile.
- Tableau III-14 : Valeurs des paramètres chromatographiques k et α obtenus sur silice Merck avec l'éluant toluène/acétonitrile.
- Tableau III-15 : Tableau comparatif des paramètres de séparation pour les phases stationnaires commercialisées par Biorad, Eka Nobel et Merck (Eluant toluène/acétonitrile).

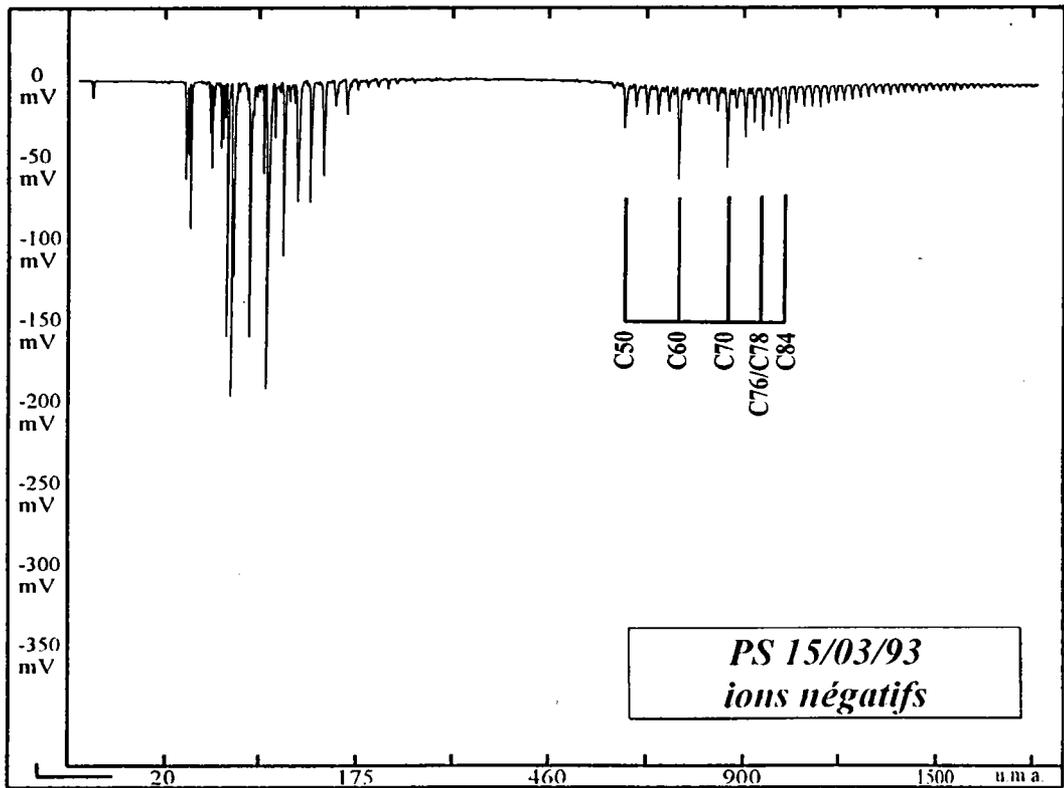
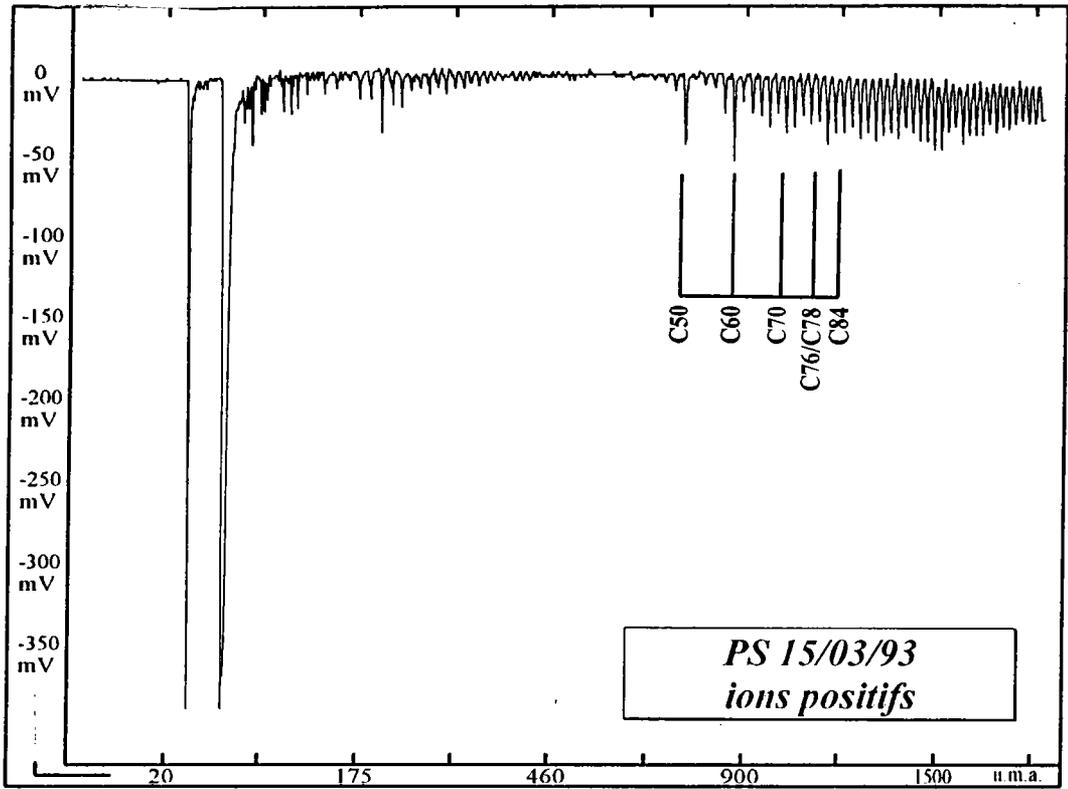
- Tableau III-16 : Mesure des paramètres de séparation des fullerènes sur la phase TCP avec l'éluant toluène/heptane.
- Tableau III-17 : Mesure des paramètres de séparation des fullerènes sur la phase Hypercarb de Shandon avec l'éluant dichlorotoluène.
- Tableau III-18 : Expériences avec concentration de la charge et volume d'injection variables.
- Tableau III-19 : Bilan des expériences en tenant compte de la concentration de la charge et de la masse de charge injectée.
- Tableau III-20 : Essais de charge sur la colonne de 50 mm.
- Tableau III-21 : Influence de la quantité injectée sur la séparation.
- Tableau III-22 : Bilan massique des fractions collectées.
- Tableau III-23 : Séparations avec le cosolvant éthanol : évaluation des paramètres chromatographiques pour différentes proportions d'éluant et différentes quantités de charge injectée.
- Tableau III-24 : Résultats des essais de séparation des fullerènes par CCM avec différents couples d'éluants.
- Tableau III-25 (a) : Essais de charge sur une colonne analytique et indication de la masse injectée correspondante sur colonne préparative.
- Tableau III-25 (b) : Résultats des séparations obtenues avec l'éluant dichlorotoluène/acétonitrile
- Tableau III-26 : Essais de charge et valeurs des paramètres chromatographiques obtenues avec l'éluant dichlorotoluène/acétonitrile.
- Tableau III-27 : Bilan massique des fractions séparées par HPLC.
- Tableau III-28 : Puretés et productivités mesurées pour les fullerènes séparés.

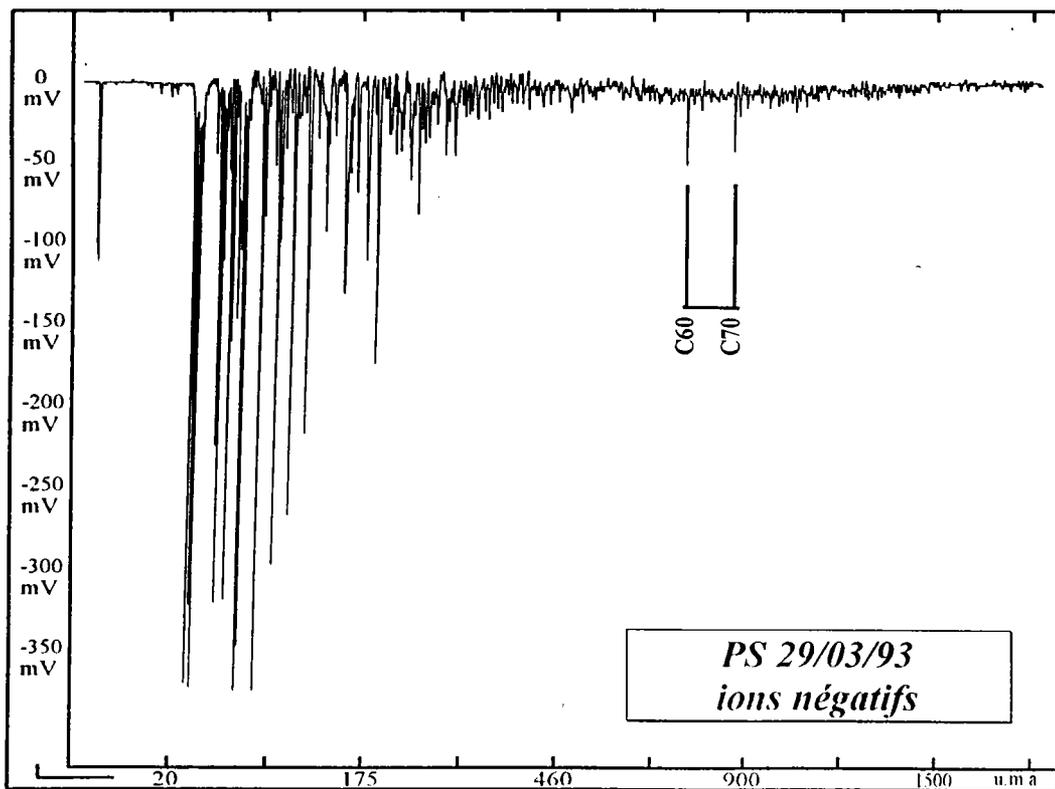
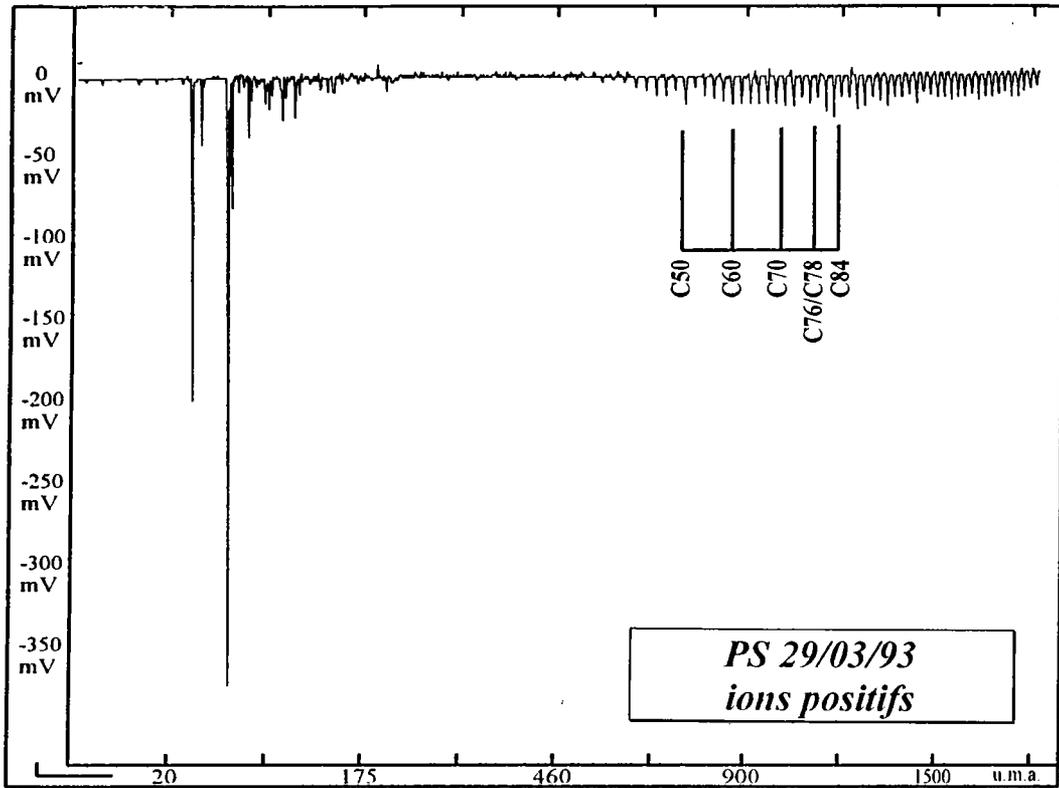
Annexe A

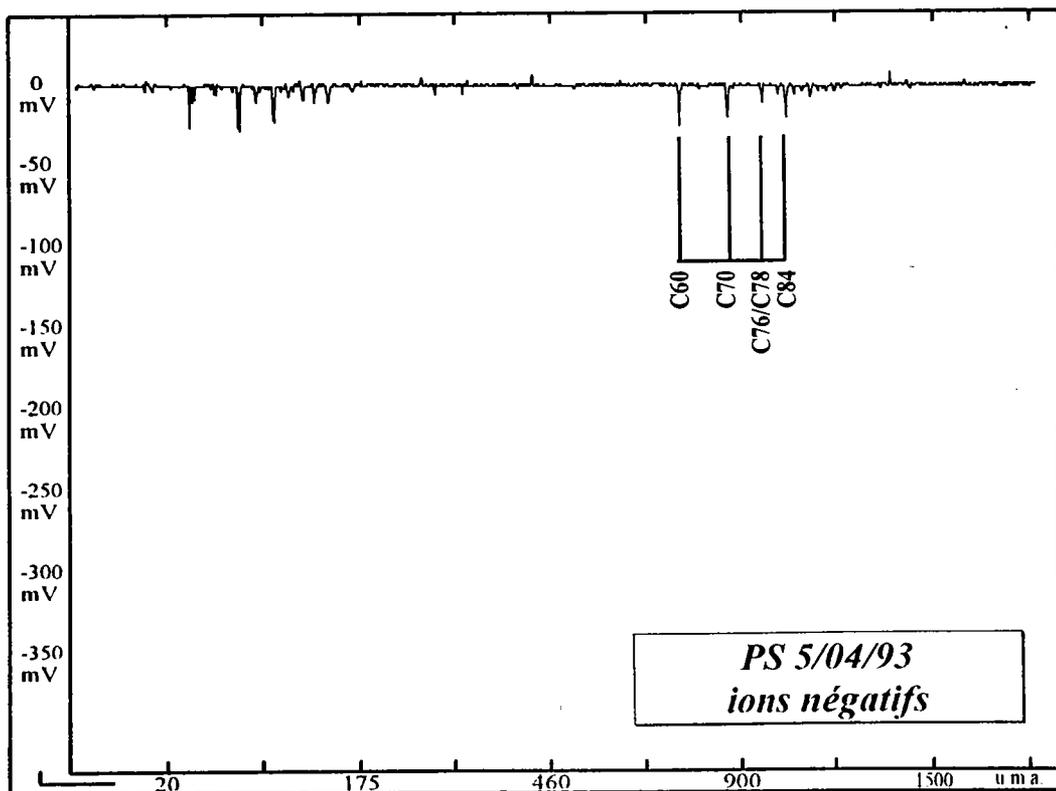
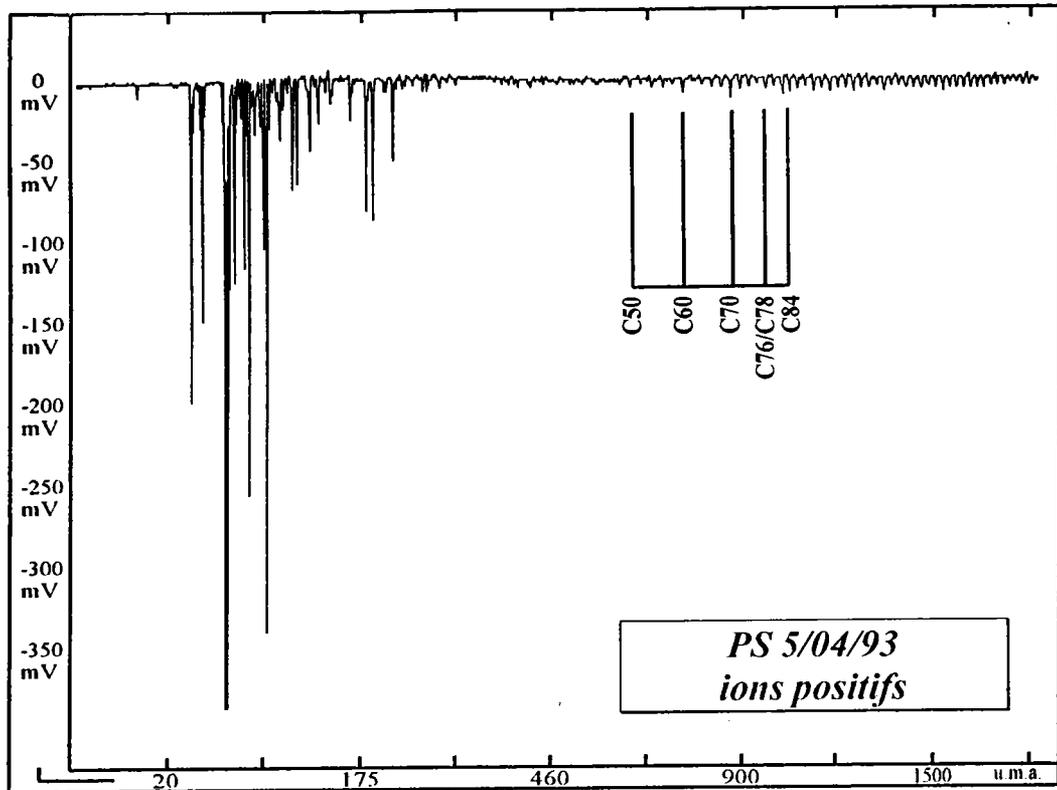
Identification par spectrométrie de masse des fullerènes dans les suies de polystyrène .

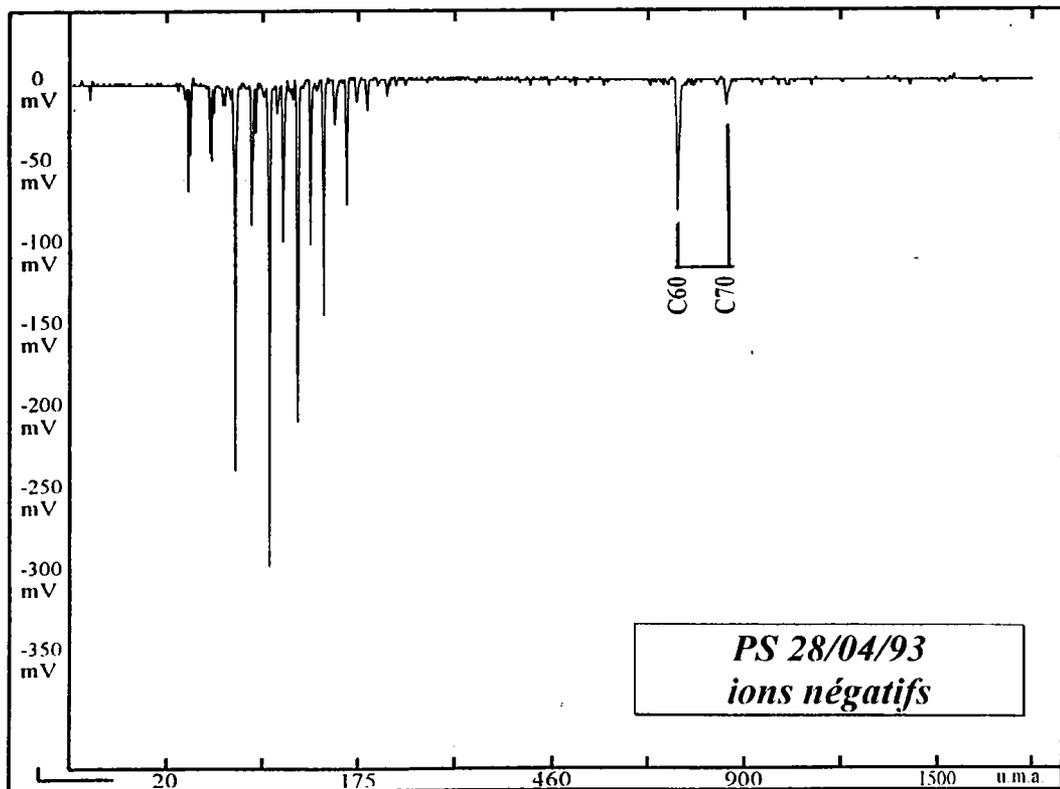
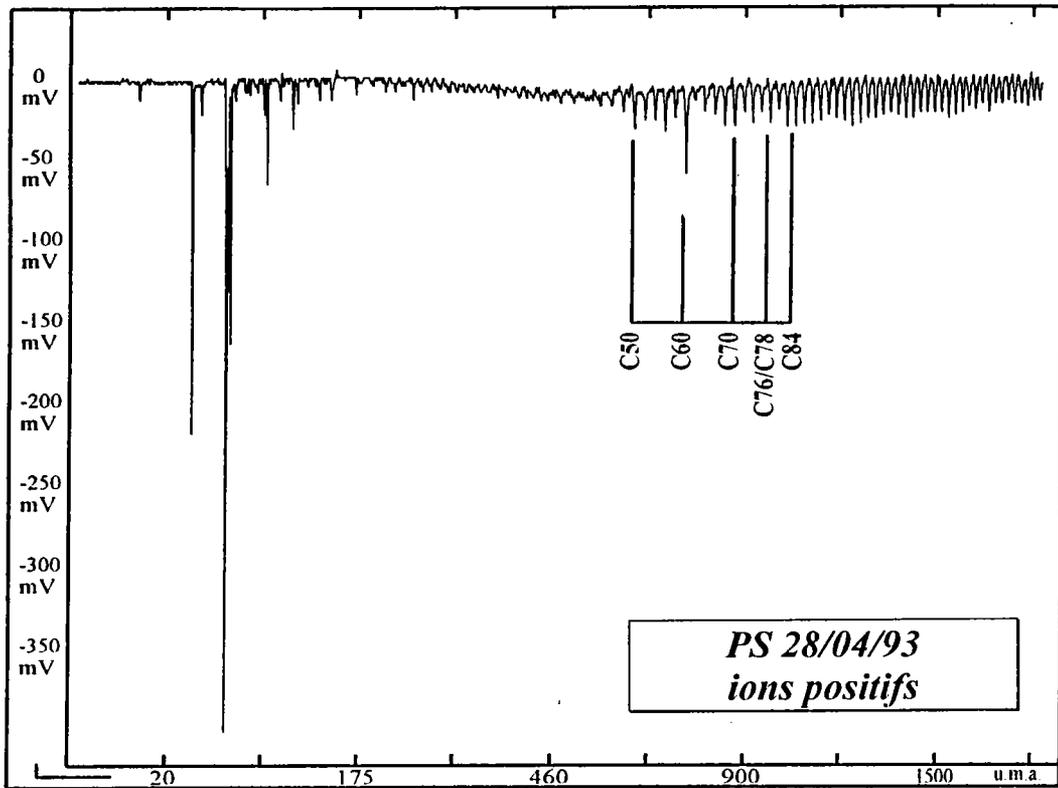


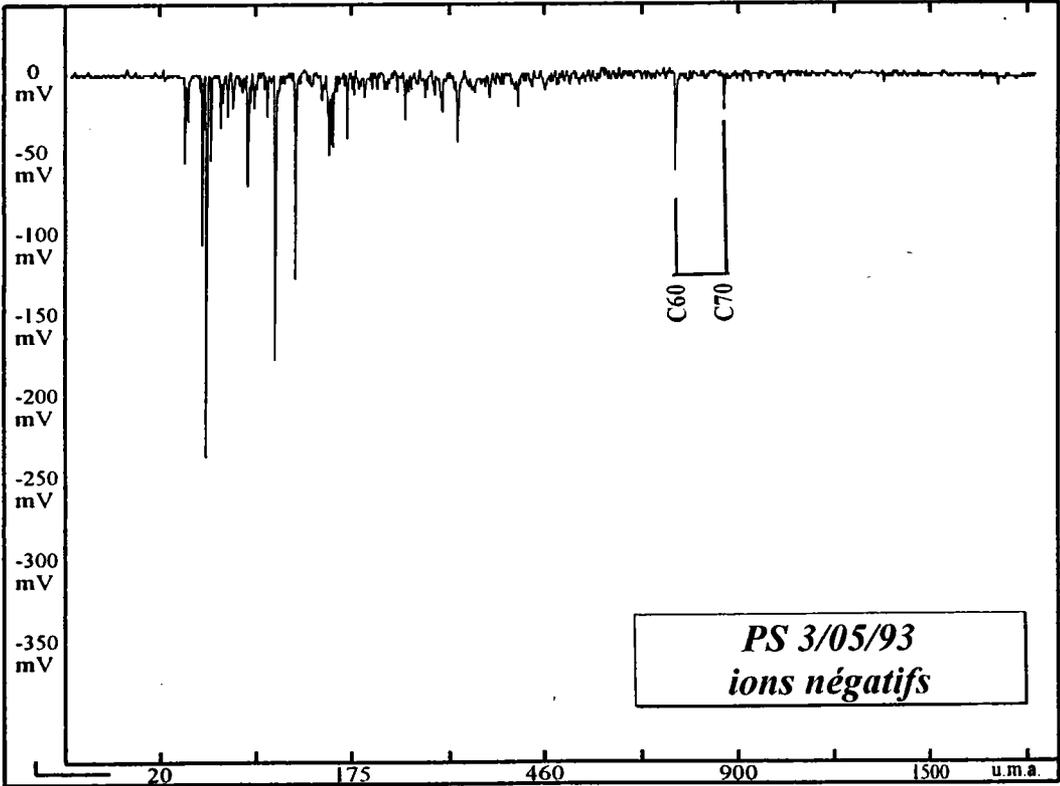
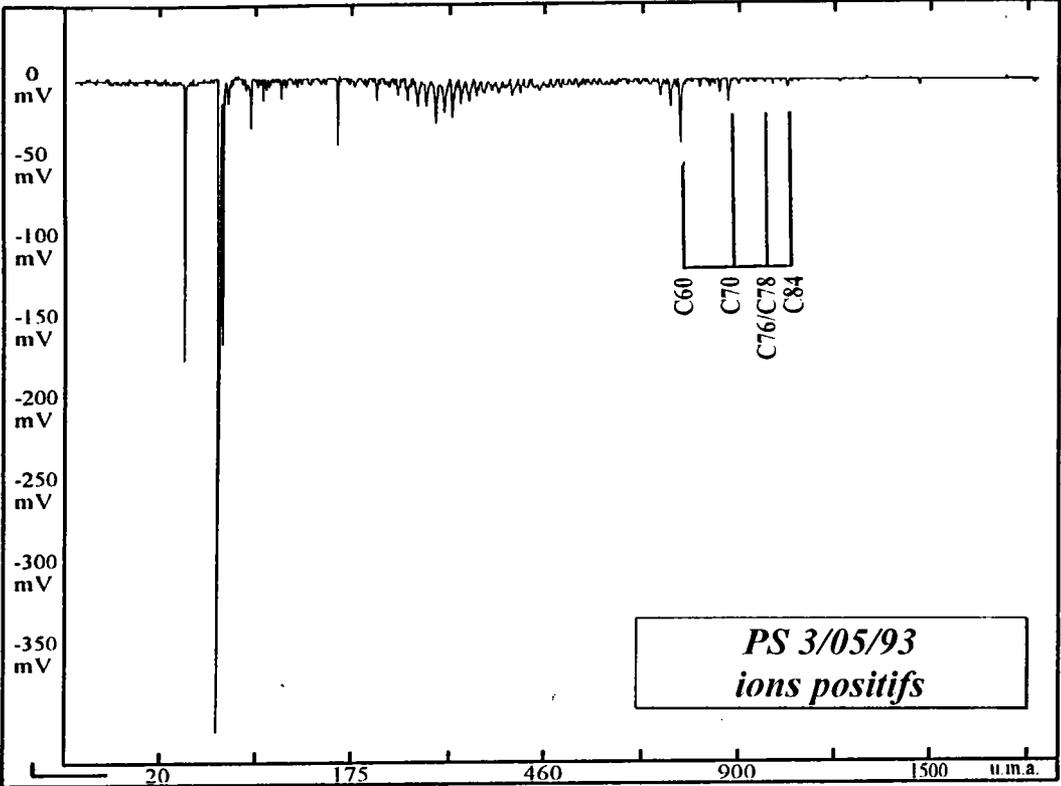






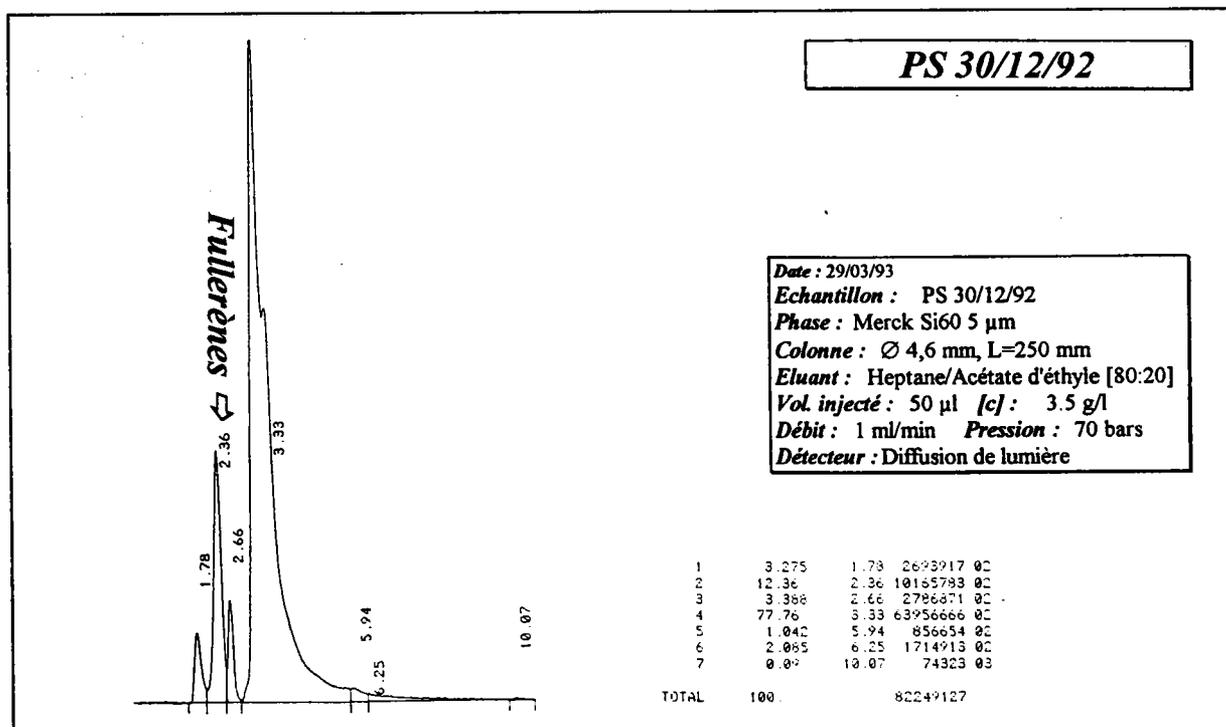
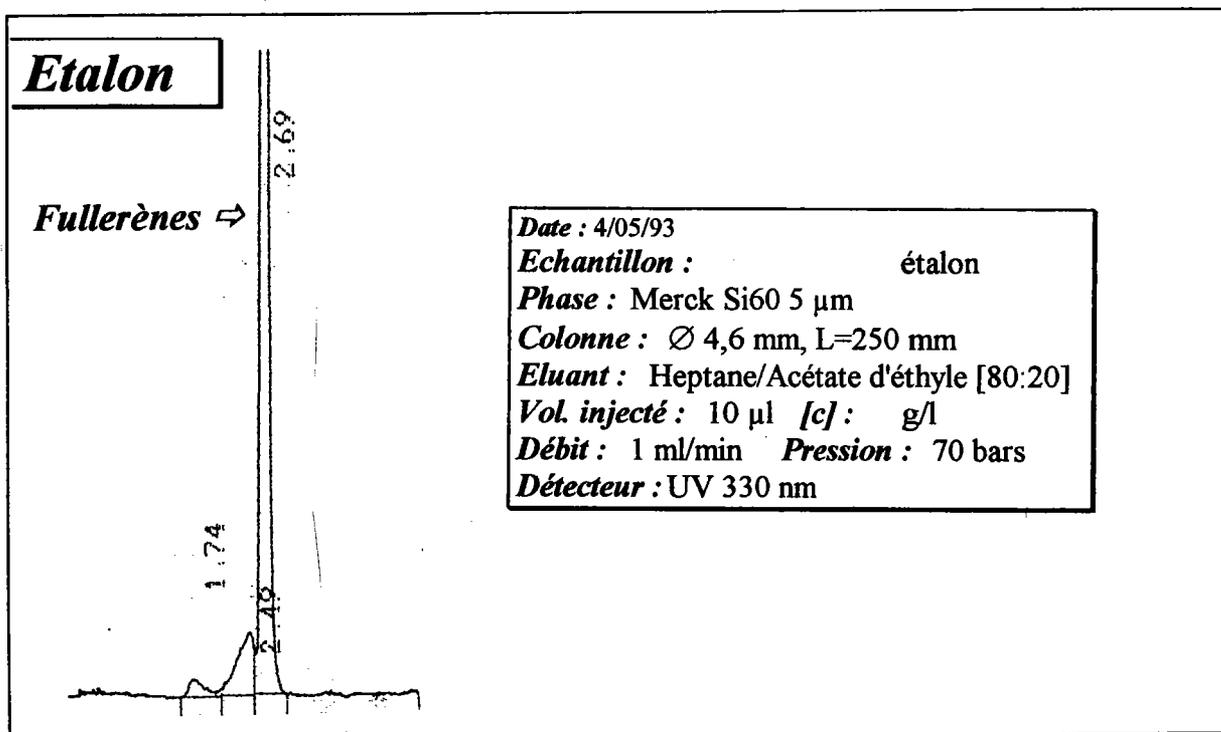






Annexe B :

Identification et quantification des fullerènes dans les suies de polystyrène par HPLC.



PS 13/01/93

Date : 29/03/93

Echantillon : PS 13/01/93

Phase : Merck Si60 5 µm

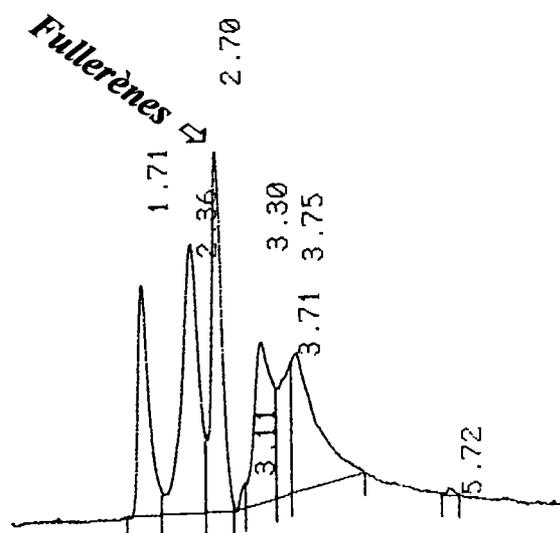
Colonne : Ø 4,6 mm, L=250 mm

Eluant : Heptane/Acétate d'éthyle [80:20]

Vol. injecté : 50 µl [c] : g/l

Débit : 1 ml/min Pression : 70 bars

DéTECTEUR : Diffusion de lumière



PEAK#	AREA%	RT	AREA
1	13.305	1.71	847677
2	25.023	2.36	1594309
3	20.29	2.7	1292746
4	0.848	3.11	54004
5	15.352	3.3	978106
6	8.146	3.71	518975
7	16.84	3.75	1072907
8	0.197	5.72	12528
TOTAL	100.		6371252

PS 13/01/93 + Etalon

Date : 29/03/93

Echantillon : PS 13/01/93 + étalon

Phase : Merck Si60 5 µm

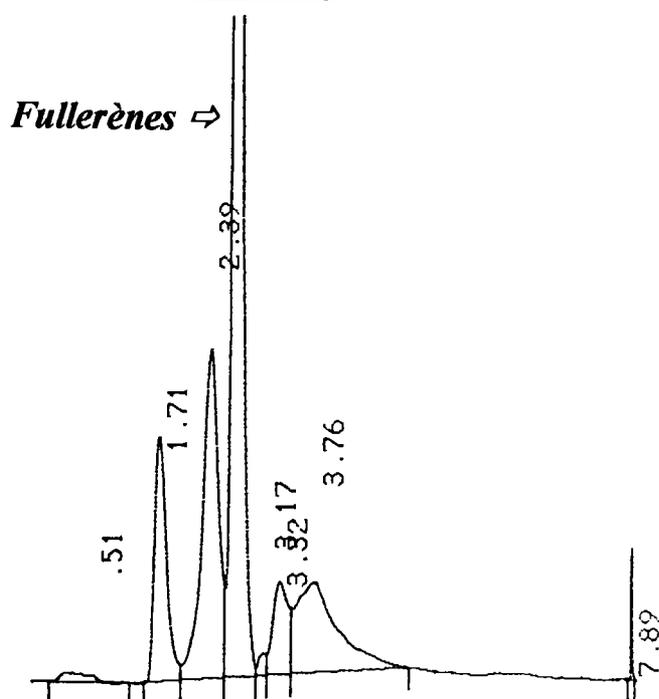
Colonne : Ø 4,6 mm, L=250 mm

Eluant : Heptane/Acétate d'éthyle [80:20]

Vol. injecté : 50 µl [c] : g/l

Débit : 1 ml/min Pression : 70 bars

DéTECTEUR : Diffusion de lumière



PEAK#	AREA%	RT	AREA
1	0.764	0.51	157123
2	9.566	1.71	1967348
3	17.566	2.39	3612627
4	54.183	2.71	11143211
5	0.667	3.17	137199
6	4.651	3.32	956595
7	12.178	3.76	2594492
8	0.425	7.89	87464
TOTAL	100		20566059

PS 15/03/93

Date : 29/03/93

Echantillon : PS 15/03/93

Phase : Merck Si60 5 µm

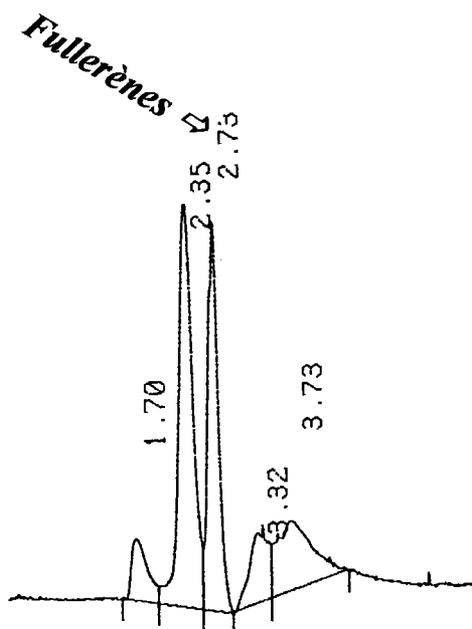
Colonne : Ø 4,6 mm, L=250 mm

Eluant : Heptane/Acétate d'éthyle [80:20]

Vol. injecté : 50 µl [c] : ~3.5 g/l

Débit : 1 ml/min Pression : 70 bars

DéTECTEUR : Diffusion de lumière



PEAK#	AREA%	RT	AREA
1	6.407	1.7	320280
2	39.323	2.35	1965858
3	27.965	2.73	1398033
4	9.772	3.32	488515
5	16.534	3.73	826564
TOTAL	100.		4999250

PS 15/03/93 + Etalon

Date : 29/03/93

Echantillon : PS 15/03/93 + étalon

Phase : Merck Si60 5 µm

Colonne : Ø 4,6 mm, L=250 mm

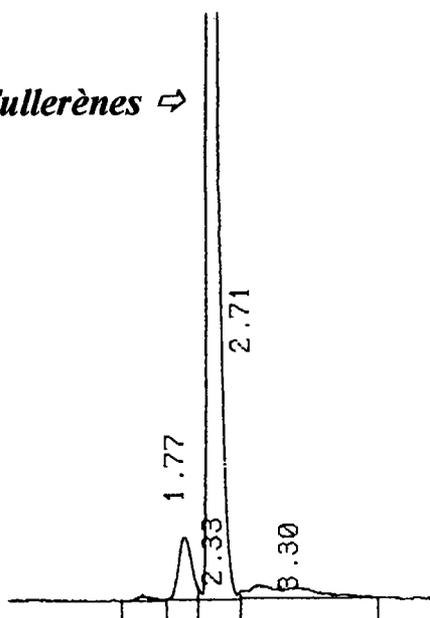
Eluant : Heptane/Acétate d'éthyle [80:20]

Vol. injecté : 50 µl [c] : g/l

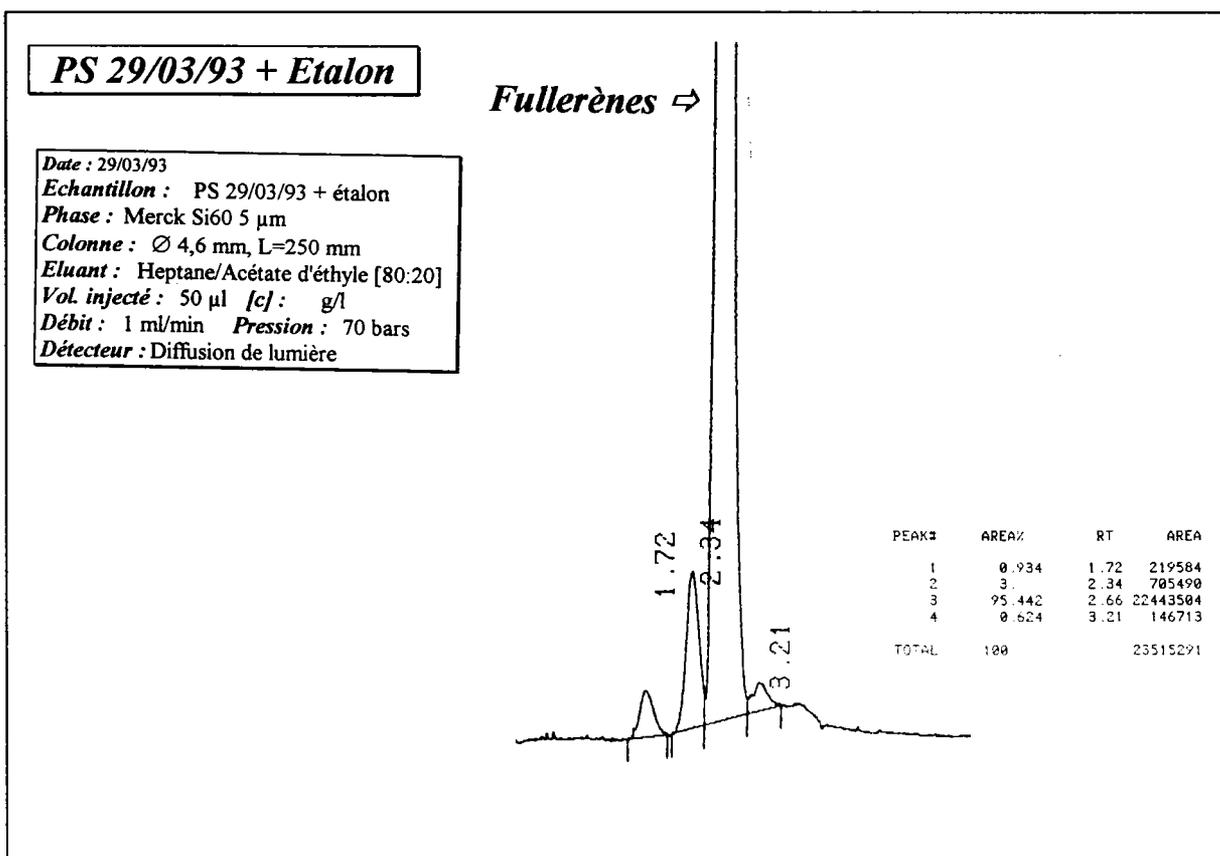
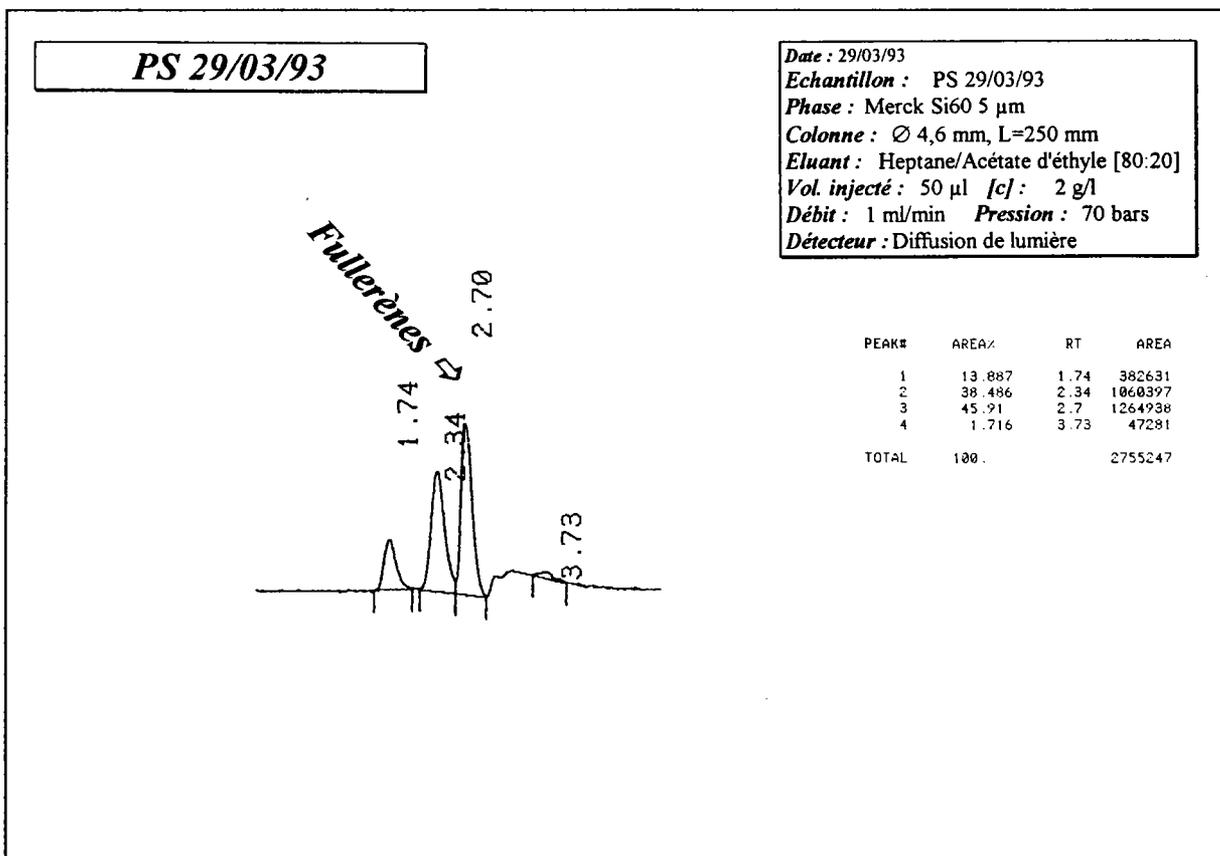
Débit : 1 ml/min Pression : 70 bars

DéTECTEUR : Diffusion de lumière

Fullerènes ⇨



PEAK#	AREA%	RT	AREA
1	0.412	1.77	46663
2	5.157	2.33	584381
3	89.728	2.71	10167443
4	4.703	3.3	532968
TOTAL	100.		11331455

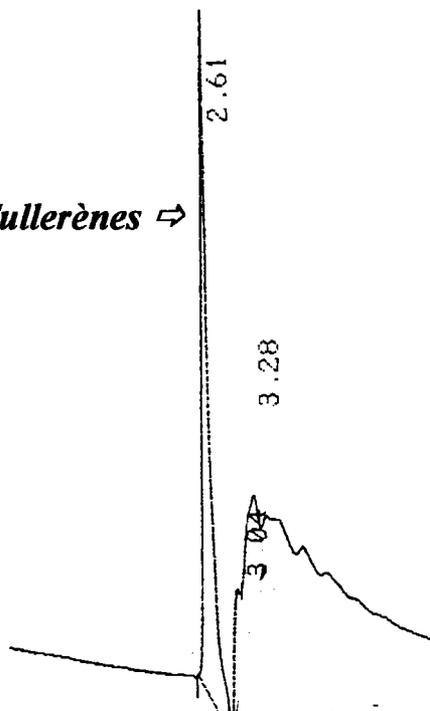


PS 5/04/93

Date : 10/05/93
Echantillon : PS 5/04/93
Phase : Merck Si60 5 µm
Colonne : Ø 4,6 mm, L=250 mm
Eluant : Heptane
Vol. injecté : 10 µl [c] : 2.2 g/l
Débit : 1 ml/min **Pression :** 70 bars
Détecteur : UV 330 nm

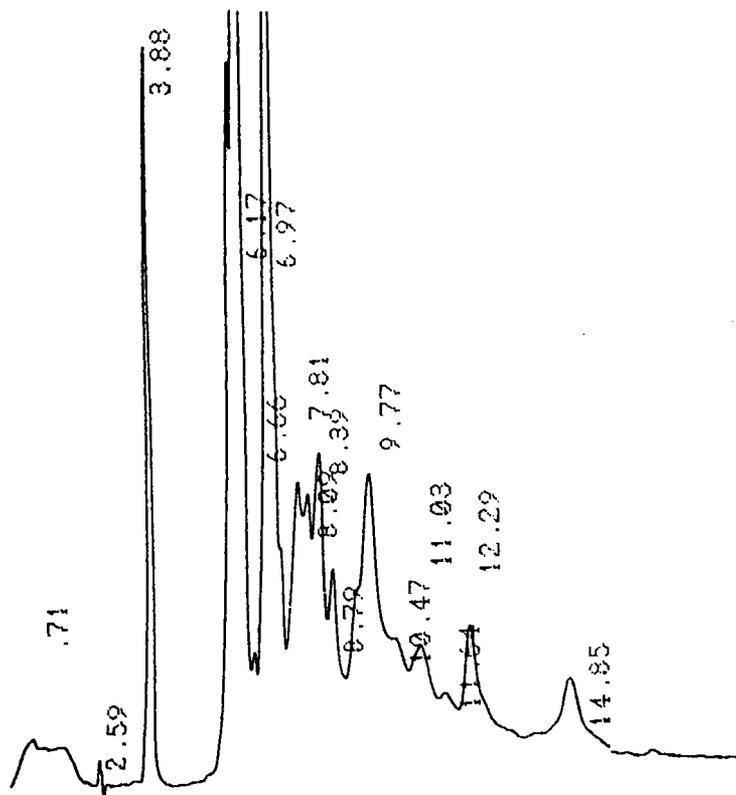
PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	60.962	2.61	198828 08
2	10.34	3.04	33588 06
3	28.698	3.28	93224 07
TOTAL	100.		324840

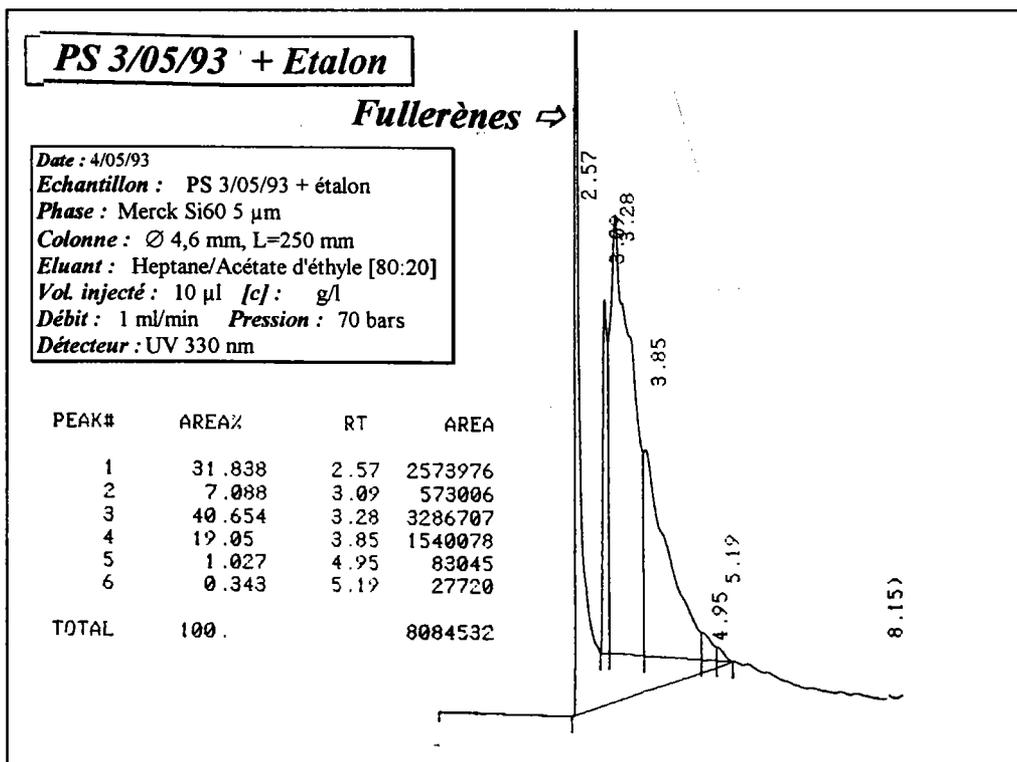
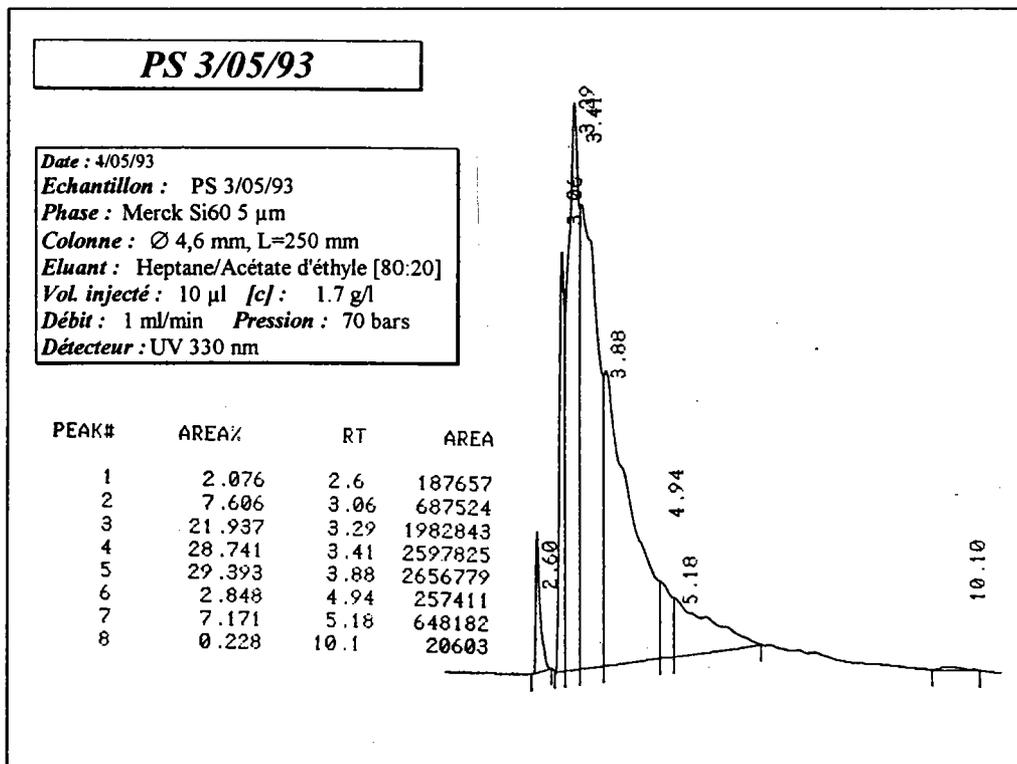
Fullerènes ⇨

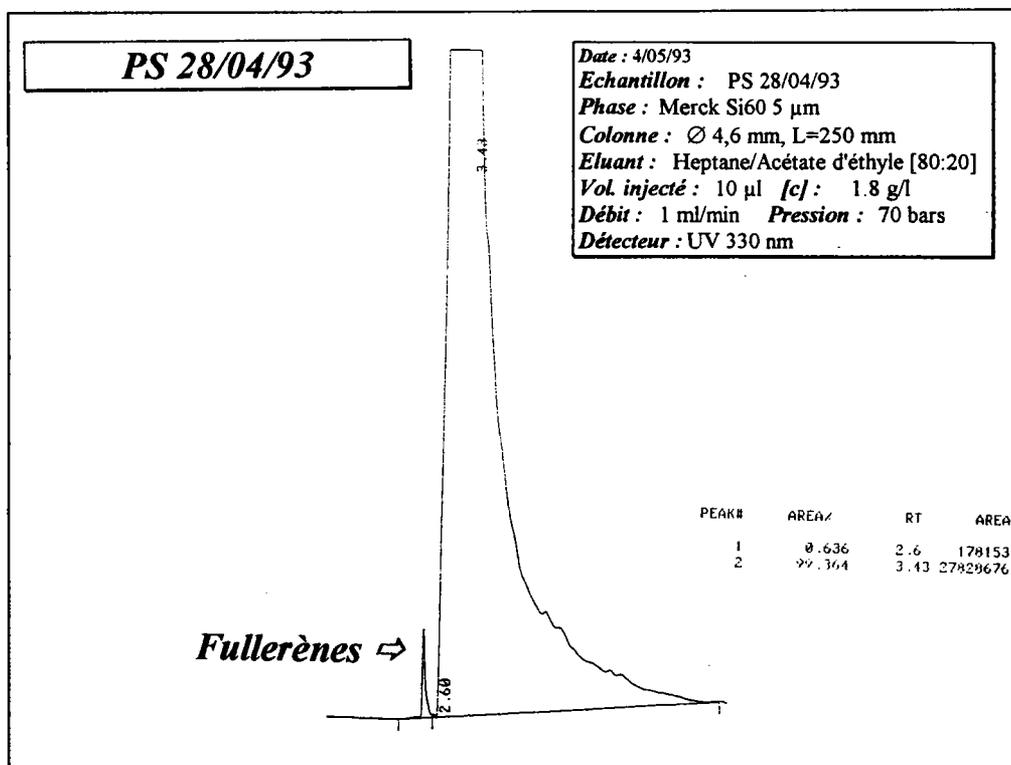
**PS 5/04/93 + Etalon**

Date : 10/05/93
Echantillon : PS 5/04/93 + étalon
Phase : Merck Si60 5 µm
Colonne : Ø 4,6 mm, L=250 mm
Eluant : Heptane
Vol. injecté : 10 µl [c] : g/l
Débit : 1 ml/min **Pression :** 70 bars
Détecteur : UV 330 nm

PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	0.744	0.71	266370 01
2	0.195	2.59	69691 03
3	6.092	3.88	2181956 01
4	26.019	6.17	9319107 02
5	0.692	6.66	247906 02
6	21.042	6.97	7536351 02
7	5.764	7.81	2064357 02
8	3.97	8.09	1422021 02
9	6.279	8.39	2248967 02
10	3.826	8.79	1370465 02
11	12.265	9.77	4392932 02
12	2.381	10.47	852915 02
13	3.433	11.03	1229628 02
14	1.294	11.64	463459 02
15	3.215	12.29	1151674 03
16	1.952	14.85	699152 01
17	0.195	16.29	696667 01
18	0.642	17.77	229845 01
TOTAL	100.		35316463

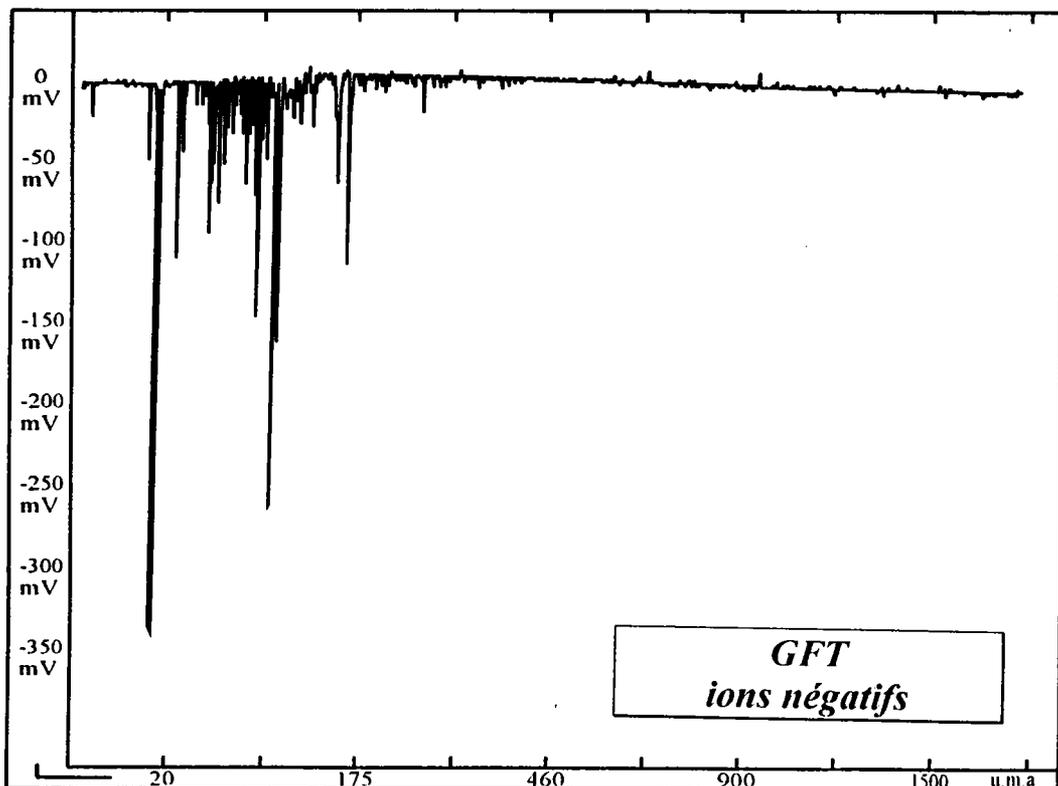
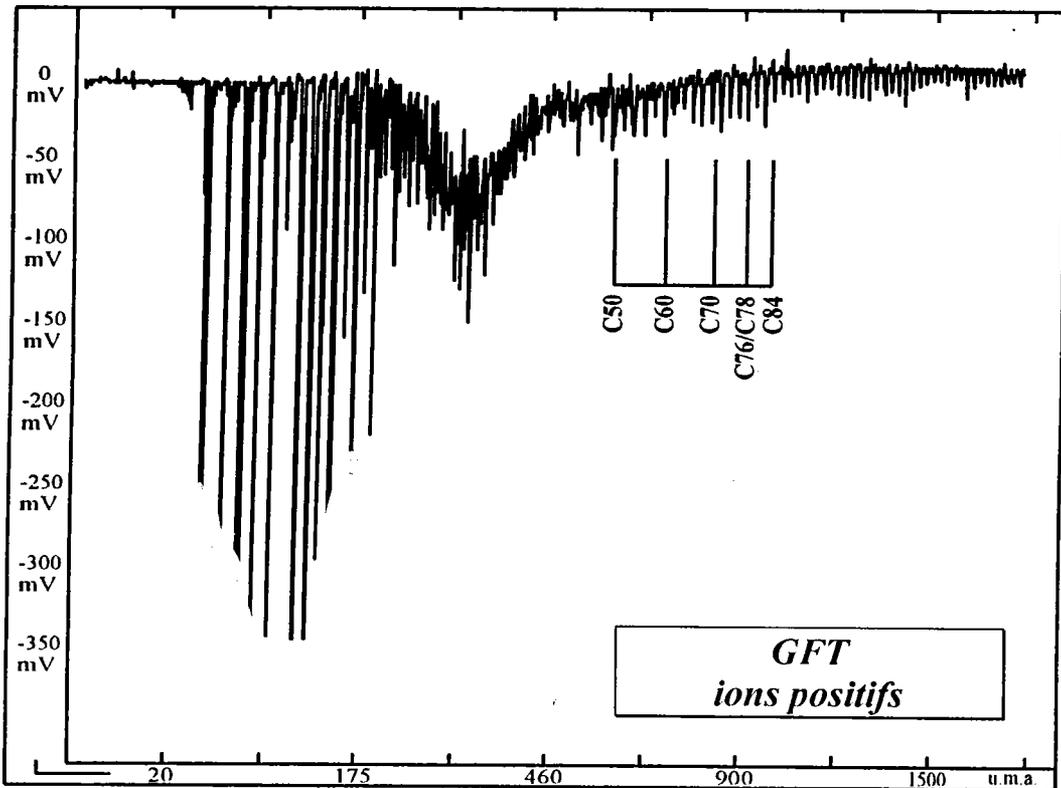


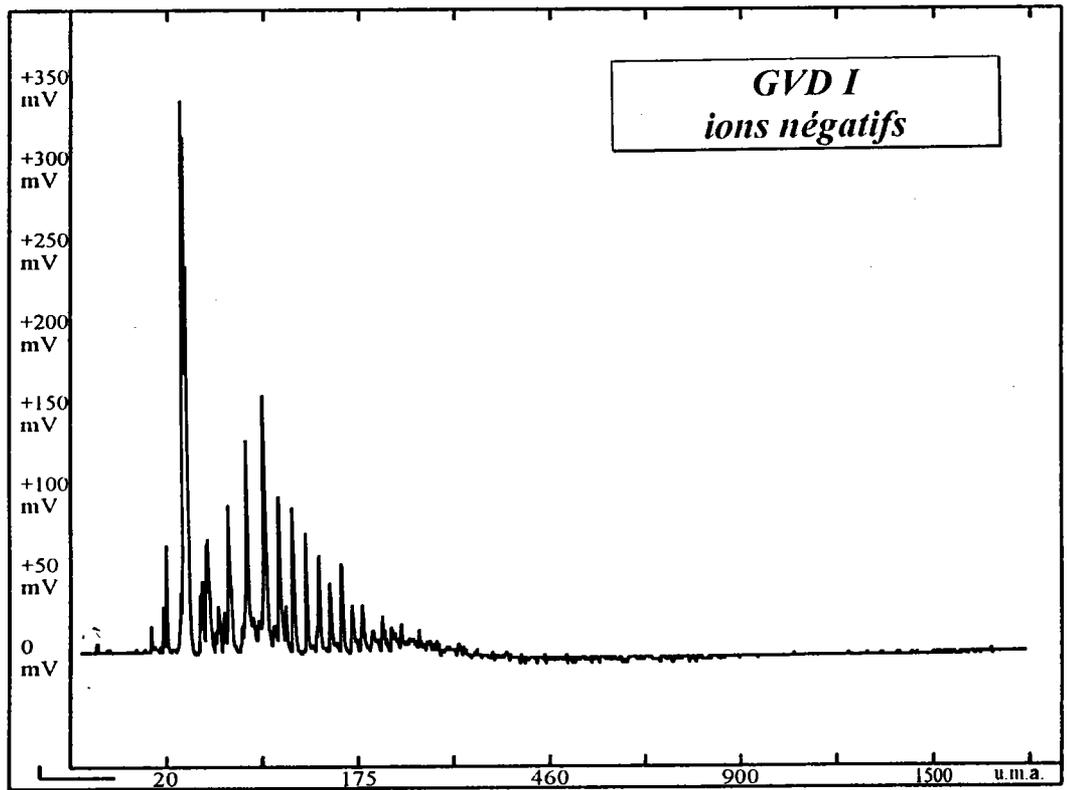
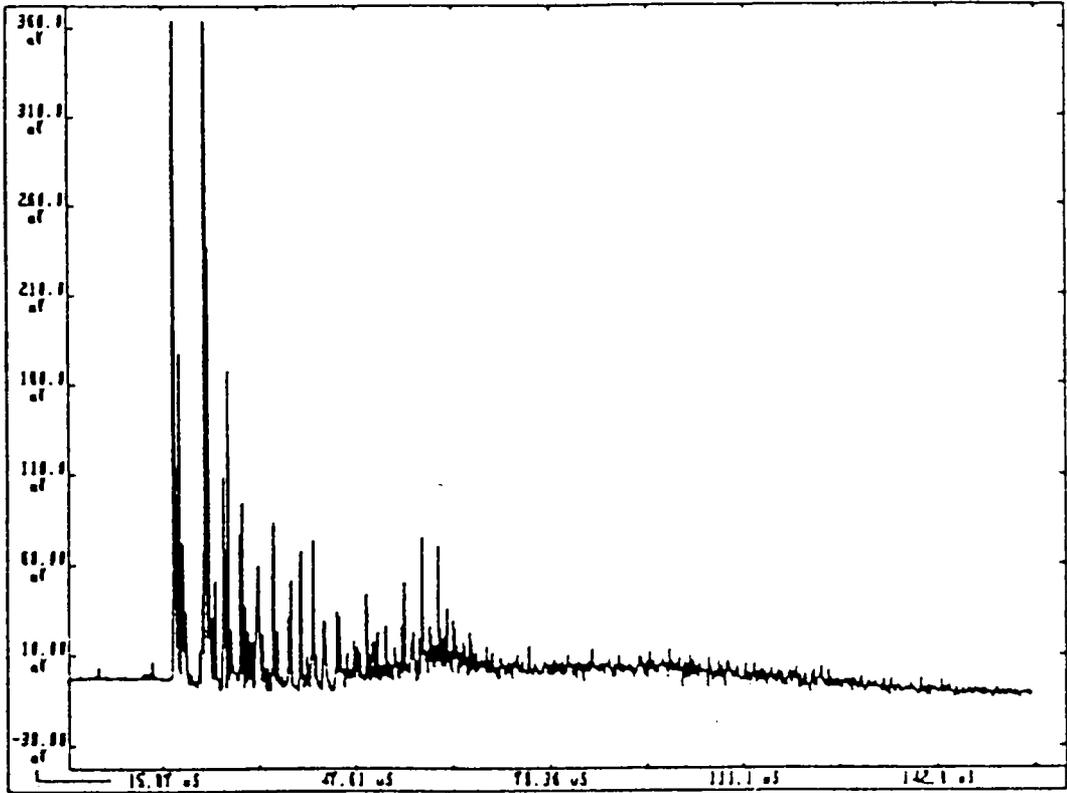


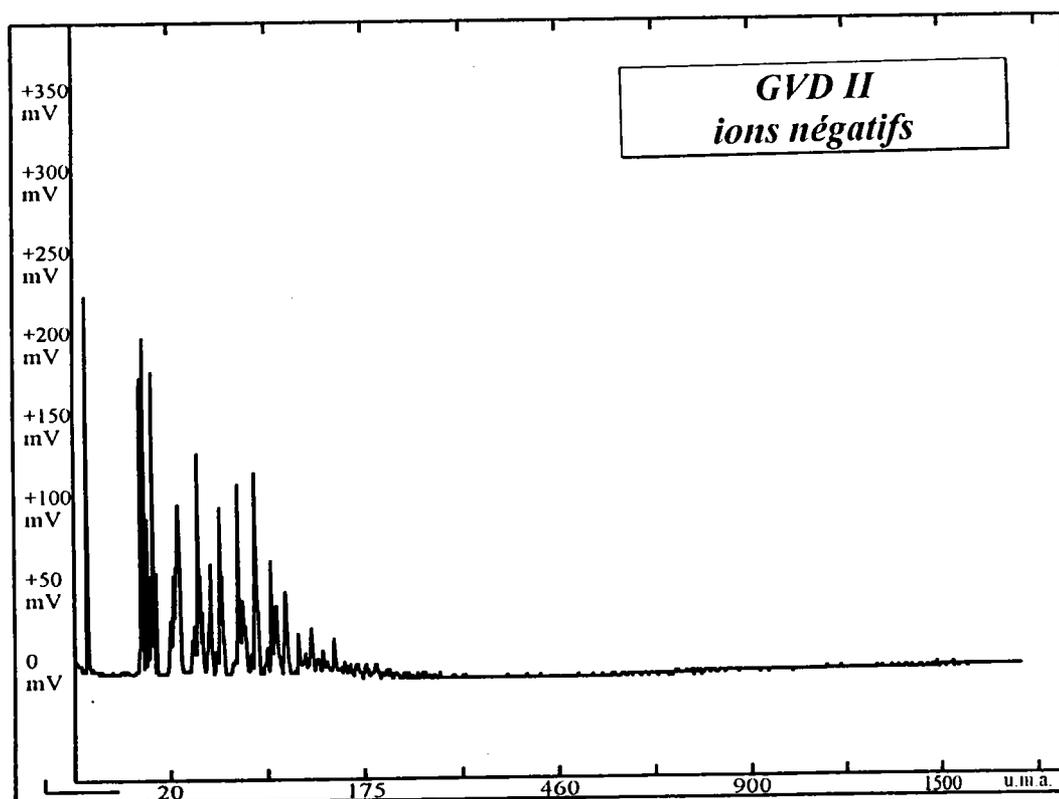
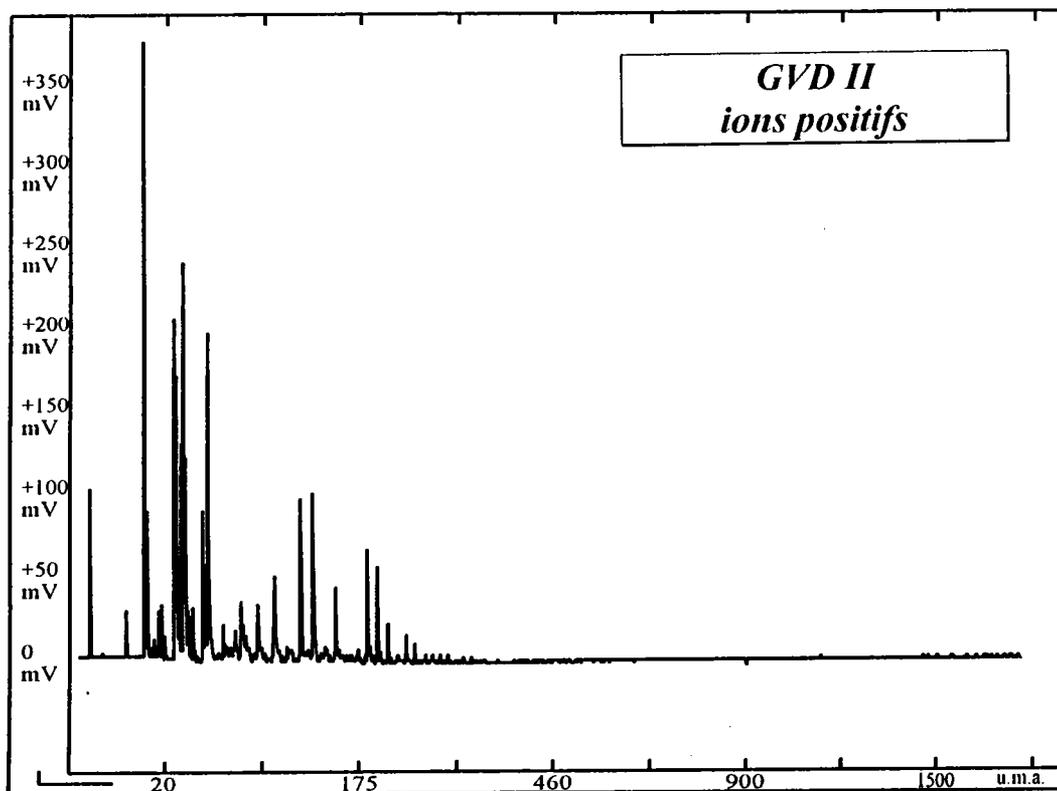


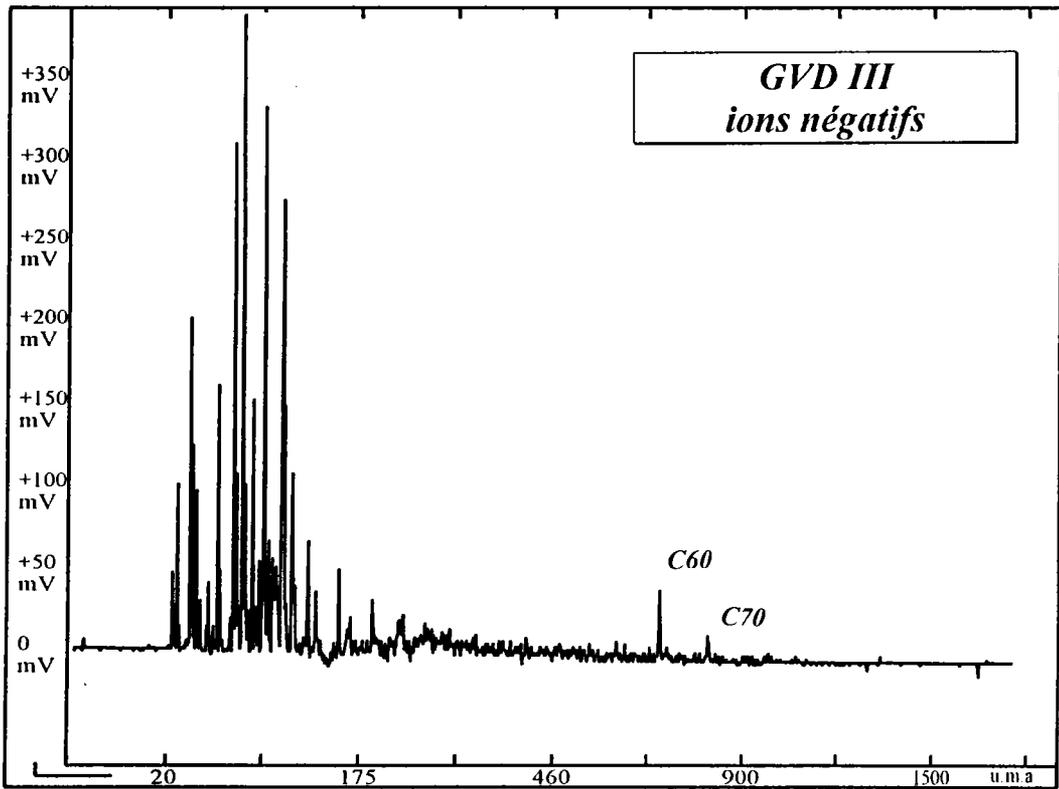
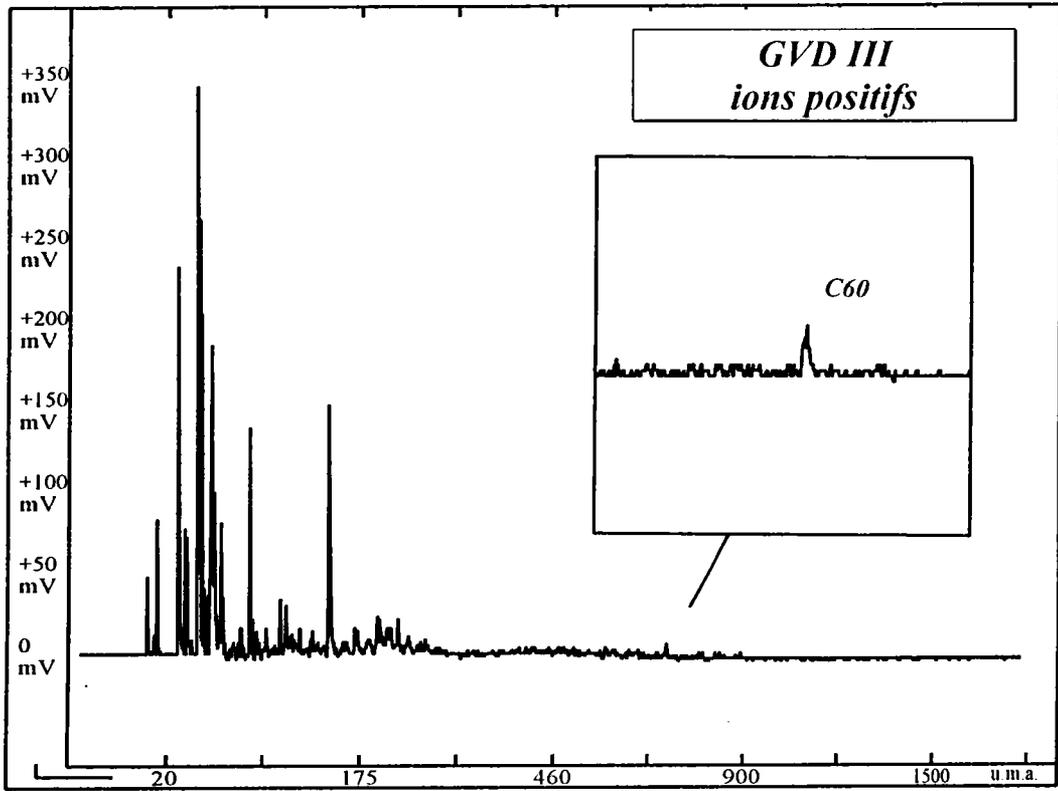
Annexe C

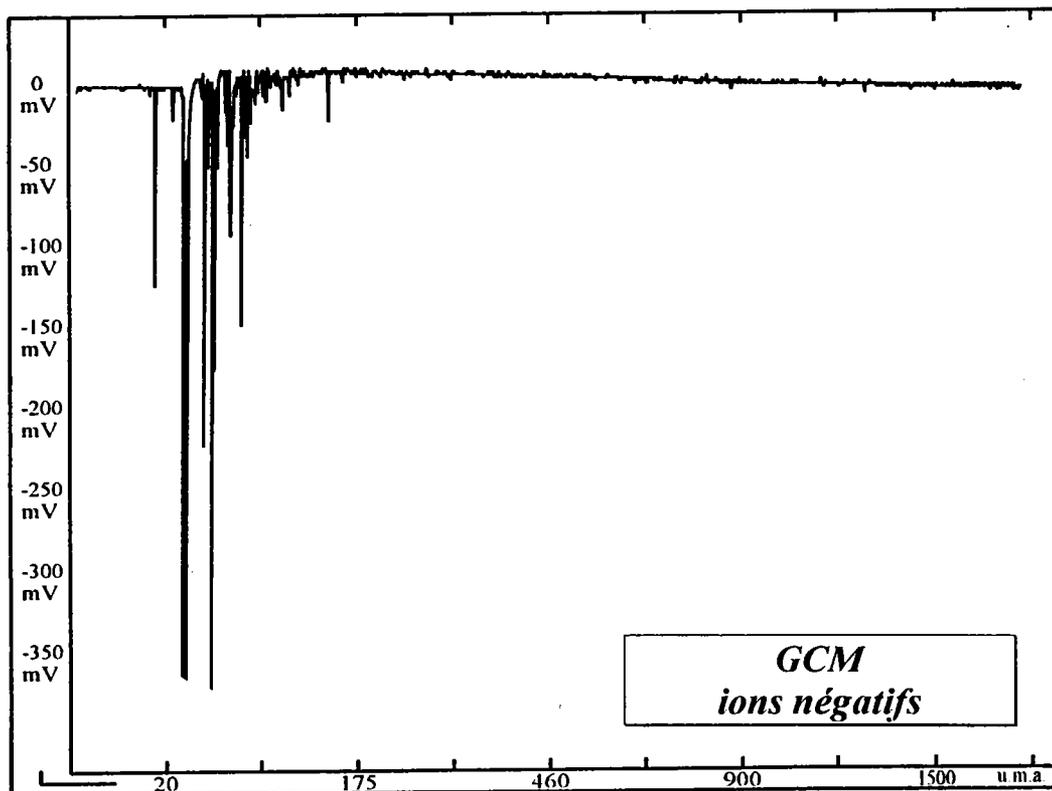
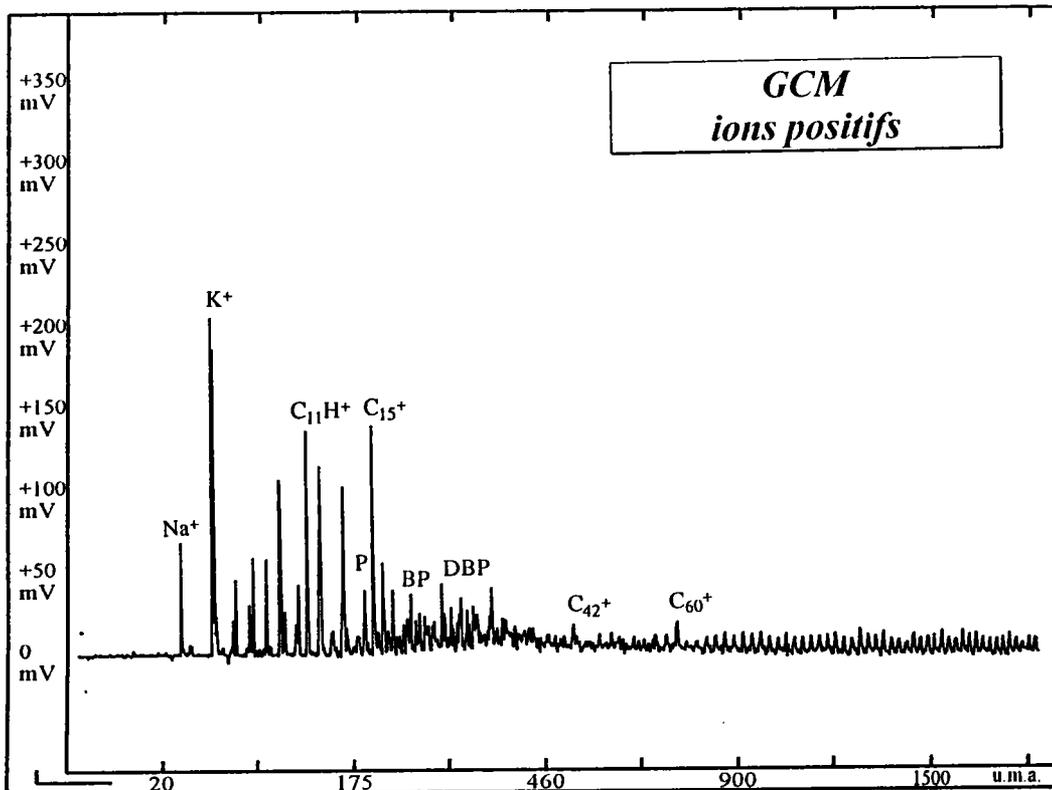
Identification par spectrométrie de masse des fullerènes dans les sources carbonées ayant subi un traitement thermique.

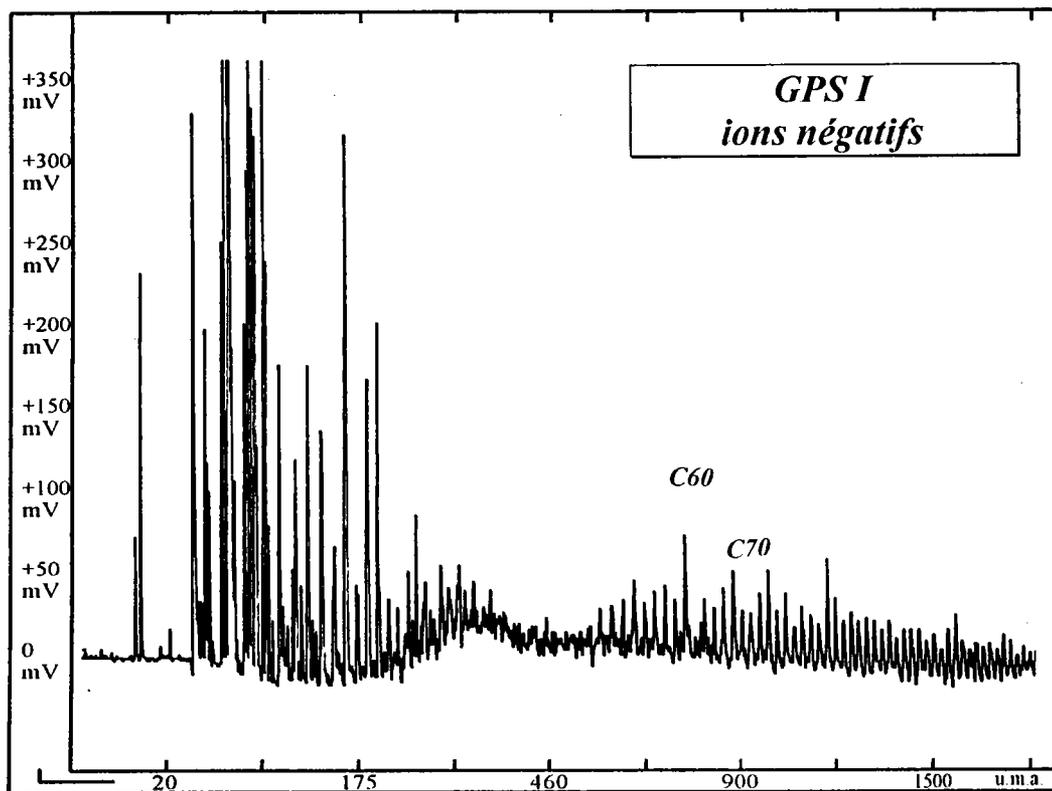
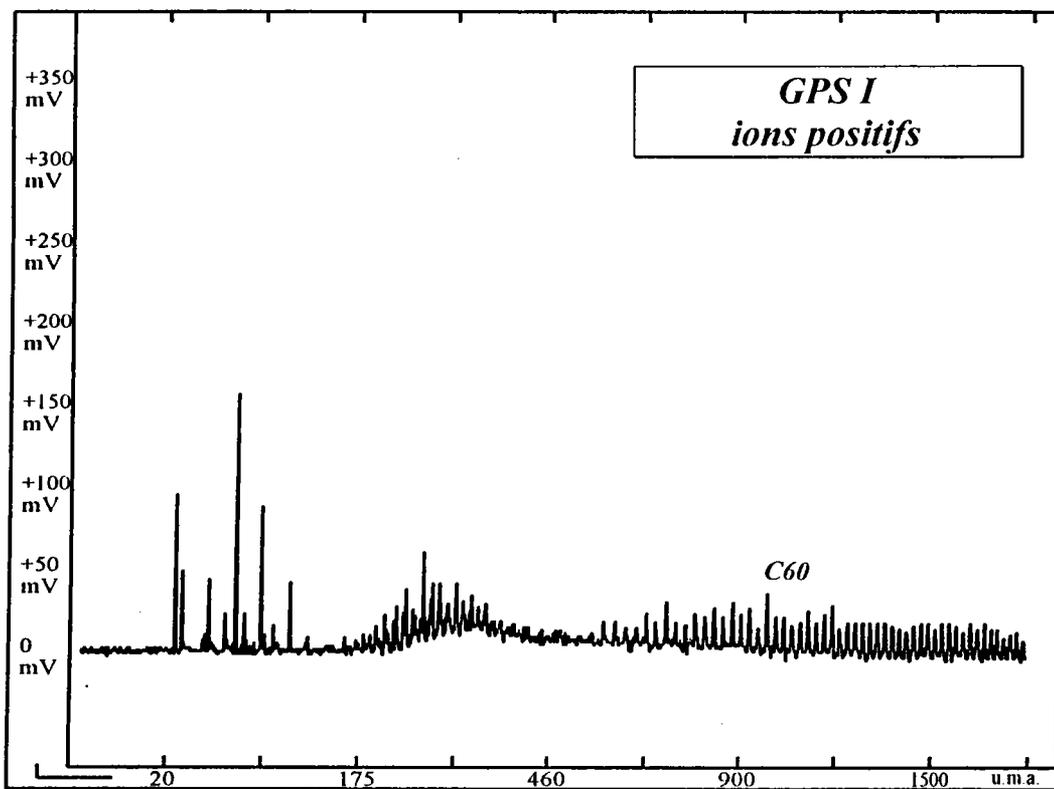


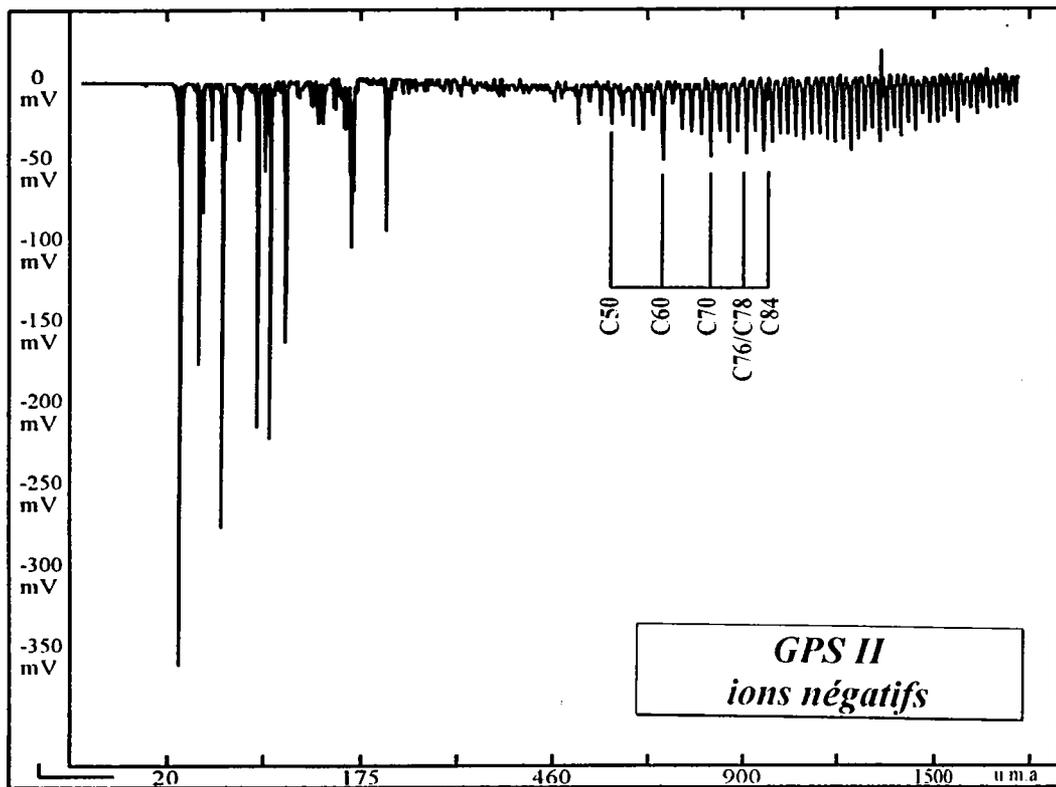
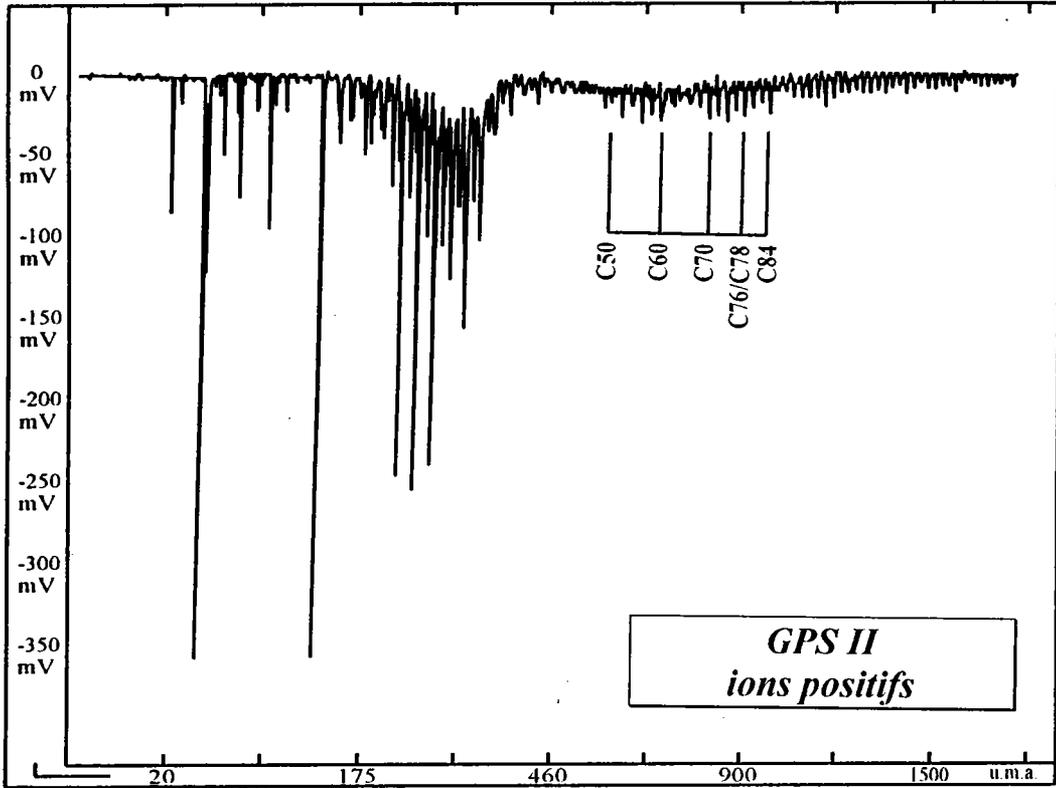


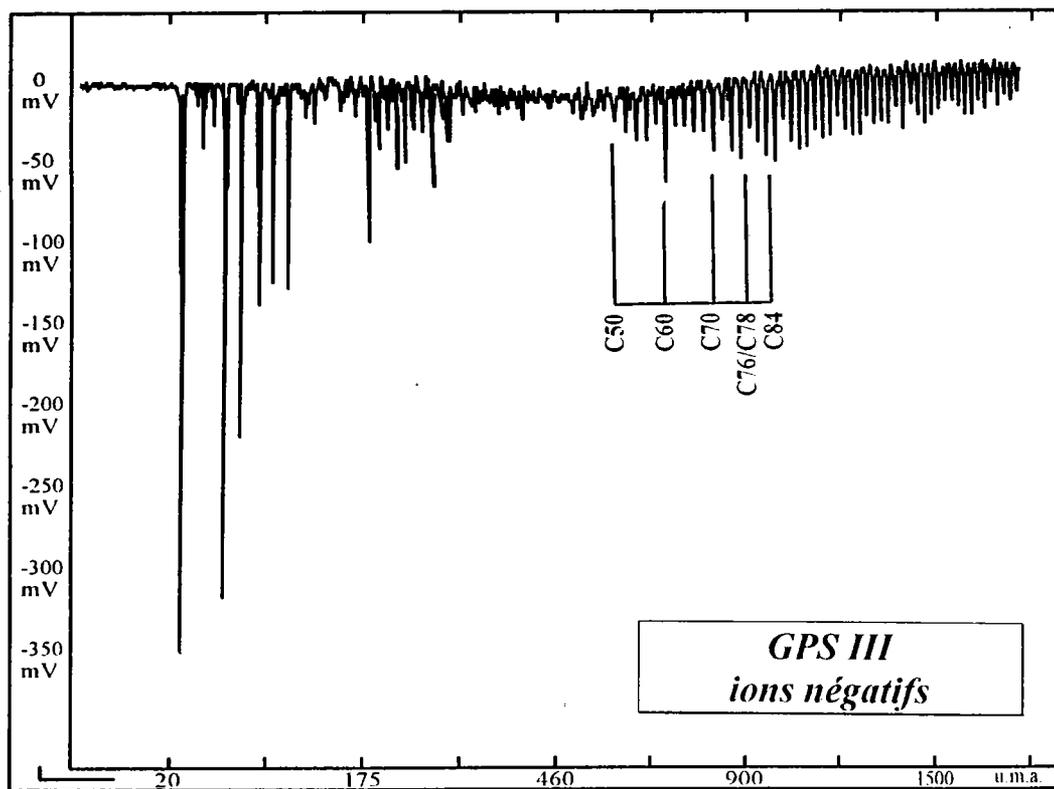
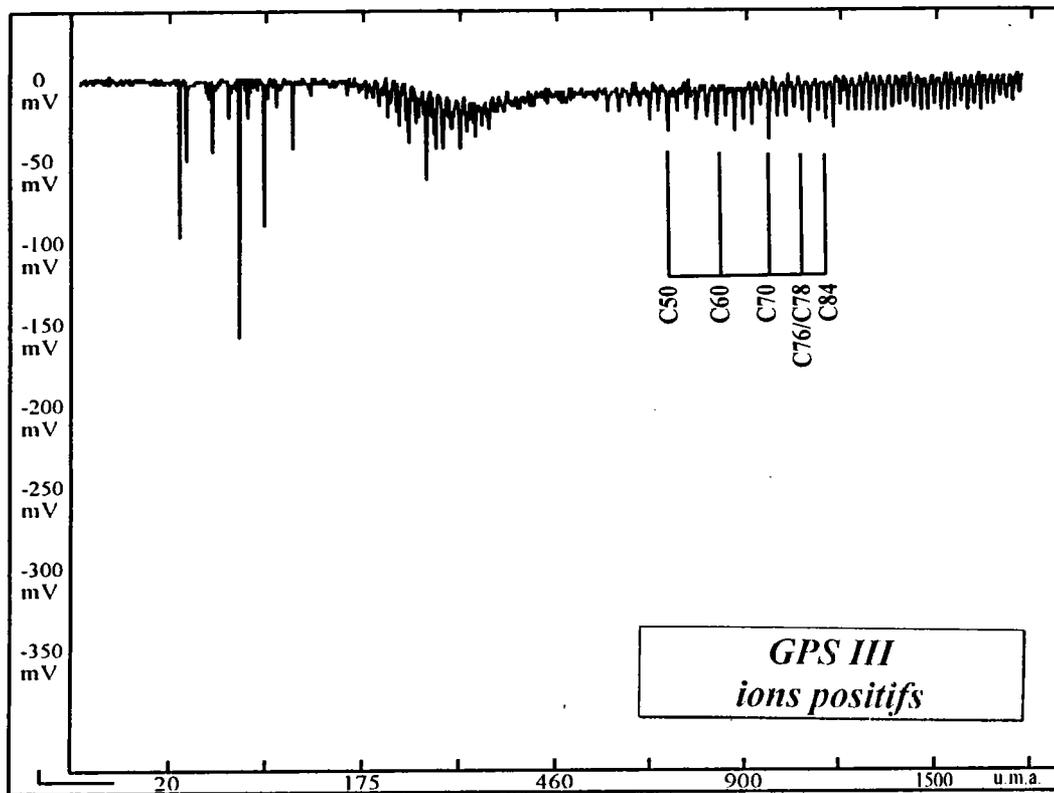


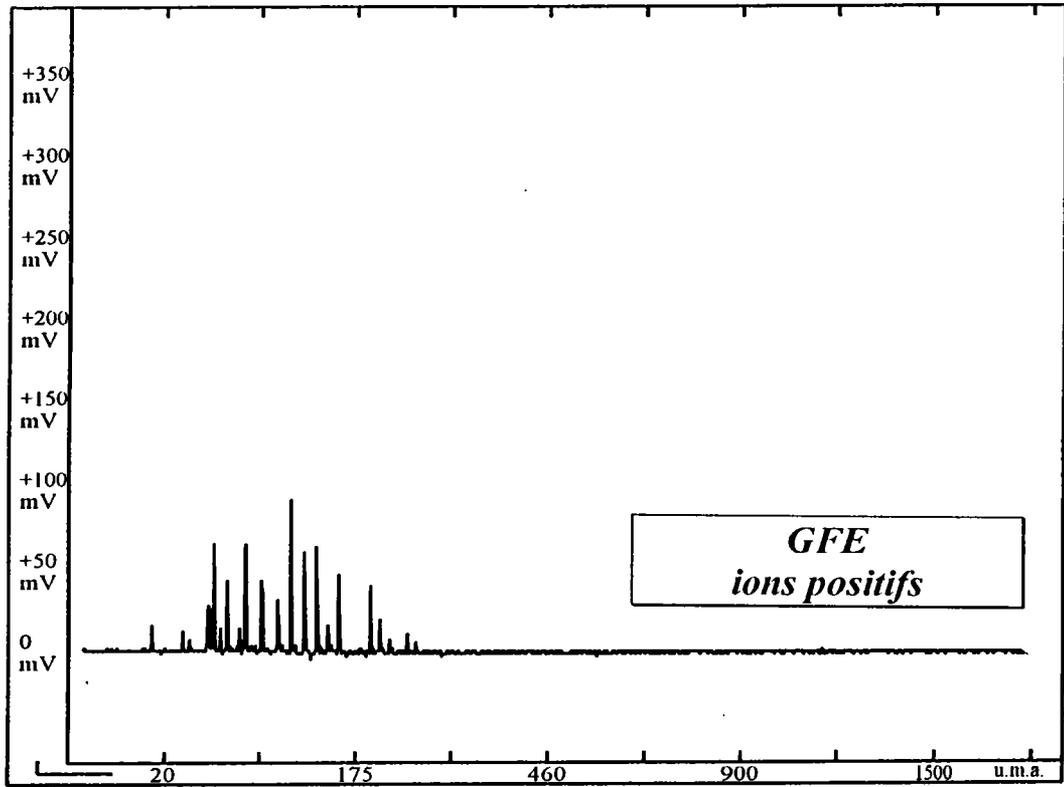






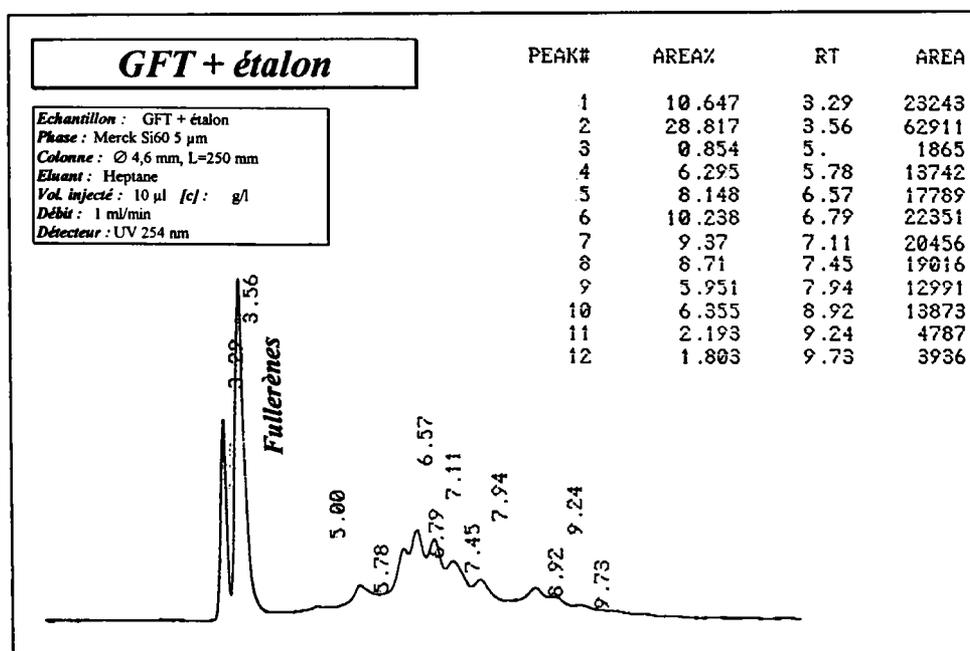
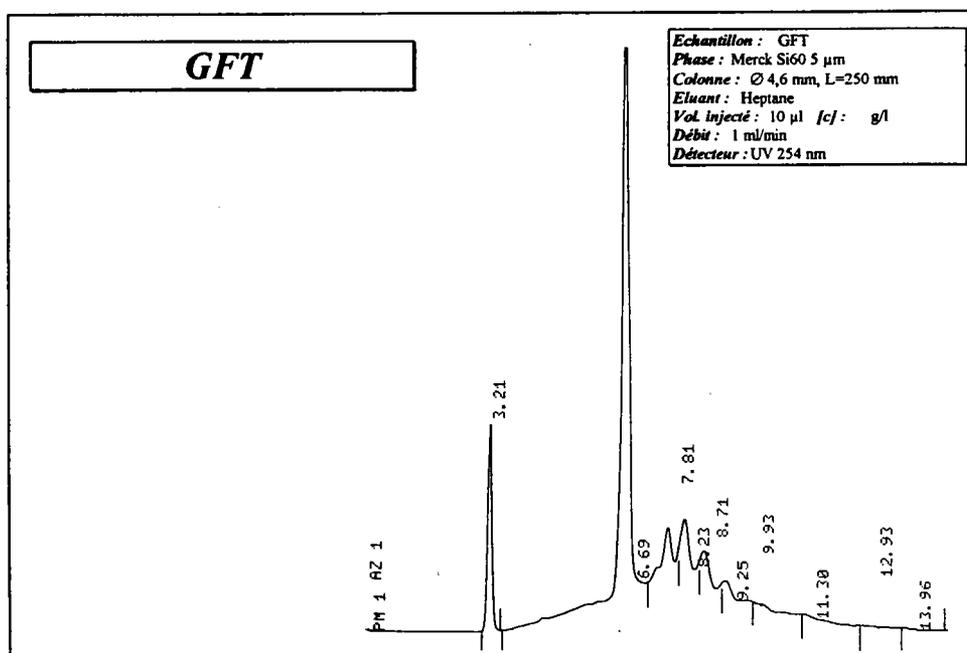


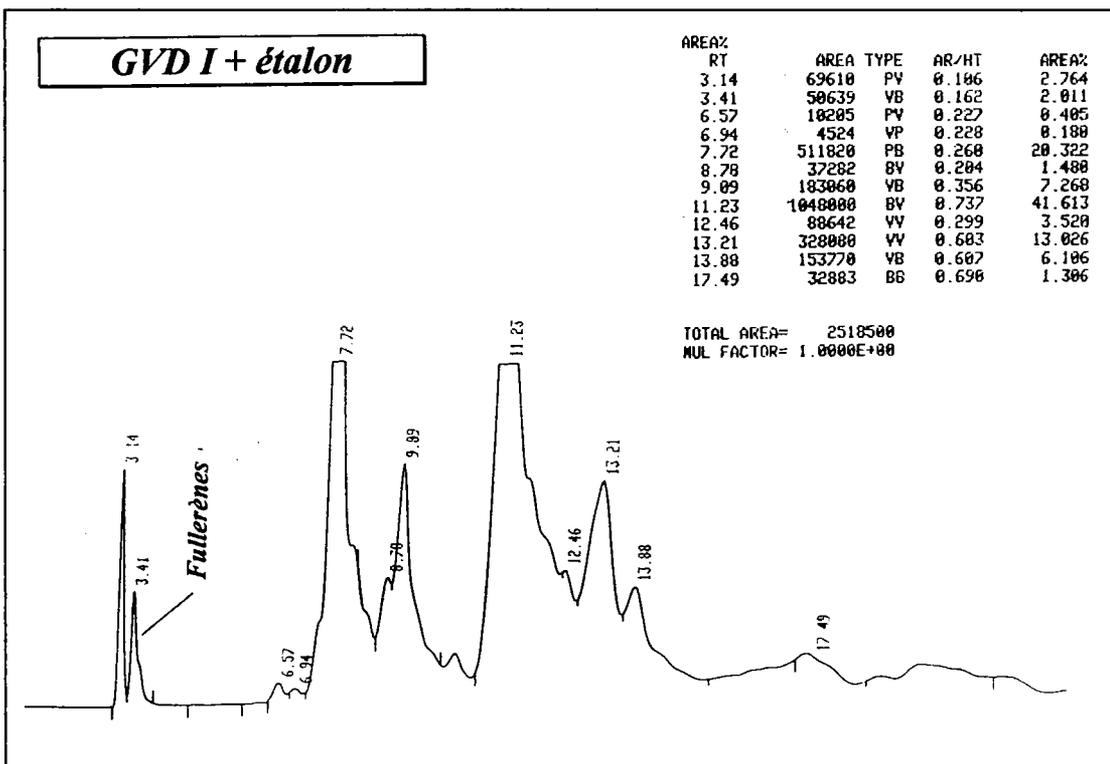
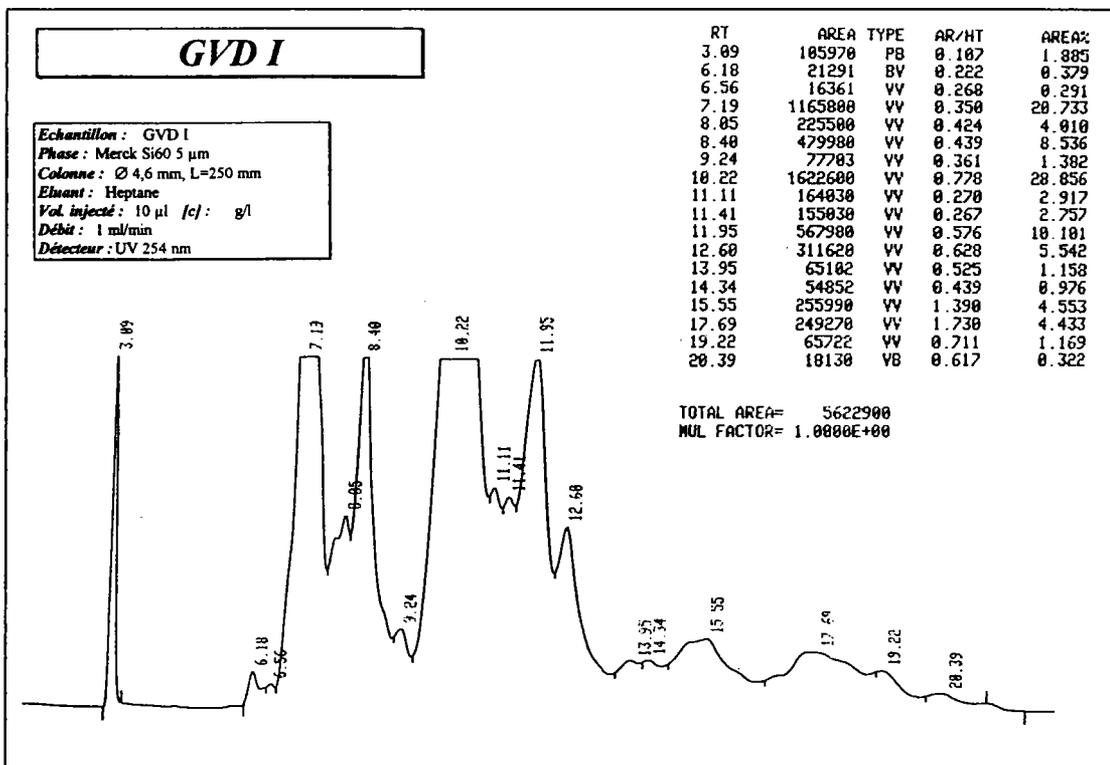


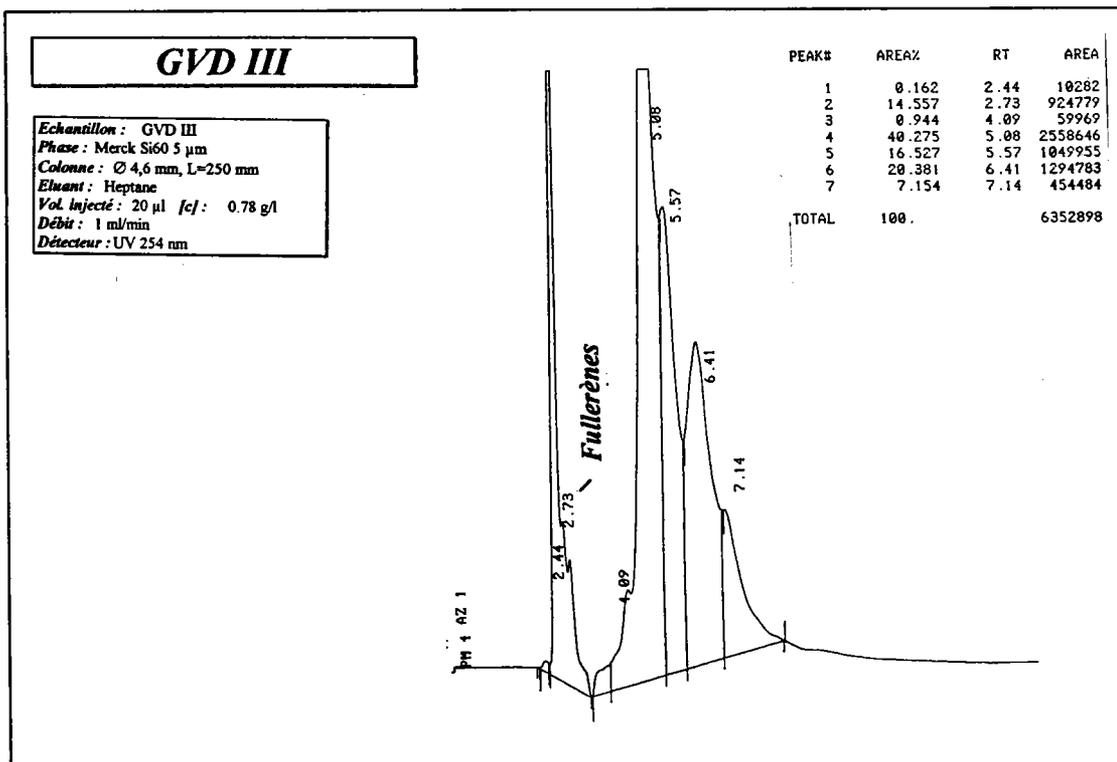
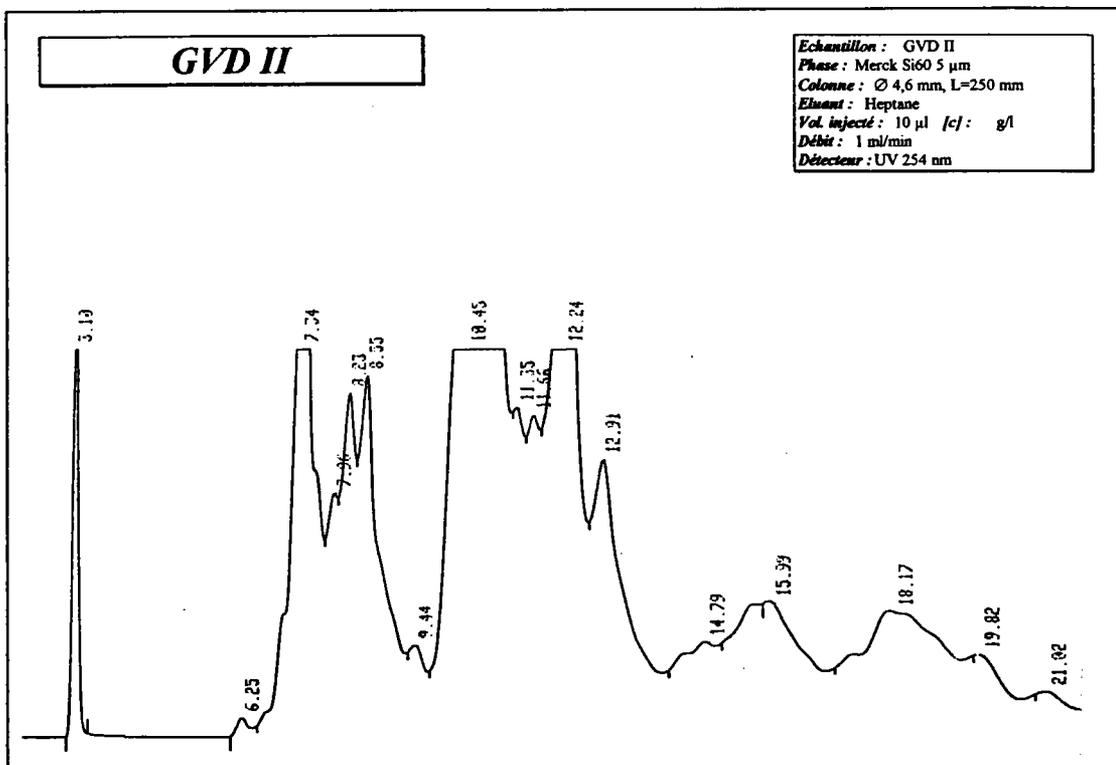


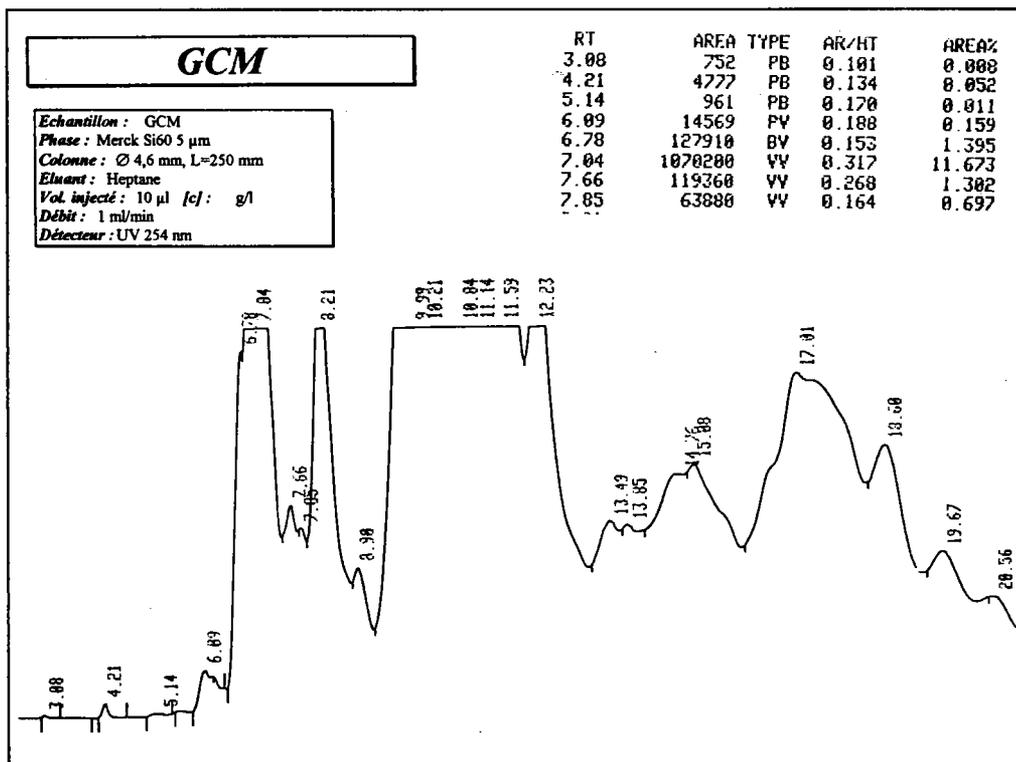
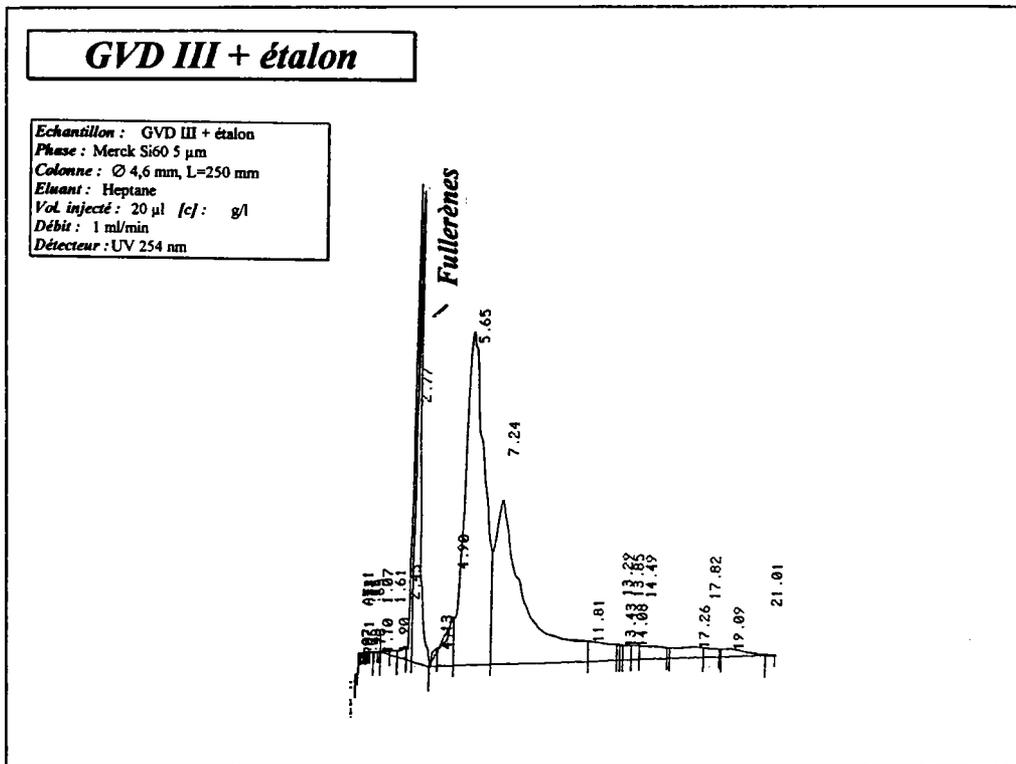
Annexe D :

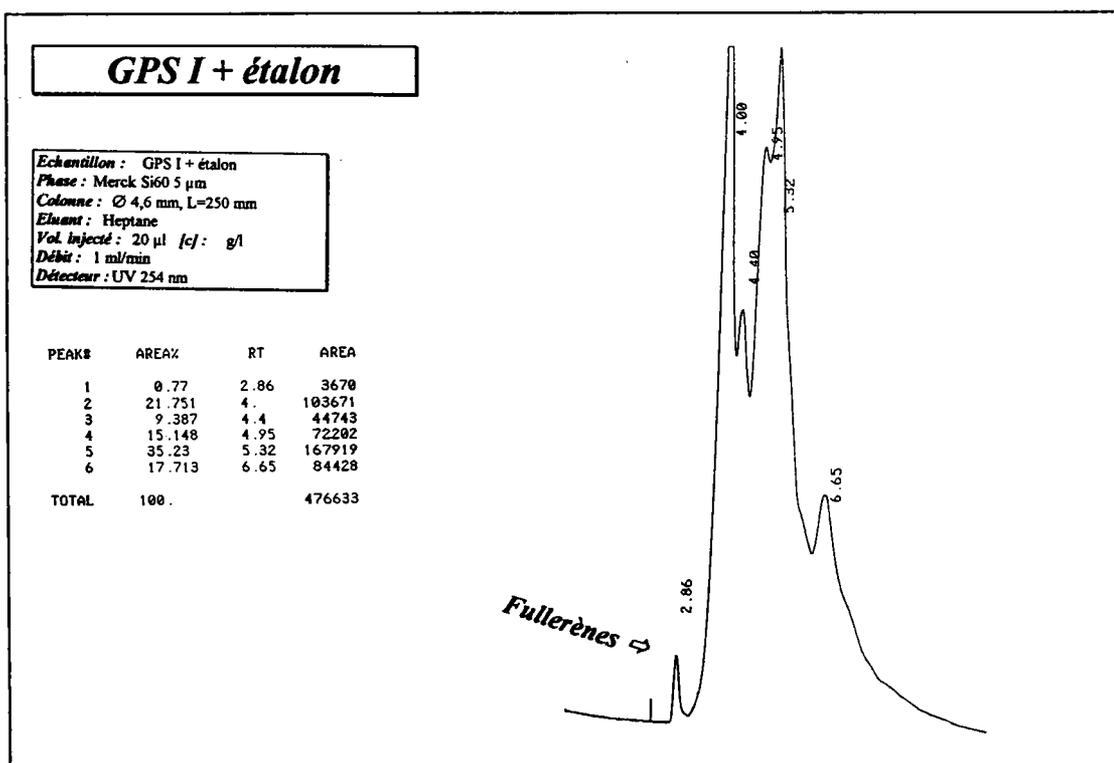
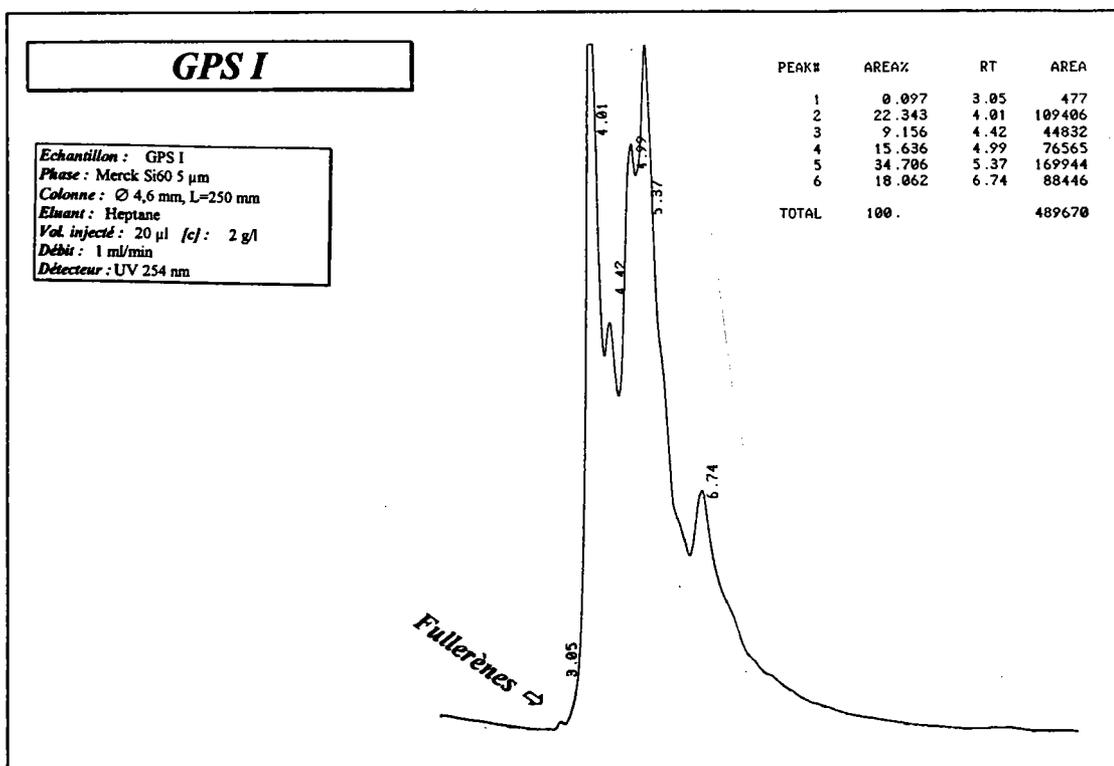
Identification et quantification des fullerènes dans les sources carbonées ayant subi un traitement thermique.

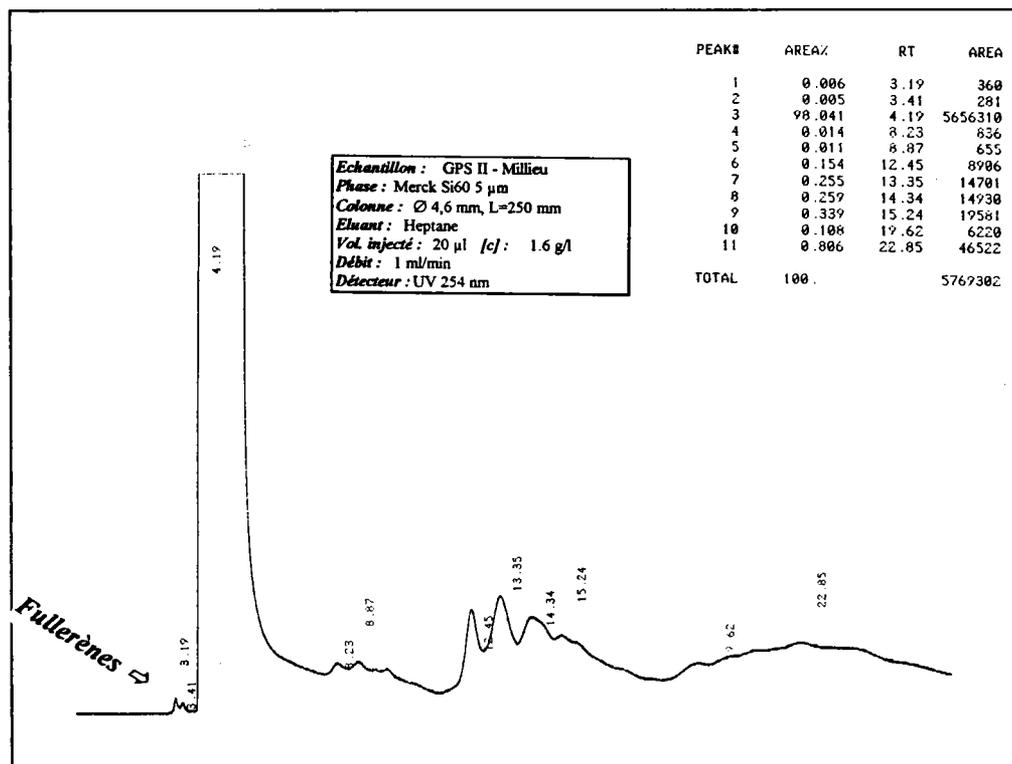
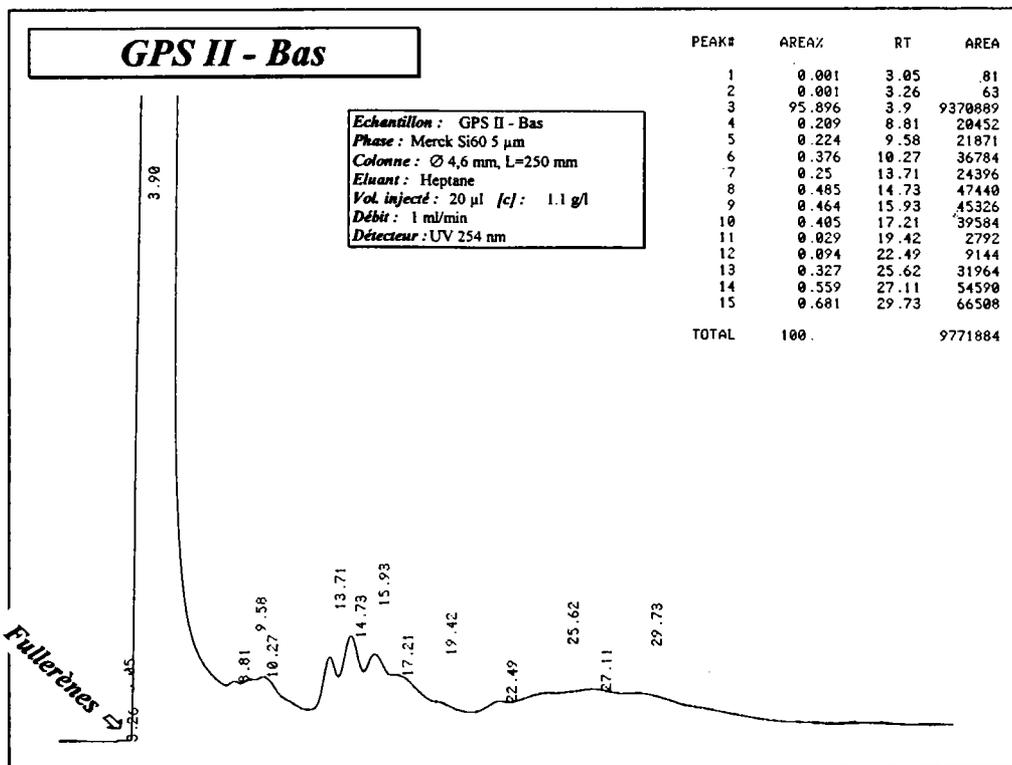


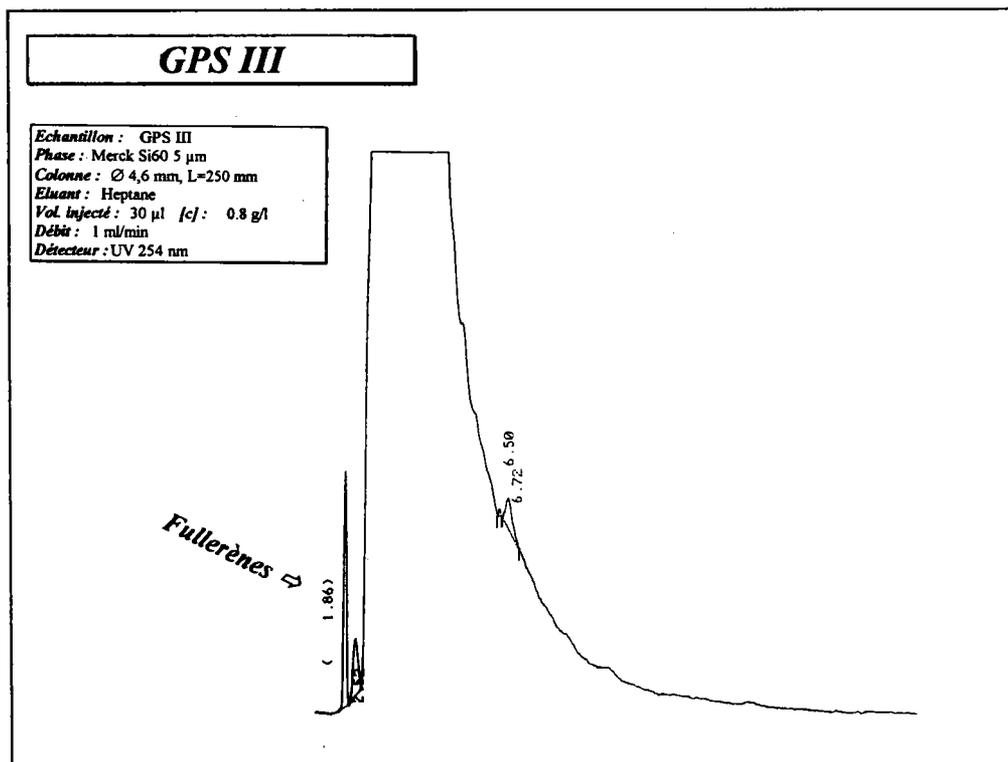
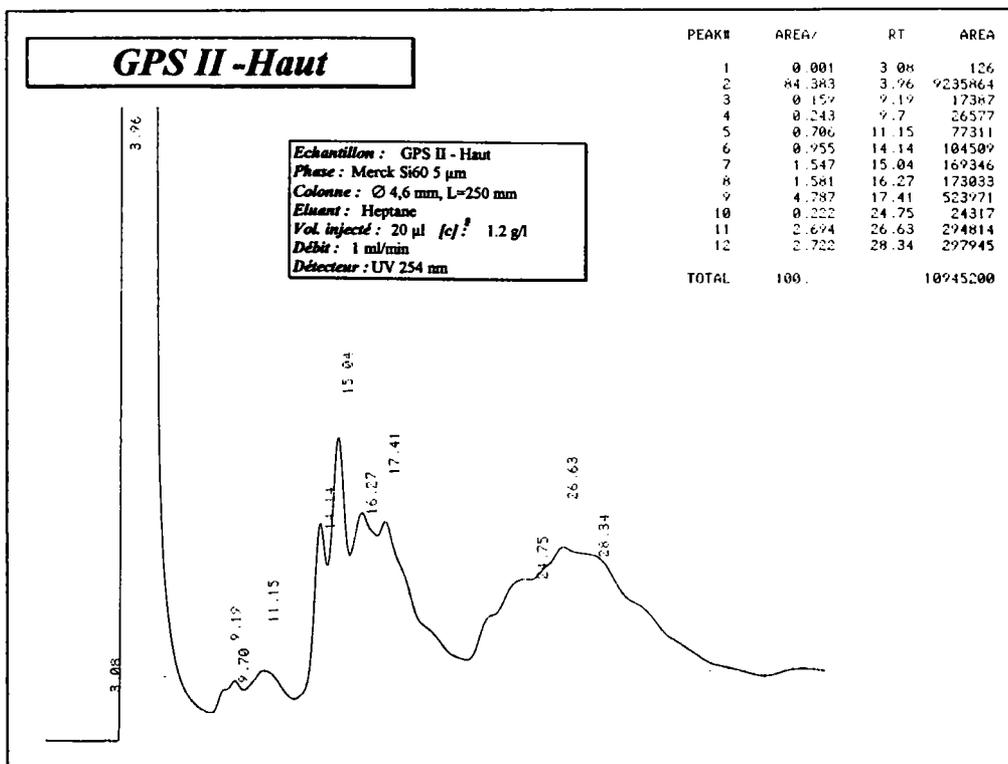


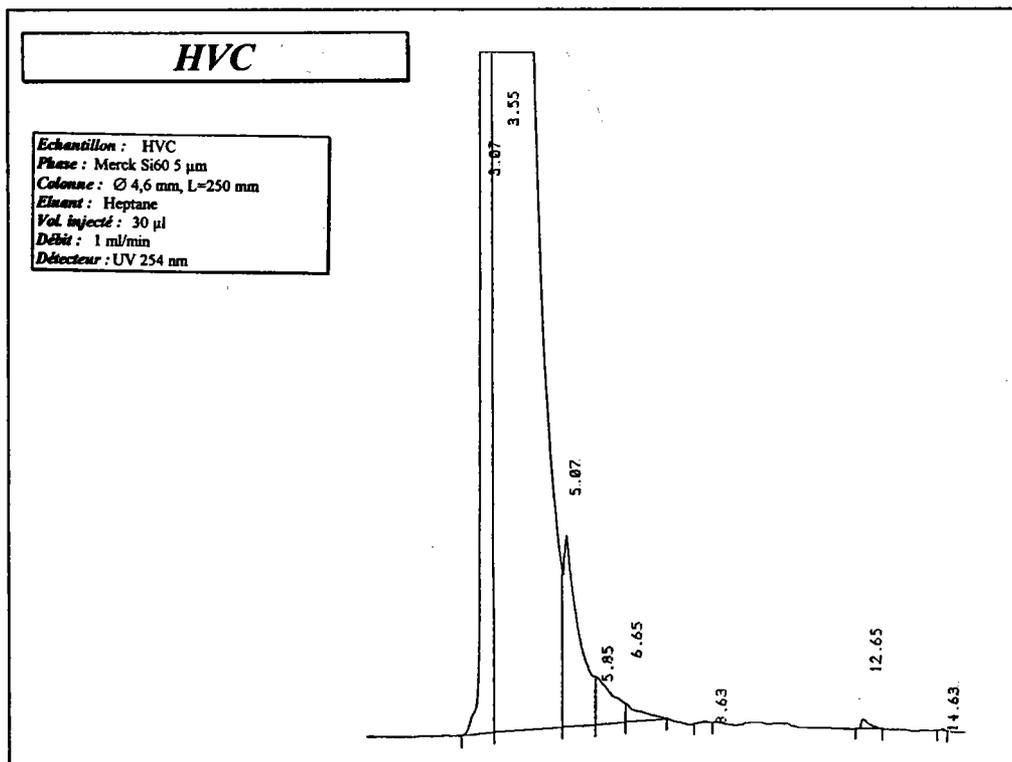
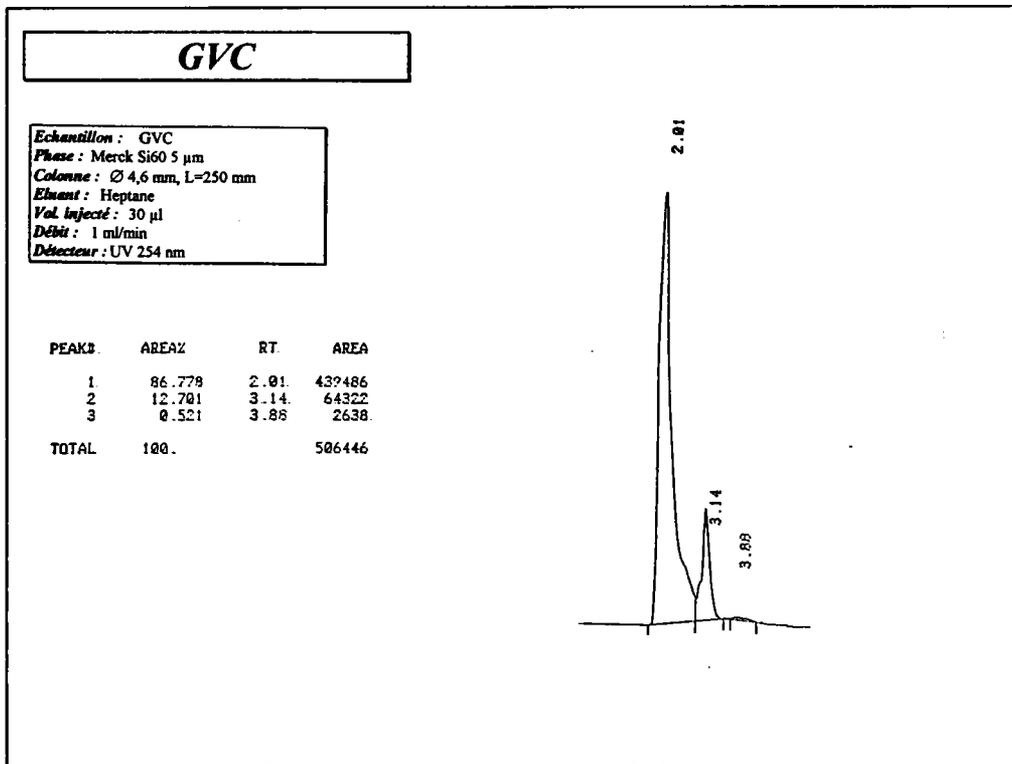












Annexe E

Extraction and purification of fullerenes : a comprehensive review.

Jérôme THEOBALD* , Michel PERRUT

SEPAREX Chimie fine, 5 rue Jacques Monod, BP9, 54250 CHAMPIGNEULLES FRANCE

Jean-Victor WEBER, Eric MILLON, Jean-François MULLER

Université de METZ, 1, bd François Arago, 57078 METZ cedex 3

ABSTRACT

This review summarizes the advances of the last four years in the field of fullerenes purification. Purification involves extraction from soots, which may be considered as a prepurification step, and separation by liquid chromatography, where the different stationary phases tested are listed. We also describe other purification techniques, like elution on molecular sieves or activated charcoal, gel permeation, and supercritical fluids purification. Our purpose is to show the reader the general trends for obtaining pure C₆₀ and C₇₀. We conclude that no technique is better than another one, but that each purification method may offer its own qualities, depending on the application.

I. INTRODUCTION

The chemistry of fullerenes began in 1966 when David "Daedalus" Jones published the possibility of creating some kinds of graphite balloons similar to geodesic cages built from carbon atoms shaped in twelve pentagons and an unlimited number of hexagons. In 1970 and 1971, Osawa demonstrated that such molecules would be stable. The Hückel calculation of the C₆₀ molecule was published in 1973 by Bochvar. In 1980 Davidson applied the general group theoretical technique to a range of fullerene-like molecules.

The first practical artificial fullerene synthesis was carried out in 1985 in Smalley's laboratory at Rice University (Kroto et al., 1985) by vaporizing a graphite pellet with a laser beam. The

detection by mass spectrometry of the species created in the plasma revealed a dominant peak that could correspond to a carbon cluster containing sixty carbon atoms. Smalley and Kroto formulated the hypothesis of a soccerball shape for this very stable molecule that was named "Fullerene" in reference to Buckminster Fuller who developed a new architectural style drawn from these original geodesic forms.

In the following years no concrete evidence of the C_{60} structure was put forth, and work on fullerene molecules consisted essentially of formation schemes, endohedral adducts detection, and reactivity studies. Beyond these theoretical considerations, the possibility of the formation of fullerenes as by-products of soot formation was proposed.

The second major step in the study of fullerenes was the production in macroscopic amounts of these molecules in an electric arc plasma. In 1990, Krätschmer used this technique to produce some soots containing molecules (Krätschmer et al., 1990), whose infrared (IR) analysis led to the detection of the characteristic absorption signal of C_{60} that had previously been determined by calculation, thus confirming the hollow cage structure prediction for C_{60} and the other fullerenes. Finally, a significant amount of a red-brown benzene solution containing principally C_{60} and C_{70} was extracted. X-ray analysis of the corresponding crystals showed the presence of arrays of spherical molecules, some with a diameter around 7 Å.

The first separation of C_{60} and C_{70} was carried out by Taylor at the University of Sussex (Taylor et al., 1990), which offered the possibility of obtaining the ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of the purified species. The NMR analysis indubitably assigned the spherical shape to C_{60} by giving a singlet, meaning that all the carbon atoms were equivalent. The NMR analysis of C_{70} , which was also chromatographically separated, gave five peaks assigned to the five parallel planes in which the seventy carbon atoms are set.

The discovery of the macroscopic production method by electric arc discharge and the possibility to separate fullerenes led to intense research in this new field of carbon chemistry. Numerous laboratories throughout the world started to work on the subject, leading some people to compare fullerenes research to an epidemic (Brown, 1992)! The results were better knowledge of the various potentials of C_{60} and other fullerenes. The discovery of the very particular properties of C_{60} (geometry, physics, chemistry, electronics, superconductivity) led to hazardous speculation on the possible applications of C_{60} and higher fullerenes in many areas, among which were electrochemistry (batteries), chemistry (as reagents, catalysis supports, polymers), biology, and supra conductivity. Many applications and production methods have already been patented. Even the molecules themselves were the subjects of patents, which led to the curious situation of people trying to patent molecules that exist in nature.

The possibility of industrial applications of C_{60} has redirected the research on fullerenes that was initially essentially fundamental to research on large-scale production methods and large-scale separation methods in order to obtain pure fullerenes. In 1987, German researchers invented a hydrocarbon flame combustion process (Howard et al., 1992) that offered the possibility of continuous production of fullerenes. However, among different production methods, each has its own specificity, with its advantages and drawbacks :

- the combustion process is continuous, but polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are cosynthesized in significant concentration,
- the electric arc process leads to good quality soots, but is not continuous,
- the laser ablation process is very expensive but would allow the production of doped fullerenes, starting from doped graphites or mesophases.

We have attempted to develop a comprehensive review of the methods of extraction and separation of the fullerenes (mainly C_{60} and C_{70}) through the numerous techniques proposed in the literature. This paper highlights the progress that has occurred since the beginning of solvated fullerenes in 1990 and the problems of solvation and affinity toward the classical chromatography stationary phases that make these molecules so hard to obtain as pure materials.

Whatever the synthesis method of fullerene crude mixtures, obtaining high purity products poses numerous problems :

- the presence of impurities, either other fullerenes (at low or very low percentages), residual solvents, molecules created during synthesis [i.e. Polycyclic Aromatic Compounds (PAC)] or pollutants (such as greases from the vacuum group or particles desorbed from the synthesis cell surface),
- the formation of solvates that result from the strong interaction and affinity between fullerenes and the solvent molecules commonly used for the extraction and separation steps. These solvates have been identified as crystals by X-rays analysis,
- the formation of fullerene adducts, particularly with oxygen, but also with all kinds of metals or other species,
- the origin of the soots (starting carbon, production method). This influences the purification steps of fullerenes (extraction yields, nature of the fullerenes extracted).

In this paper we discuss the following topics :

1. solubility of fullerenes
2. extraction of fullerenes
3. purification of fullerenes by chromatographic methods
4. other purification methods

II. SOLUBILITY OF FULLERENES IN SOLVENTS

C₆₀ solubilization is widely described in the literature. Other fullerenes are not taken into account due to the high cost of C₇₀ and the unavailability of pure higher fullerenes. Experimental observations show that the higher the number of carbons in a fullerene, the lower is its solubility, whatever the solvent. Good knowledge of the solubility of fullerenes is nevertheless very important for optimal extraction, purification, and potential for use in organic chemistry.

II.1. Solubility of C₆₀ in organic solvents :

In contrast to other solutes which could modify their geometric configuration for a better solvation, the fullerenes have a rigid structure. Consequently, their solubility should be approached carefully. The following classical solvent parameters were taken into account for the prediction of fullerene solubility in any solvent (Reichardt, 1990) :

- molecular surface area,
- molecular volume,
- polarizability,
- polarity,
- cohesive energy density.

Experimental C₆₀ solubilizations in many solvents have been carried out. In 1992 Mathews proposed a table of solubilities of C₆₀ with 15 solvents (Sivaraman et al., 1992). It showed toluene, benzene, and carbon disulfide to be good C₆₀ solvents (3, 2 and 8 g.l⁻¹, respectively).

Some authors tried to explain C₆₀ solvation phenomena by taking into account other solvent parameters. In 1993 Ruoff and Malhotra led an extended experimental and theoretical study (Ruoff (a) et al., 1993) (Table III-1). They tried to find a C₆₀ solubilization prediction method by calculating such solvent parameters as the index of refraction $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)$, the DC dielectric constant $\left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}\right)$, the Hildebrand solubility parameter δ , and the molar volume v of a solvent.

These parameters describe the solvent polarizability, the solvent polarity, the cohesive energy

density, and the molecular size, respectively. The closer are solvent parameters values match those of C_{60} , the higher the C_{60} solubility would be. C_{60} solubilization was tested in 47 different solvents, and the experimental results were compared with theoretical predictions. No real correlation was found. The authors concluded that the solvent parameters n , ϵ , ν and δ are closed to C_{60} 's in the case of relatively strong solvents. Each parameter gives information concerning C_{60} solubility, but no one can be considered as an "universal parameter". That illustrates the very particular physical and chemical behaviors of fullerenes.

The measured solubilities confirm that C_{60} is poorly soluble in polar and H-bonding solvents, and has low solubility in alkanes (the higher the number of carbons, the better the solubility), even though decaline solubilizes C_{60} . C_{60} is more soluble in halogenated derivatives than in analog alkanes. Aromatics are in general good solvents; increasing the number of rings increases the solubility. The very best solvent found to date is the 1-chloronaphtalene with 51 g.L^{-1} at room temperature.

II.2. Temperature dependance :

Although solubility in common organic solvents increases with temperature, Ruoff showed that C_{60} solubility versus temperature has a break around 280 K (Ruoff (b) et al., 1990). That feature was observed in hexane, toluene, and CS_2 . Ruoff proposed phase changes in solid C_{60} . The difference between the crystalline phase transition sc - fcc determined at around 260 K and the observed transition temperature recorded for C_{60} solutions may be attributed to solvent effects which could modify the solid phase crystallinity (Figure III-1).

Considering H_A , H_B , and H_S respectively as the "low temperature phase", the "high temperature phase", and the solution enthalpies ($H_A < H_S < H_B$), the transition slope depends on the solvent. Plots can be modeled by the following equations :

$$k(T) = \exp\left(\frac{\Delta S_{AS}}{R} - \frac{\Delta H_{AS}}{RT}\right) \quad \text{for } T \leq 280 \text{ K}$$

$$= \exp\left(\frac{\Delta S_{BS}}{R} - \frac{\Delta H_{BS}}{RT}\right) \quad \text{for } T \geq 280 \text{ K}$$

The fit to experimental results gives :

$$T_p = 280 \pm 10 \text{ K}$$

$$\Delta H_{AS} = 19 \pm 3 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{BS} = -11 \pm 2 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{AB} = 30 \pm 3 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

II.3. Conclusions :

According to some authors, solid C_{60} solubility dependence versus temperature reveals the presence of two crystalline forms for the solute, leading to endothermic dissolution below 280 K and exothermic dissolution above it. This change at 280 K can be explained by a phase transition in solid C_{60} that could be close to the phase change observed in the absence of a solvent (Heiney et al., 1991; Yanoni et al. et Dworkin et al., 1991).

An evaluation of C_{60} solubility in various solvents was attempted with the use of solubility parameters. A C_{60} solubility evaluation based on calculations does not lead to reliable results. Theoretical predictions give rough trends, but they cannot be used for an accurate evaluation. No multicomponent study has been carried out, but a reliable theoretical method could be found in this way.

III. FULLERENES EXTRACTION :

The relative proportions of fullerenes in a synthesis mixture of soots depend mainly on the production method. The synthesis conditions of electric arc discharge (AC or DC current), the combustion of aromatics, the laser ablation, and the high frequency inductive heating method lead to various fullerene weight distributions. Electric arc discharge and laser ablation favor the single products C_{60} and C_{70} with a very low concentration of other impurities, whereas combustion gives a statistical distribution (with C_{60} and C_{70} dominating), but also with a large proportion of polycyclic aromatic compounds and fullerene adducts.

On the other hand, the extraction step can be considered to be a prepurification step, because the choice of the extracting solvent may be quite selective toward the extracted fullerenes. The nature of the extracting solvent will affect the extraction yield, what will be further of first importance in the view of preparative scale production of purified fullerenes. The reader must be aware that starting soots are a complex material, and the straightforward extraction by any solvent will not reveal the real distribution of fullerenes.

III.1. Fast characterization of fullerenes containing soots extracts :

The material extracted from soots contains polycyclic aromatic compounds (PACs), fullerenes, and adducts. In order to evaluate and optimize the efficiency of the extraction method, a rapid characterization technique has to be employed. The most useful technique for the detection of the fullerenes in the extracted materials is mass spectrometry. The first fullerenes extracted from soots were analyzed by direct mass spectrometry (Krätschmer et al., 1990). Classical fast atom bombardment mass spectrometry (FAB MS) and electron impact mass spectrometry (EI MS) are also used (Taylor et al., 1990 et Ajie et al., 1990), but laser desorption followed by

postionization of neutral species is the most convenient method for fullerene detection in crude extracts. This last technique led to the discovery of fullerenes (Kroto et al., 1985) and was used further for the routine characterization of fullerenes-containing samples. Using laser desorption mass spectrometry for both the formation and detection of the fullerenes may sound curious, considering that the same process is at the origin of the synthesis of fullerenes, even though the range of energetic conditions is dramatically different. It was also demonstrated by an isotope-scrambling experiment that the fullerenes detected by LD-MS exist in the original sample (Howkins et al., 1991), but it was also shown that fullerenes may be formed during analysis, except if the analysis is carried out with carefully controlled conditions of laser desorption; that is, with very low laser fluences (Figure III-2).

III.2. Extraction method :

The classical methods for extracting fullerenes from soots are stirring or rinsing the crude material at ambient temperature or by hot solvent extraction under reflux or soxhlet extraction (Shinohara et al., 1992; Dhamodaran et al., 1992; Jinno et al., 1992; Crasy et al., 1993; Smart et al., 1992; Lamb et al., 1992; Parker et al., 1991 et Parker et al., 1992).

Because maximal C_{60} solubility is close to the ambient temperature (Ruoff (b) et al., 1993), some extraction procedures deserve particular attention : extraction under reflux or by soxhlet extraction, which nevertheless should involve cooling the main part of the extractor with a high yield cooling fluid exchanger, in order to maintain the maximum solubility temperature range. Circulating solvent methods (soxhlet or kumagawa) are acceptable extraction methods.

Temperature plays a role in both solubility and extraction kinetics. Temperature and solubility should not be linked because most extraction methods does not work at saturation (soxhlet, Kumagawa). In these cases, some physical chemical phenomena such as diffusion into the soot and adsorption in pores play a role.

A comparison of extracting solvents can be found in the literature, but no real evaluation of any technique has been done. The choice of extracting technique is guided by the application dedicated to the extracted species, e.g., extraction with hexane is chosen for the production of C_{60} and C_{70} because no higher fullerenes are extracted, thus simplifying separation. However, for the study of "rare" fullerenes, extraction with high boiling point solvents is preferable, because they allow the recovery of all the soluble species, "rares" included.

III.3. Selective extraction methods :

Many trials of extraction of depleted soots (residual soots from which C_{60} and C_{70} were previously extracted, commonly by toluene or by benzene) were performed with various

solvents. The rough trend is : the higher boiling point solvent, the higher molecular weight fullerenes extracted.

The alkane series solvents were studied by Mathews on soots obtained by vaporization of graphite (Dhamodaran et al., 1992) and by Parker on soots obtained by vaporization of coal rods (Parker et al., 1992) from n-pentane to n-tetradecane. Unlike other solutes that become less and less insoluble with the increase in the alkane number of carbons, C₆₀ solubility increases with long carbon chain solvents. This could be interpreted as a better accommodation of the fullerenes spheres between chains, with fewer discontinuities of the intermolecular interactions between the solvent molecules and the fullerenes (Figure III-3).

Electric arc soots extracted with n-pentane, n-hexane and n-heptane reveal no real presence of higher fullerenes. Small amounts of C₇₈ and C₈₄ can sometimes be detected when pentane and heptane are used, but hexane leads to quasi pure C₆₀+C₇₀ mixtures. This observation conflicts with the general trend of fullerene solubility in alkanes, as mentioned above.

The aromatic solvents series was also tested with toluene, benzene, xylenes, 1,3,5 trimethylbenzene, 1,2,3,5 tetramethylbenzene, 1,2,4 trichlorobenzene, and methylnaphthalene. The role of the boiling point and the molecular weight of the solvent was also demonstrated.

Soots may be extracted up to 30-40% of their original weight with some solvents (Crazy et al., 1993, Smart et al., 1992; Parker et al., 1991 et Parker et al., 1992). Extraction higher than 90% with N-methyl pyrrolidinone (NMP) has been mentioned (Parker et al., 1992). It is reasonable to expect fullerenes to be the only soluble species in soots with small quantities of polycyclic aromatic compounds (PAC), but on no account do soluble amorphous carbon particles disturb the extraction yields (Figure III-4).

N-methyl pyrrolidinone (NMP) is commonly used in the field of coal and petrochemistry to dissolve carbonaceous materials, especially aromatics (Krätschmer et al., 1990; Taylor et al., 1990 et Ajie et al., 1990). The carbonaceous structure of the extracted material is penetrated deeply and swollen by NMP. A 94% solubility can be reached (Parker et al., 1992) due to systematic breakage of the polarization forces between the fullerene molecules and the soot matrix, thus allowing solvent penetration in the pattern and proving the main molecular structure of soots (Figure III-5).

III.4. Conclusions :

In some case, molecular weight fractions of fullerenes may be selected by extraction with the appropriate solvent. The soxht extraction method is at least twice as efficient as solvent reflux because of the better solubility of fullerenes at lower temperature.

It is possible to extract fullerenes up to C_{200} with 1,2,3,5 tetramethylbenzene, but also to limit the extraction to C_{60} and C_{70} (with a little C_{76}/C_{78} and C_{84}) with n-heptane.

These considerations make extraction step a major step in fullerene purification, but the vast number of experiments carried out on different soots under different operating conditions makes any comparison of the techniques difficult and prevents the selection of a "best method".

IV. FULLERENES PURIFICATION BY LIQUID CHROMATOGRAPHY :

Whatever the synthesis method, the soluble fraction extracted from crude fullerenes containing soot is a complex mixture, mainly composed of C_{60} and C_{70} (see extraction with n-heptane) but also involving higher clusters and fullerene derivatives (oxides, isomers, etc.).

Thus, even if the extraction step is considered to be a prepurification, further separation is necessary to obtain pure products.

Currently, liquid chromatography seems to be the appropriate technique for both the analysis and the separation of fullerenes. Many stationary phases have been tested, the objectives being an increase in selectivity between the different components of a fullerene mixture, the productivity, and then the cost of separation. There are no miraculous conditions that lead to perfect separation by liquid chromatography, so other separations methods have been studied, including gel permeation chromatography (GPC), supercritical extraction or chromatography (SFE or SFC), sublimation, crystallization, etc.

Gas chromatography, which is a more efficient chromatographic method, cannot be applied to fullerenes because they are under the solid state up to 450 °C.

Pure fullerenes are of first importance for research in this new variety of carbon. Physical and chemical properties, and thus applications can only be precisely defined with pure separated materials. Therefore, progress in the fullerene chemistry depends on the development of improved chromatographic methods aimed at the best efficiency and the best productivity at the lowest cost.

The various chromatographic methods used for fullerene separation will be described below, including the stationary and mobile phases, the conditions of detection, the separation yields in some case, and a general discussion for each method.

IV.1. Alumina (Table III-2) :

First, the most abundant fullerenes, C_{60} and C_{70} , were extracted with benzene or toluene, followed by column chromatography on alumina (Taylor et al., 1990; Ajie et al., 1990; Parker et al., 1991 et Smart et al., 1992). This is an efficient method for separating these fullerenes,

but this technique is tedious, time-consuming and not convenient due to the very large volumes of HPLC grade solvent required for the ultrapurification of C_{60} and C_{70}

The yields obtained with this method are case under one gram of extract a day in the best, when using preadsorption of fullerenes on alumina (Parker et al., 1992) or continuous column chromatography (Krätschmer et al., 1990). The yields are commonly around 250 mg per column per day (see table).

IV.2. Silica (Table III-2) :

The use of silica phases has been reported in the literature. Whatever the mobile phase employed, C_{60} and C_{70} retention factors are low, and the selectivity is poor (Taylor et al., 1990). On the other hand, polycyclic aromatic compounds (PAC), that are cosynthesized during the production of the fullerene-containing soots may be well isolated on a silica column (Ajie et al., 1990).

IV.3. Reversed phases (Table III-3) :

The main approach to fullerene separation is to use an octadecyl silica phase (ODS), monomeric or polymeric. n-hexane is commonly used, but aromatic solvents based eluents can be also used to increase the solubility of the fullerene in the mobile phase and thus increase the quantity injectable.

Separations with toluene/acetonitrile and toluene/methanol are advocated and compared in the literature (Taylor et al., 1990) (Figure III-6), even though the behavior of the elution is not explained by the solvent strength rules on a typical reversed phase. Acetonitrile or methanol can be used as countersolvents; acetonitrile gives good separation of higher fullerenes, and methanol gives a shorter cycle time. The ratio of acetonitrile or methanol in toluene will influence the selectivity and the duration of separation.

Monomeric and polymeric phases may be compared : the elution of C_{76} and C_{78} 2v' is reversed for the both phases. The peak attributed to C_{78} D3 can be observed on the polymeric ODS but not on the monomeric. A shoulder on the last peak of the polymeric is eluted as a single peak on the monomeric (Figure III-7).

These results show that the polymeric ODS column gives a different elution order than the monomeric column. Experiments with PAC (Ajie et al., 1990; Bethune et al., 1991; Hare et al., 1991; Bhyrappa et al., 1992 et Chatterjee et al., 1992) suggest that the polymeric phase has a higher capacity of "planarity" or "topological" recognition that could be extrapolated to a

"bulky" recognition capability toward fullerenes. That would justify retention differences of fullerenes as a function of their sphere diameters, and of their geometries in general.

Even if the polymeric ODS presents different elution orders because of this phenomenon of "bulky" recognition, some differences of elution or resolution, such as the nondetection of the D₃ isomer of C₇₈ with the monomeric, cannot be explained by planarity (or bulky) recognition. Other reasons have to be invoked.

temperature dependence : Temperature has classically had a significant influence on fullerenes separation. In this case, monomeric and polymeric must be separated as well.

Trials from 10 to 70 °C were carried out (Taylor et al., 1992) on a C₁₈ reversed phase (Wakosil II 5 C₁₈ AR, monomeric). High temperature does not give acceptable separations; decreasing the temperature increases the resolution. The same observation can be made for the polymeric column. Operation at 10°C gives the best results because the rigidity of the alkyl chains improves the molecular planarity recognition capability. Moreover, the solubility of fullerenes has been proven to be the best near 280 K in many eluents (Ruoff et al., 1993), which explains the better results obtained in this range of temperatures (Figure III-8).

IV.4. Electron donor/acceptor phases (Table III-4) :

DNAP type columns : Good separation was achieved with a dinitroanilinopropyl silica (DNAP) column (Diack et al., 1993). The retention behavior of C₆₀ on such a phase is close to that of triphenylene (a C₁₈ planar polycyclic aromatic hydrocarbon), while that of C₇₀ lies between a 5 ring (benzo[*a*]pyrene) and a 6 ring (coronene) PAC. It was suggested that the retention of planar PAC on a DNAP phase can be described in terms of the electronic character of the molecule; that is, the difference between the highest occupied molecular orbital (HOMO) of the molecule and that of a reference compound such as naphthalene (Figure III-9).

Pirkle type columns : Many Pirkle-type phases were synthesized and tested, with either π donor or π acceptor functional groups (Jinno et al., 1993).

Tetrachlorophthalimidopropyl (TCPP) modified silica is one of the best (Sander et al., 1987), and thus will be the subject of this discussion. The separation of a C₆₀+C₇₀ mixture can be carried out at ambient temperature by using a dichloromethane/hexane based eluent. The TCPP phase presents great selectivity for C₆₀ and C₇₀ (α = 2.75 in the best case), and the higher fullerenes : C₇₆, C₇₈ 2v, C₇₈ D3 and C₈₄ are also separated with baseline resolution (Figure III-10).

TCPP is a π -acidic groups phase which is currently used for π -electron rich polycyclic aromatic compounds (Sander et al., 1990). Even if PAC and fullerenes have dramatically

different geometric shapes, this phase was expected to be able to separate the fullerenes (Diack et al., 1993; Jinno et al., 1993; Jinno et al., 1989; Jinno et al., 1991 et Jinno et al., 1992).

Better separation results can be obtained with a tripodal dinitrophenylether phase (Sander et al., 1987). The capacity of this phase to separate C_{60} and C_{70} seems to be due both to the interactions with π -acidic dinitrophenyl groups and to a steric effect created by a cone-shape arrangement of the dinitrophenyl group, leading to a kind of "cavity" similar to the γ cyclodextrine effect which induce multipoint interactions with fullerenes.

IV.5. γ cyclodextrine (table III-5) :

γ cyclodextrine has been used as a complexing agent for C_{60} to giving a water soluble complex (Cox et al., 1991). γ cyclodextrines are cyclic oligosaccharides, known for their ability to form inclusion complexes with different substrates (Nondek et al., 1985 et 1986). This material was bonded to silica as a stationary phase for HPLC applications.

A $C_{60}+C_{70}$ mixture can be injected and eluted with n-hexane (Welch et al., 1992). Greater retention is observed for C_{70} , meaning that the interaction of C_{70} with γ cyclodextrine bonded silica is stronger (Figure III-11).

Using an unmodified silica in the same conditions gives absolutely no separation of C_{60} and C_{70} , which shows that the γ cyclodextrine functional group is entirely responsible for the separation.

Unfortunately, the very low solubility of fullerenes under these chromatographic conditions has led to no other expectation beyond analytical applications. The addition of toluene up to 30%, in order to increase the charge capacity of the column was studied. It led to interesting results and opened the possibility of prep-scale use.

The mechanism of interaction between γ cyclodextrine groups and fullerenes can be interpreted as an inclusion (or a partial inclusion) of fullerene spheres in the cavity (Nondek et al., 1985 et 1986). The lower retention of fullerenes when toluene is used can be explained by a competition between the fullerene molecules and the solvent molecules for the inclusion. The higher retention of C_{70} compared to C_{60} is probably due to a C_{70} geometry more favorable for interaction with the γ cyclodextrine molecule.

IV.6. Conclusion :

The separation of C_{60} and C_{70} by liquid chromatography is challenging research, even though analytical methods provide great selectivity. Low retention times and poor selectivity are obtained on silica columns. On the other hand, fullerenes can be separated on reversed phase columns, polymeric or monomeric, which is promising for further preparative applications. The

importance of eluant constitution and the temperature dependence were shown with ODS phases : acceptable solubilities can be obtained with aromatic solvent-based eluents, and selectivity is increased at low temperatures. many charge transfer (Pirkle type) adsorbants were tested with various mobile phases. Separation are better than those obtained with classical columns. Elution at high temperatures seems preferable.

The best selectivity was obtained with a chiral stationary phase, a multi-leg phenyl-bonded phase, which gave the strongest electron acceptor behavior and led to better differentiation of the fullerenes in a mixture.

V. OTHER PURIFICATION TECHNIQUES :

V.1. Molecular sieves :

The adsorption of C_{60} on activated molecular sieve 13X (cage aperture size 10Å) was revealed in 1991 by detection by EPR (Herren et al., 1993). On examining the activated molecular sieve after exposure with C_{60} heated at 425 °C, a powerful signal with an isotropic g of 1.9995 that was not present in the starting molecular sieve could be detected, showing the capture of C_{60} molecules. The same experiment was carried out with a 4Å molecular sieve, but no modification of the EPR spectrum appeared, showing the specificity of the 13X molecular sieve.

Molecular sieve filtration can be also used for the separation of fullerenes and PAC (Lochmuller et al., 1980). In the case of fullerene synthesis by combustion, which is known to produce a significant concentration of PAC, the molecular sieve could take the place of PAH removal by polar solvent rinsing. Trials were performed with 5A and 13X molecular sieves from Grace (cage aperture size of 5Å and 10Å respectively). The greater affinity of both molecular sieves toward PAC was clearly shown, allowing for prepurification of fullerenes. Nevertheless, no real difference in the affinities of both molecular sieves toward C_{60} and C_{70} was revealed.

V.2. Activated charcoal :

The possibility of separating C_{60} and C_{70} with activated charcoal, even on a preparative scale, was studied (Pirkle et al., 1991). The activated charcoal most employed was Norit A. Activated carbon has been used extensively as a stationary phase for molecular size selection based chromatography, and so it was logical to test fullerene separation on this kind of support.

Norit-A tends to adsorb fullerenes irreversibly. By using the right amount (determined by experience) of charcoal mixed with silica gel, the adsorption forces were decreased and

allowed for separation. However, part of C_{60} was still irreversibly adsorbed (around 20% of the initial concentration), as was around 50% C_{70} , which is retained more than is C_{60} (Figure III-12).

The properties of activated carbon depend on its origin and its specific area. Modification of the charcoal characteristics influences the retention times of the fullerenes, the peak widths and the purities of the eluted products. Increasing the proportion of hydrophilic groups by oxidation decreases the amount of fullerenes adsorbed on the phase and thus increases the separation yield.

V.3. Gel permeation (table III-5) :

Owing to differences in the geometry and size of fullerenes C_{60} and C_{70} , it seemed appropriate to separate them by size exclusion (Howkins et al., 1990; Welch et al., 1992; Cox et al., 1991; Nndek et al., 1992; Anderson et al., 1992 et Saenger, 1980). Unlike other separation methods for which the very low solubility of fullerenes leads to very low productivity, the separation of C_{60} and C_{70} on polystyrene gel offers the perspective of rather large-scale production. Pure toluene can be used as the mobile phase (Figure III-13).

Compared to classical chromatographic methods, gel permeation presents the following advantages when applied to the purification of fullerenes :

- fullerenes can be eluted with an isocratic eluent (toluene is recommended), allowing less constraint for solvent recycling,
- the lifetime of the gel for permeation is greater than that of conventional stationary phases for liquid chromatography.

The fact that C_{60} , the smaller of the fullerenes to be separated, is eluted before C_{70} and higher fullerenes, even with different mobile phases (toluene and chloroform) and different pore diameter polystyrene gels (50 and 500 Å), led Gügel and Müllen (Howkins et al., 1990) to conclude that neither the mobile phase nor the pore diameter plays a role in fullerenes separation, and that solutes are not separated by a true size selective filtration. No mechanism is proposed to explain the reasons why C_{60} , C_{70} and higher fullerenes are separated on polystyrene gels. However, Meyer and Selegue (Welch et al., 1992) feel that hydrophobic interactions could be at the origin of the discrimination.

V.4. Supercritical fluids extraction and chromatography :

Although classical liquid chromatography separations are tedious, time and solvent consuming, and environmentally wasteful, the supercritical fluids techniques obviously contribute to the

development of the fullerenes purification methods, offering a more simple, cleaner, cheaper, and convenient process.

Unfortunately, fullerenes are not soluble in pure CO₂ (Cabrera et al., 1993). Solubilizing solvents like hexane or toluene must be added as a cosolvent, allowing the solvation of fullerenes, but decreasing the advantages of the technique.

Subcritical fluids extraction : Jinno et al. used toluene and CO₂ in a [1:1] ratio as a subcritical fluid to extract soluble fullerenes from crude soots (Keizer et al., 1991). Their experiments revealed a strong soot matrix effect on the extraction process : only the surface of the soot is extracted, not the bulk. In fact, the smaller the particle size of the soot, the higher the extraction yield will be.

Jinno et al. succeeded in extracting fullerenes by rinsing a toluene solution of soots with bubbling CO₂. The fullerenes in the soots were dissolved by toluene and entrained by the CO₂, giving higher extraction yields in a classical extraction with premixed toluene and CO₂.

Supercritical fluids chromatography : Trials were carried out at various backpressures (from 175 to 275 bar), but with constant supercritical fluid (toluene/CO₂ = 0.75) and temperature (150 °C).

C₆₀ and C₇₀ are very well separated on silica with a selectivity of $\alpha=1.12$. The fact that higher fullerenes are not detected may be attributed either to the nonextraction of these fullerenes during the SFE step or to the failure of the SFC conditions used. The last supposition appears to be more probable (Figure III-14).

Conclusion : Using such a technique has the following advantages :

- recovery of fullerene samples in pure toluene,
- selective extraction of fullerenes by changing the temperature, the pressure and the toluene/CO₂ ratio,
- the possibility to scale up to the preparative scale.

V.5. Sublimation :

Sublimation can be considered a successful technique for partial fullerenes purification by heating crude soots at 1050 °C. This original technique avoided the tedious classical chromatographic methods. A temperature gradient applied on a mixture of fullerenes leads to

rough separation. The disadvantage of this method is the degree of purity of the separated species (not given in the literature). Moreover, the scale-up to kilograms of material does not seem to be realistic (Figure III-15).

However, sublimation offers a method for the purification of metallofullerenes that cannot be actually separated by liquid chromatography because they are not soluble in common chromatographic solvents (Figure III-16).

V.6. Crystallization :

It was reported in the literature that a C_{60} of 98% purity as determined by HPLC can be obtained without chromatography by controlling the process of soxhlet extraction of soots with hot toluene (Scievens et al., 1992). After around ten hours of extraction, one-third of the starting volume of toluene remained in the flask. The dark solution was filtered, giving a deposit containing 98% C_{60} . A second recrystallization by the same process gave 99.5% C_{60} .

VI. PREPARATIVE SCALE :

Separating fullerenes on a large scale (kilogram scale) is the challenge of the future for this new field of organic chemistry. Most of the separation techniques reported in this review are limited to laboratory analyses (gram scale), as the sublimation method or the use of "exotic" phases for liquid chromatography, that will never be available at upper scale at a reasonable price.

The production of pure fullerenes on an industrial scale is more realistic by liquid chromatography. The aim of research to find a production method is guided by :

- the cost of investment for the separation process, the stationary phase, the solvents, and the recycling eluent system,
- the cost of functioning, which includes the loss of solvent during recycling, the cost of energy, and the manpower cost.

Reducing the cycle time and increasing the quantity of the fullerene mixture injected for each run will reduce the production cost of fullerenes, which are the condition for further industrial applications.

VII. GENERAL CONCLUSIONS :

The most studied fullerenes, C_{60} and C_{70} , were first extracted with benzene, toluene, or CS_2 and then separated on an alumina chromatographic column. The need to obtain pure C_{60} and C_{70} on the one hand and to separate larger fullerenes on the other hand led to the development of extraction and separation techniques.

The extraction of the fullerenes contained in raw soots is essentially guided by the problems of solubility of this new form of organic carbon. Extraction is the first importance step in obtaining fullerenes, and may be considered to be a prepurification stage : various fullerene sizes may be isolated by varying the nature of the extracting solvent. The use of n-hexane leads to the extraction of C_{60} and C_{70} from a crude mixture of fullerenes, although high boiling point solvents such as NMP and quinoline allow for the extraction of high molecular weight fullerenes among certain other high molecular mass products.

Today, liquid chromatography is the method of choice for the separation of fullerenes. The most used stationary phases (neutral alumina, silica, or C_{18} reversed phases) are not sufficiently selective; thus, more specific columns have been designed and checked. The retention processes of these columns are essentially based on π -electron charge transfers.

Unfortunately, these efficient columns can't be used on a preparative scale for reasons of cost and availability. Large-scale separations have been tested with more current phases such as silica or C_{18} reversed silica, but the selectivity in these cases is too low. Other parallel techniques have been checked, the more promising of which are carbon-composed stationary phases, even if the separation yield is not quite satisfactory : some C_{60} , C_{70} , and, above all, higher fullerenes are irreversibly retained on the column.

Having pure C_{60} and C_{70} is a challenge for fullerenes chemistry. Two kinds of separation methods must be available for progress to be made :

- a precise method to obtain pure fullerenes or adducts of pure fullerenes, necessary for physical and chemical studies,
- a large-scale method for the production of huge quantities of fullerenes for industrial applications.

The future is in the hands of chromatographers and process engineers !!!

Be aware this review will soon be dated, due to the epidemical spread of fullerene studies!...

TABLE I: Solubility of C₆₀ in Various Solvents

solvent	[C ₆₀], mg/mL	mole fraction (×10 ⁴)	<i>n</i>	ε	<i>V</i> , cm ³ mol ⁻¹	δ, cal ^{1/2} cm ^{-3/2}
alkanes						
<i>n</i> -pentane	0.005	0.008	1.36	1.84	115	7.0
cyclopentane	0.002	0.003	1.41	1.97	93	8.6
<i>n</i> -hexane	0.043	0.073	1.38	1.89	131	7.3
cyclohexane	0.036	0.059	1.43	2.02	108	8.2
<i>n</i> -decane	0.071	0.19	1.41	1.99	195	8.0
decalins	4.6	9.8	1.48	2.20	154	8.8
<i>cis</i> -decalin	2.2	4.6	1.48	—	154	8.8
<i>trans</i> -decalin	1.3	2.9	1.47	—	158	8.6
haloalkanes						
dichloromethane	0.26	0.27	1.42	9.08	60	9.7
chloroform	0.16	0.22	1.45	4.81	86	9.3
carbon tetrachloride	0.32	0.40	1.46	2.24	80	8.6
1,2-dibromoethane	0.50	0.60	1.54	4.79	72	10.4
trichloroethylene	1.4	1.7	1.48	3.40	89	9.2
tetrachloroethylene	1.2	1.7	1.51	2.46	102	9.3
Freon TF (dichlorodifluoroethane)	0.020	0.042	1.36	—	188	—
1,1,2-trichlorotrifluoroethane	0.014	0.017	1.44	—	118	—
1,1,2,2-tetrachloroethane	5.3	7.7	1.49	8.20	64	9.7
polars						
methanol	0.000	0.000	1.33	33.62	41	14.5
ethanol	0.001	0.001	1.36	24.30	59	12.7
nitromethane	0.000	0.000	1.38	35.90	81	12.7
nitroethane	0.002	0.002	1.39	28.00	105	11.1
acetone	0.001	0.001	1.36	20.70	90	9.8
acetonitrile	0.000	0.000	1.34	37.50	52	11.8
<i>N</i> -methyl-2-pyrrolidone	0.89	1.2	1.47	—	96	11.3
benzenes						
benzene	1.7	2.1	1.50	2.28	89	9.2
toluene	2.8	4.0	1.50	2.44	106	8.9
xylene	5.2	8.9	1.50	2.40	123	8.8
mesitylene	1.5	3.1	1.50	2.28	139	8.8
tetralin	16	31	1.54	2.76	136	9.0
<i>o</i> -cresol	0.014	0.029	1.54	11.50	103	10.7
benzotrile	0.41	0.71	1.53	25.60	97	8.4
fluorobenzene	0.59	0.78	1.47	5.42	94	9.0
nitrobenzene	0.80	1.1	1.56	35.74	103	10.0
bromobenzene	3.3	4.8	1.56	5.40	105	9.5
anisole	5.6	8.4	1.52	4.33	109	9.5
chlorobenzene	7.0	9.9	1.52	5.71	102	9.2
1,2-dichlorobenzene	27 ^a	53	1.55	9.93	113	10.0
1,2,4-trichlorobenzene	8.5	15	1.57	3.95	125	9.3
naphthalenes						
1-methylnaphthalene	33	68	1.62	2.92	142	9.9
dimethylnaphthalenes	36	78	1.61	2.90	156	9.9
1-phenylnaphthalene	50	131	1.67	2.50	155	10.0
1-chloronaphthalene	51	97	1.63	5.00	136	9.8
miscellaneous						
carbon disulfide	7.9	6.6	1.63	2.64	54	10.0
tetrahydrofuran	0.000	0.000	1.41	7.60	81	9.1
tetrahydrothiophene	0.030	0.036	1.50	2.28	88	9.5
2-methylthiophene	6.8	9.1	1.52	2.26	96	9.6
pyridine	0.89	0.99	1.51	12.30	80	10.7

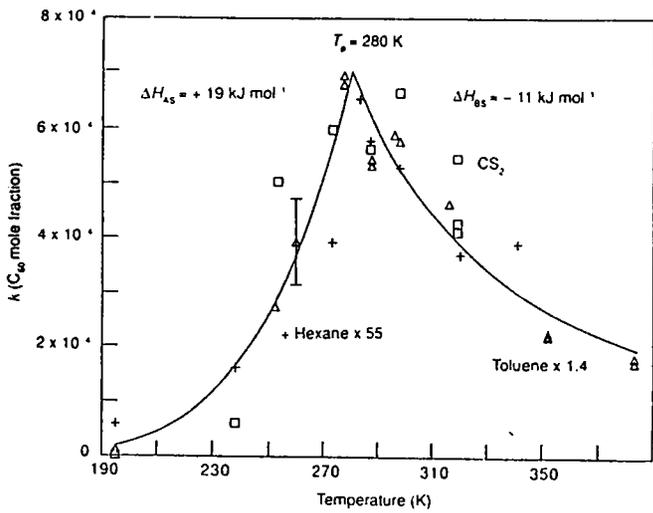


figure 1

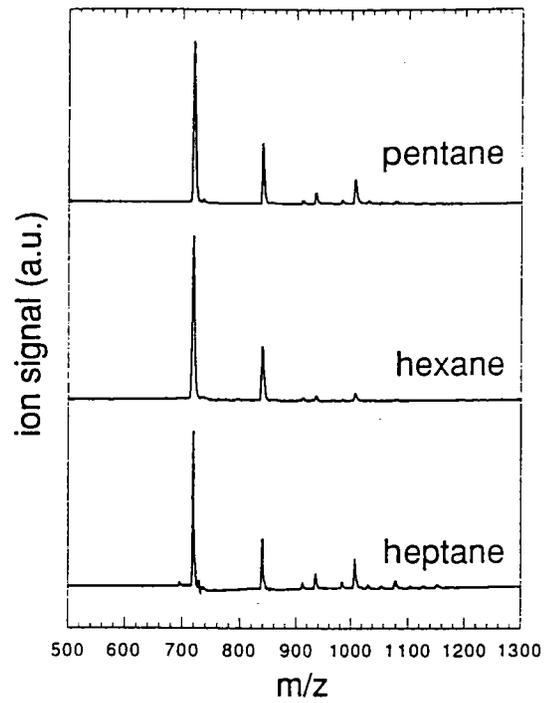


figure 2

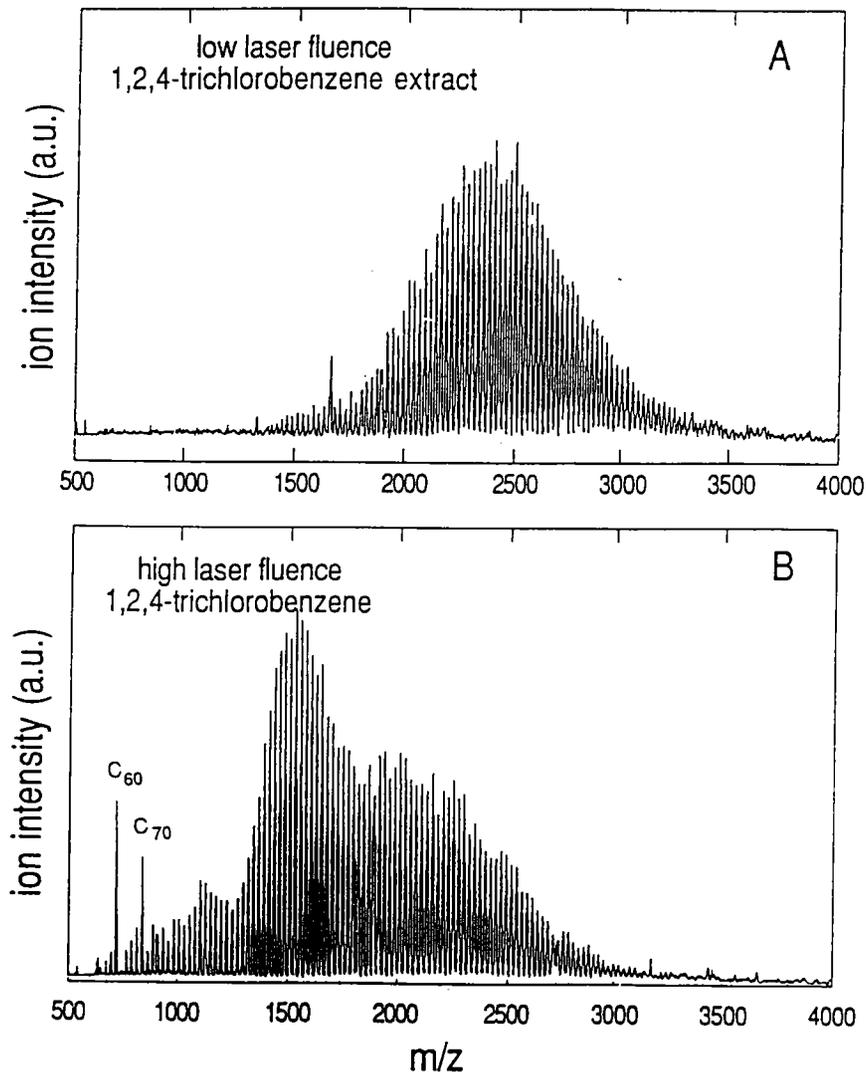


figure 3

figure 4

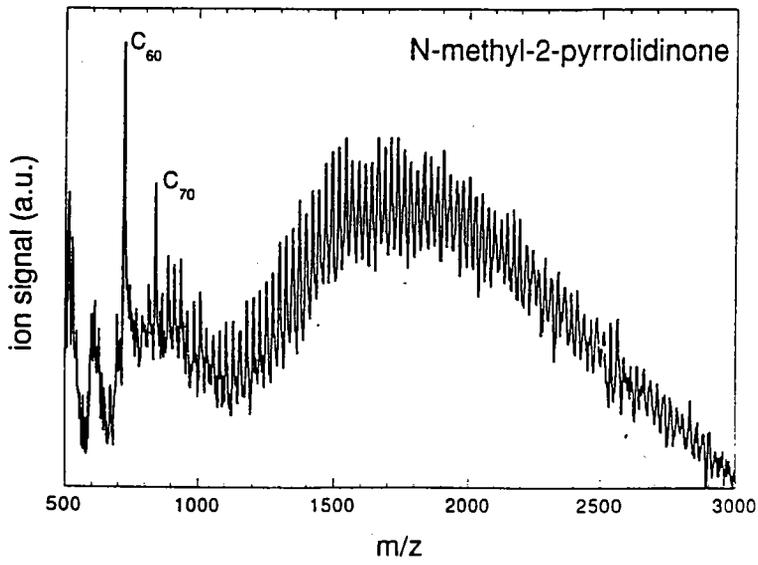
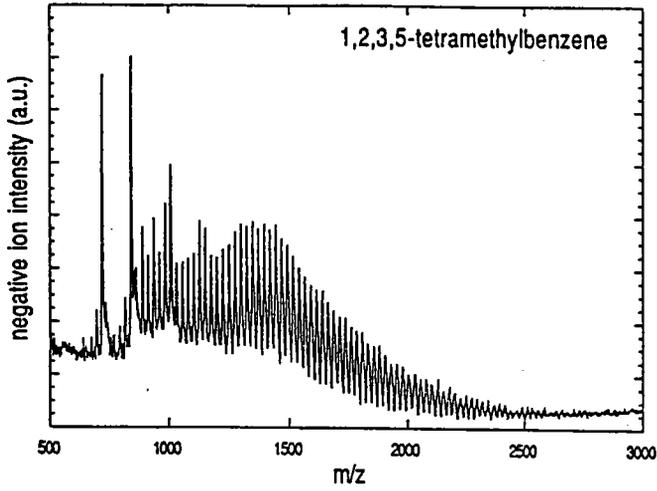


figure 5

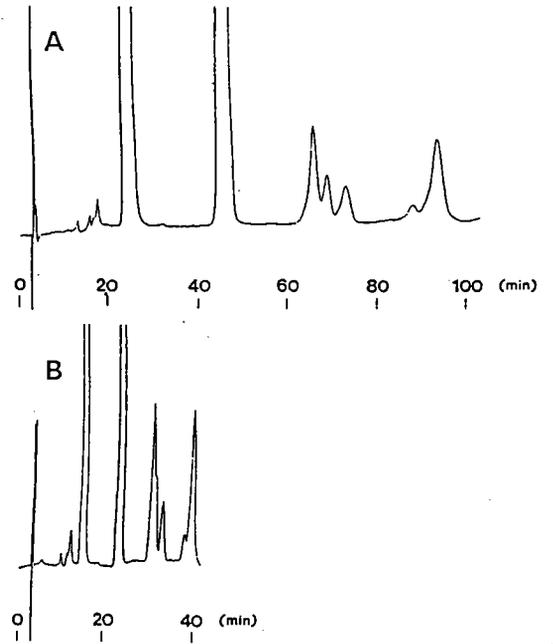


figure 6

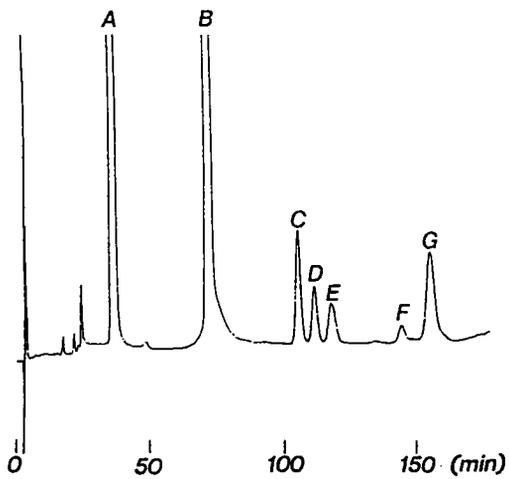


Figure 7(a)

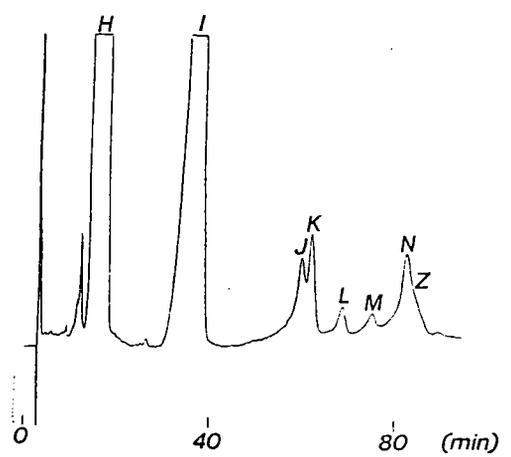


Figure 7(b)

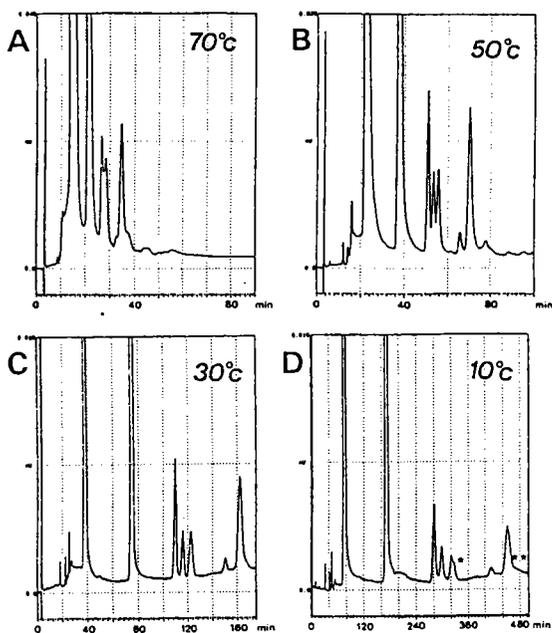


Figure 8(a)

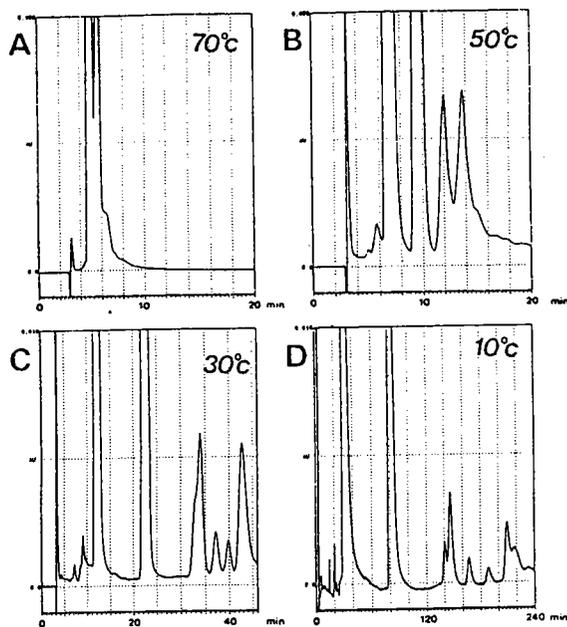


Figure 8(b)

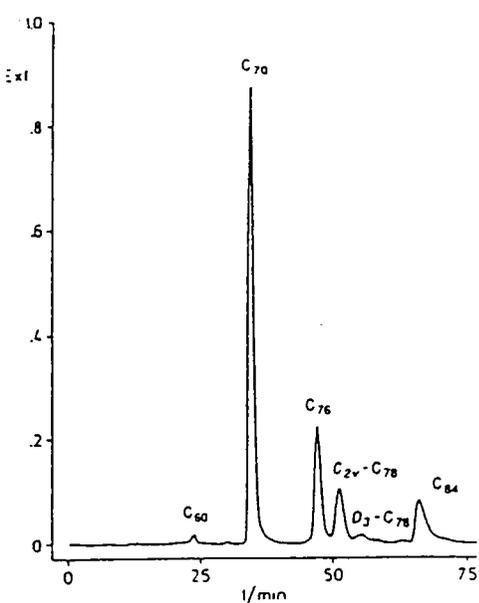


figure 10

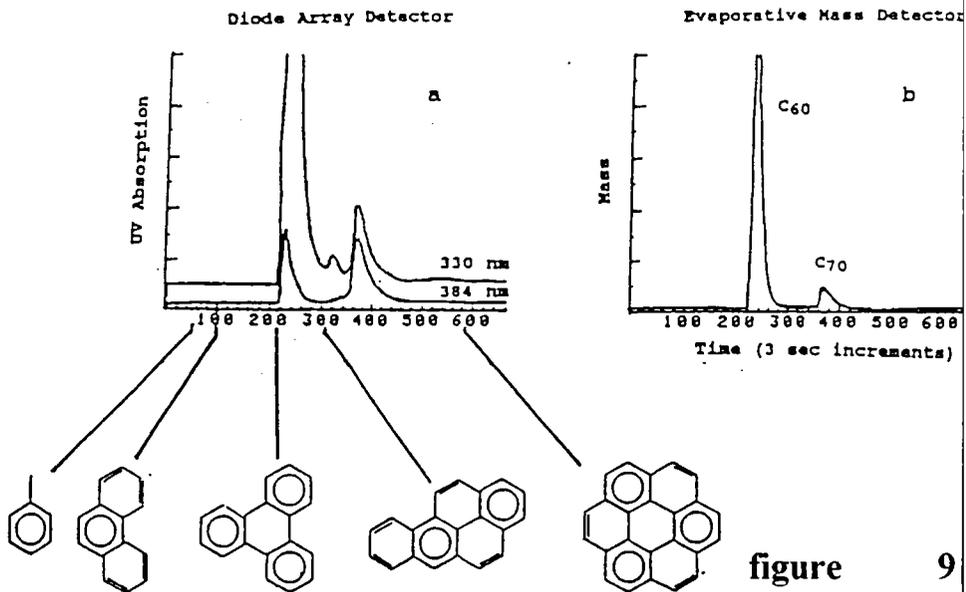


figure 9

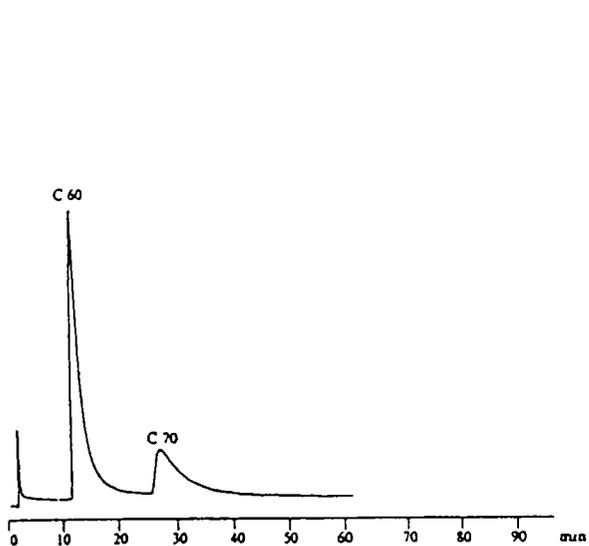


Figure 11(a)

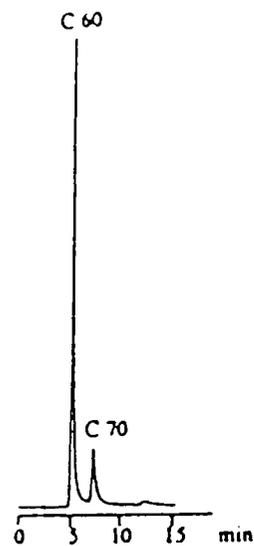


Figure 11(b)

HPLC Chromatograms of Flash Column Allquots

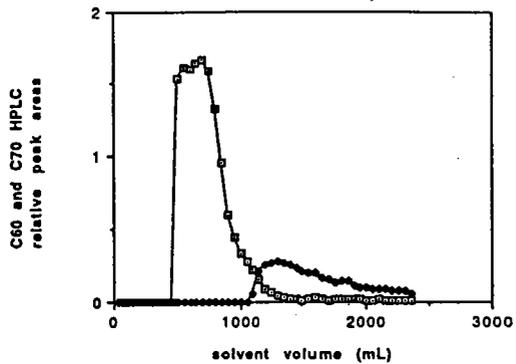


figure 12

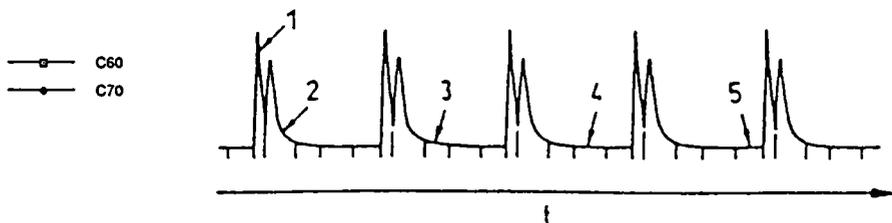


Figure 13(b)

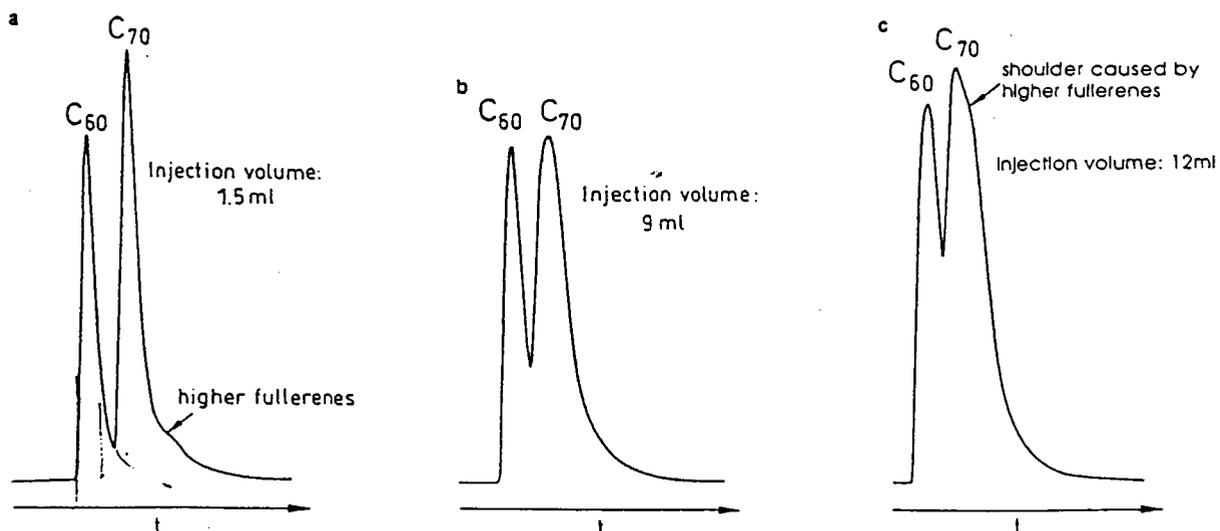


Figure 13(a)

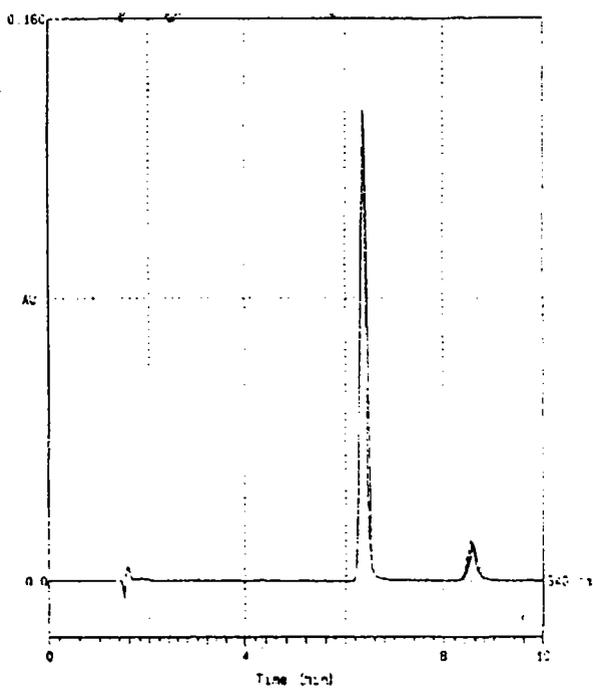


figure 14

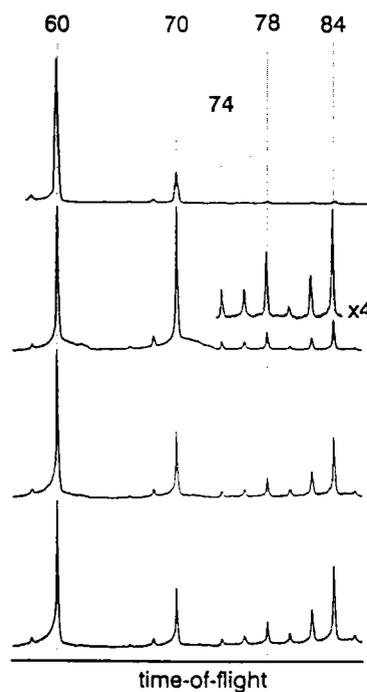


figure 15

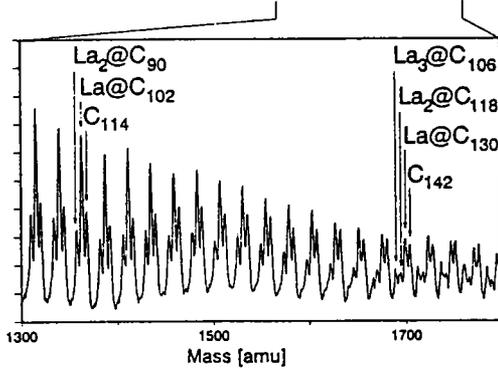
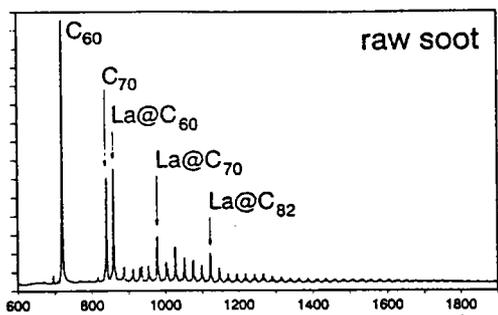


Figure 16(a)

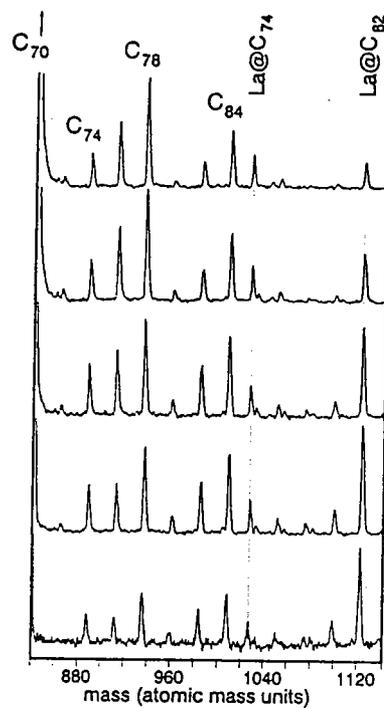


Figure 16(b)

Table II

Ref	Stationary phase	Eluent	Flow rate (ml/min)	Temperature (°C)	Detection (nm)	Selectivity (alpha C60-C70) (kC60-kC70)	column dimensions (diam/length)	sample injected (µl)
Alumina								
28	Alumina (Aldrich standart grade neutral ~150 mesh, brockman I)	toluene/hexane 10/90 05/95	15	ambient	x	x	80*500	250
66	Neutral alumina	hexane	x	x	x	x	x	x
14	Alumina	hexane	x	x	x	x	x	x
Silica								
62	silica gel	hexane/CH ₂ CL ₂ gradient	x	x	x	x	x	x
30	Lichrosorb Si60 silica (E. MERCK, Darmstadt)		1	x	x	low retention poor selectivity	4.6*100	x
15	Econospher silica 5 µm Alltech/Applied science	Hexane	0.5	ambient	UV 256	1.04 (6.93-6.64)	4.6*250	x

Table III

Ref	Stationary phase	Eluent	Flow rate (ml/min)	Temperature (°C)	Detection (nm)	Selectivity (alpha C60-C70) (kC60-kC70)	column dimensions (diam/length)	sample injected (µl)
C18 bonded silica								
63	Develosil ODS-5 (monomeric)	n-hexane	1	ambient	UV 280	1.46	4.6*250	50 µg
		toluene/methanol 55/45	10	ambient	UV 325	1.3	20*250	5
32	Develosil ODS-5 (monomeric)	toluene/acetonitrile 50/50	1	ambient	UV 325	1.86 (9.37/17.41)	4.6*250	50
		toluene/methanol 50/50	1	ambient	UV 325	1.31 (6.56/8.57)	4.6*250	50
		toluene/acetonitrile 45/55	1	ambient	UV 325	1.65 (15.40/25.44)	4.6*250	50
	Wakosil II 5 C18 AR (polymeric)	toluene/acetonitrile 50/50	1	ambient	UV 325	1.98 (6.96/13.79)	4.6*250	50
		toluene/acetonitrile 45/55	1	10 30 50 70	UV 325	x x x x	4.6*250	50
	(monomeric)	toluene/acetonitrile 45/55	1	10 30 50 70	UV 325	x x x x	4.6*250	50
69	Vydac 201 TP (polymeric ODS) bonded to 5 µm. 300 A silica 100 m ² /g. 9% carbon loading	CH ₂ CL ₂ /acetonitrile 50/50 100:0	0.2	ambient	UV 368	2.10 (0.39-0.83)	2.1*250	x
	Hypersil ODS (monomeric) 5 µm. 120 A. 170 m ² /g. 10% carbon	100:0	0.2	ambient	UV 368	1.33 (0.59-0.78)	2.1*250	x
	Zorbax RX C18 (monomeric) 5 µm. 80 A. 200 m ² /g. 12% carbon	100:0	0.2	ambient	UV 368	1.28 (1.42-1.82)	2.1*150	x
30	IMPAQ RG 2010 C18 Silica PQ. Conshohoken, PA. USA	toluene/methanol 80:20 20:80	1	ambient		see figure	4.6*250	x
64	C18-silica	methanol/CH ₂ CL ₂	1	ambient	UV 236-500	1.17 (9.37/10.98)	4.6*250	x
65	IMPAQ 2010 C18	n-heptane	1	ambient	UV 260	1.46 (1.14/1.66)	4.6*250	7.5

Table IV

Ref.	Stationary phase	Eluent	Flow rate (ml/min)	Temperature (°C)	Detection (nm)	Selectivity (alpha C60-C70) (kC60-kC70)	column dimensions (diam /length)	sample injected (µl)
DNAP								
38	Dinitroanilinopropyl (DNAP) silica 5 µm, 300 Å	hexane/CH ₂ Cl ₂ 100/0 50/50	1.5	ambient	DAD 330-384	x	x	x
Pirkle								
40	Pirkle phases (not available on the market)	hexane/CH ₂ Cl ₂ 95/5	2	ambient	x	x	x	x
41	Tetrachlorophthalimidopropyl (TCPP) Shandon (Runcorn-UK) PAH-2 (5µm)	hexane/CH ₂ Cl ₂ 67/33 95/5	6	x	UV 310	2.1 (0.93-1.88) 2.75	20*250 20*250	x x
44	1A ionically bonded phenylglycine (Regis chemical Cie, Morton Crove, IL)	hexane	5	ambient	UV 280	2.25 (12.2-23.5)	10*250	2 mg hour
30	DNBPG J.T. BAKER, Phillipburg, NJ, USA	toluene/heptane 50/50	1	x	DAD	1.35 (0.26-0.35)	4.6*250	x
	GCB Shandon scientific, Runcorn, UK	pure toluene pure CHCl ₃	1 1	x	DAD	irreversible adsorption	4.6*100	x
	TAPA home made	toluene/heptane 50/50	1	x	DAD	2 (1.71-3.43)	4.6*100	x

Table V

Ref.	Stationary phase	Eluent	Flow rate (ml/min)	Temperature (°C)	Detection (nm)	Selectivity (alpha C60-C70) (kC60-kC70)	column dimensions (diam /length)	sample injected (µl)
Gamma-cyclodextrines								
48	Chemically bonded cyclodextrines Chiradex gamma MERCK 5 µm	n-hexane	2	30	UV 298	x	4*250	x
		hexane/toluene 70/30	1	ambient	UV 334	x		x
Gel permeation								
53	500 Å ultrastyren WATERS	toluene	5	ambient	UV 600	1.1 (16.4-17.5)	19*300	x
55	PL Gel 500 Å 10 µm	toluene	7	ambient	UV 329	x	20*600	x
54	500 Å ultrastyren WATERS	toluene	1	95	UV 500	1.1 (49.6-53)	4*7.8*300	x

BIBLIOGRAPHY :

1. Kroto H.W.; Heath J.R.; O'Brien S.C.; Curl R.F. & Smalley R.E.; *Nature* 318 (1985) 162.
2. Krätschmer W; Lamb L.D.; Fostiropoulos K. & Huffman D.R., *Nature* 347 (1990) 354.
3. Taylor R.; Hare J.P.; Abdul-Sada A. & Kroto H. *J. Chem. Soc. Chem Commun.* (1990) 1423.
4. Braun T.; *Angewandte Chemie - International Edition in English*, 31(5) (1992) 588-589.
5. Howard J.B.; Lafleur A.L.; Makarowsky Y.; Mitra S.; Pope C.J. & Yadav T. *Carbon* 30 (8) (1992) 1183-1201.
6. Reichardt, C.; *Solvents & solvent effect in organic chemistry*, 2nd ed.; VCH Verlagsgesellschaft mbH : Weinheim (germany), 1990; chapter 7.
7. Sivaraman, N.; Dhamodaran R.; Kaliappan I.; Srinivasan T. G.; Vasuveva Rao P. R. & Mathews C. K. *J. Org. Chem.* 57 (1992) 6077-6079.
8. Ruoff R. S.; Tse D. S.; Malhotra R. & Lorents D. C. *J. Phys. Chem* 97 (1993) 3379-3383.
9. Ruoff R. S.; Malhotra R.; Huestis D. L.; Tse D. S. & Lorents D. C. *Letters to nature* 362 (1993) 140-141.
10. Heiney P.A. & al. *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 2911-2914.
11. Yannoni C.S. & al. *Synthetic metals* (in the press).
12. Dworkin A. & al. *C. R. Acad. Sci. Paris* 313 (1991) 1017-1021.
13. Krätschmer W.; Lamb L.D.; Fostiropoulos K. & Huffman D.R. *Nature* 347 (1990) 354.
14. Taylor R.; Hare J.P.; Abdul-Sada A. & Kroto H. *J. Chem. Soc. Chem Commun.* (1990) 1423.
15. Ajie H.; Alvarez M. Anz S.J.; Beck R.D.; Diedrich F.; Fostiropoulos K.; Krätschmer W.; Rubin Y.; Schriber K.E.; Sensharma D. & Whetten R.L. *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8630.
16. Hawkins J.M.; Meyer A.; Loren S.; Nunlist R. *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 9394.
17. Millon E.; Weber J.V.; Kubler B.; Théobald J. & Muller J.F. *Analisis* 21 (1993) 319-325
18. Shinohara H.; Sato H.; Saito Y.; Izuoka a.; Sugawara T.; Ito H.; Sakurai T. & Matsuo T. *Rapid Commun. in mass spectrom.* 6 (1992) 413-416.
19. Dhamodaran R.; Kaliappam I.; Sivaraman N.; Srinivasan T.G.; Vasudeva Rao P.R. & Mathews C.K. *Indian J. of Chem.* 31 A & B (1992) F32-F35.
20. Jinno K.; Uemura T.; Nagashima H. & Itoh K. *J. of High Resolution Chrom.* 15 (1992) 627-628.
21. Creasy W.R.; Zimmerman J.A. & Ruoff R.S. *J. Phys. Chem.* 97 (5) (1993) 973-979.
22. Smart C.; Eldridge B.; Reuter W.; Zimmerman J.A.; Creasy W.R; Rivera N. & Ruoff R.S. *Chem. Phys. Lett.* 188 (1992) 171.
23. Lamb L.D.; Huffman D.R.; Workman R.K.; Howells S.; Shen T.; Sarid D. & Ziolo R.F. *Science* 255 (1992) 1413-1416.
24. Parker D.H.; Wurz P.; Chatterjee K.; Lykke K.R.; Hund J.E.; Pellin M.J.; Hemminger J.C.; Gruen D.M. & Stock L.M. *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 7499-7503
25. Parker D.H.; Chatterjee K.; Wurz P.; Lykke K.R.; Pellin M.J.; Stock L.M. & Hemminger J.C. *Carbon* 30 (8) (1992) 1167-1182.

26. Bethune D.S.; Meijer G.; Tang W.C.; Rosen H.J.; Golden, W.G.; Seki H.; Brown C.A. & De Vries M.S. *Chem. Phys. Lett.* 179 (1991) 181.
27. Hare J.P.; Kroto H.W. & Taylor R. *Chem. Phys. Lett.* 177 (1991) 394.
28. Bhyrappa P.; Penicaud A.; Kawamoto M. & Reed C.A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 936.
29. Chatterjee K.; Parker D.H.; Wurz P.; Lykke R.; Gruen D.M. & Stock L.M. *J. Org. Chem.* 57 (1992) 3253.
30. Diack M.; Compton R.N. & Guiochon G. *J. of Chrom.* 639 (1993) 129-140.
31. Théobald J.; Personal notes.
32. Jinno K.; Uemura T.; Nagashima H. & Itoh K. *Anal. Chem.* 65 (1993) 2650-2654.
33. Sander L.C. & Wise S.A. *Anal. Chem.* 59 (1987) 2309-2313
34. Sander L.C. & Wise S.A. *LC-GC* 8 (1990) 378-390.
35. Jinno K.; Ibuki T.; Tanaka N.; Okamoto M.; Fetzer J.C.; Biggs W.R.; Griffiths P.R. & Olinger J.M. *J. Chromatogr.* 461 (1989) 209-227.
36. Jinno K.; Saito Y.; Malhan Nee Chopra R.; Pesek J.J.; Fetzer J.C. & Biggs W.R. *J. Chromatogr.* 557 (1991) 459-468.
37. Jinno K.; Yamamoto K.; Kuwamoto T.; Nagashima H.; Ueda T.; Tajima S.; Kimura E.; Itoh K.; Fetzer J.C. & Biggs W.R. *Chromatographia* 34 (1992) 381-385.
38. Cox D.M.; Behal S.; Disko M.; Goren S.M.; Greaney M.; Hsu C.S.; Kollin E.B.; Millar J.; Robbins J.; Robbins W.; Sherwood R.D. & Tindall P. *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2940-2944.
39. (a) Nondek L. & Minarik M. *J. of Chromatogr.* 324 (1985) 261-268.
(b) Nondek L. *J. of Chromatogr.* 373 (1986) 61-80.
40. Welch C.J. & Pirkle W.H. *J. of Chrom.* 609 (1992) 89-101.
41. Herren D.; Thilgen C.; Calzaferrri G. & Diedrich F. *J. of Chrom.* 644 (1993) 188-192.
42. Lochmuller C.H. in D.E. Leyden & W. Collins (Editors) silylated surfaces, Gordon & Breach, NY (1980), p. 231.
43. Pirkle W.H. & Welch C.J. *J. Org. Chem.* 56 (1991) 6973.
44. Hawkins J.M.; Lewis T.A.; Loren S.D.; Meyer A.; Heath J.R.; Shibato Y. & Saykally R.J. *J. Org. Chem.* 55 (1990) 6250.
45. Nondek L. & Kuzilek W. *Chromatographia* 33 (1992) 344.
46. Anderson T.H.; Nilsson K.; Sundahl L.; Westman G. & Wennerström O. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 604.
47. Saenger W.; *Angew. Chem.* 92 (1980) 343.
48. Cabrera K.; Wieland G. & Schäfer M. *J. of Chrom.* 644 (1993) 396-399.
49. Keizer P.N.; Morton J.R.; Preston K.F. & Sugden A.K. *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 7117-7118.
50. Grace, technical notes, 1980.
51. Scrivens W.A.; Bedworth P.V. & Tour J.M. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 7917-7919.
52. Gügel A & Müllen K. *J. of Chrom.* 628 (1993) 23-29.
53. Meyer M.S. & Selegue J.P. *J. Org. Chem.* 57 (1992) 1924-1926.
54. Meyer M.S.; Guarr T.F.; Selegue J.P. & Vance V.K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1993) 63-65.
55. Gügel A.; Becker M. Hammel D.; Mindach L.; Räder J.; Simon T.; Wagner M.; & Müllen K. *Angew. Chem.* 31(5) (1992) 644-645.
56. Gügel A & Müllen K. *Chromatographia* 37(7-8) (1993) 387-391.
57. Shinohara H.; Sato H.; Saito Y.; Takayama M.; Izuoka A. & Sugawara T. *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 8449-8451.

58. Stalling D.L.; Saim S.; Guo C. & Kuo K. U.S. Patent US005281406A 1994.
59. Jinno K.; Nagashima H.; Itoh K.; Saito M. & Buonoshita M. *Fres. J. Anal. Chem.* 344 (1992) 435-441.
60. Yeretzian C.; Wiley J.B.; Holczer K.; Su T.; Nguyen S.; Kaner R.B. & Whetten R.L. *J. Phys. Chem* 97 (1993) 10097-10101.
61. Coustel N.; Bernier P.; Aznar R.; Zahab A.; Lambert J.M., & Lyard P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 1402-1403.
62. Rotello V.M.; Howard J.B.; Yadav T.; Conn M.M.; Viani E.; Giovane L.M. & Lafleur A.L. *Tetrahedron Lett.* 34(10) (1993) 1561-1562.
63. Jinno K.; Uemura T.; Nagashima H. & Itho K. *Chromatographia* 35(1-2) (1993) 38-44.
64. Howard J.B.; Mc Kinnon J.T.; Makarovski Y.; Lafleur A.L. & Johnson M.E. *Nature* 352 (1991) 139-141.
65. Diack M.; Hettich R.L.; Compton R.N. & Guiochon G. *Anal. Chem.* 64 (1992) 2143-2148.
66. Li Y.L.; Zhang N.; Yang D.L.; Yao Y.X.; Wang X.H.; Hao Z.; Zhang Q.F.; Kong F.A. & Zhu D.B. *Chinese Science Bull.* 38 (1992) 175-176.
67. Kibbey C.E.; Savina M.R.; Parseghian B.K.; Francis A.H. & Meyerhoff M.E. *Anal. Chem.* 65 (1993) 3717-3719.
68. Kikushi K.; Nakahara N.; Honda M.; Suzuki S.; Saito K.; Shiromaru H.; Yamauchi K.; Ikemoto I.; Kuramochi T.; Hino S. & Achiba Y. *Chem. Lett.* (1991) 1607-1610.
69. Anacleto J.F. & Quilliam M.A. *Anal. Chem.* 65(17) (1993) 2236-2242.

Annexe F :

Analyse par HPLC et par microsonde LAMMA (ions négatifs) des fractions collectées lors de la séparation semi-préparative de l'extrait de suies de combustion du benzène.

