VVATERS

ACQUITY UPC² システムによる シクロメタル化イリジウム (III) 錯体の異性体分離

Rui Chen and John P. McCauley Waters Corporation, Milford, MA, USA

アプリケーションの利点

- ホモレプティックなイリジウム錯体の幾何 (配位)異性体を迅速に分離。材料精製の リアルタイム・モニタリングが可能。
- ヘテロレプティックなイリジウム錯体の幾何 異性体および光学異性体を同時に分離。他の 方法では複数回の分析を要する正確な純度 評価が1回の分析で可能。
- UPC^{2™} からセミ分取 SFCへのメソッド移管 が容易。目的の異性体のみを穏和な条件下 で容易に回収することによって、高純度の OLED デバイス用材料を得ることが可能。
- マイクロウェーブ法による選択的合成法に おける異性体純度の確認に有効な分析法。

ウォーターズのソリューション

ACQUITY UPC^{2™} システム Investigator SFC システム Empower® 3 ソフトウェア ChromScope[™] ソフトウェア ACQUITY UPC² BEH と BEH 2-EP カラム

キーワード

イリジウム錯体、OLED、幾何異性体、 facial体、meridional体、エナンチオマー、 convergence chromatography、UPC²

はじめに

有機発光ディスプレイ(OLED)関連の各種アプリケーションにおけるシクロメ タル化イリジウム(III) 錯体の合成および特性解析が強い関心を集めています。 これらの錯体は発光量子収率が高く、簡単な合成法で配位子を体系的に変えて いくことにより発光色を容易に調整できるためです。この有機金属錯体は、中心 のイリジウム原子を取り巻く配位子の種類によってホモレプティック錯体、ヘテロ レプティック錯体のいずれかに分類されます。ホモレプティック錯体、ヘテロレ プティック錯体のどちらにも、*meridional (mer)*体、*facial (fac)*体と称される 幾何異性体が存在します。幾何異性体は、光物理的性質および立体化学的性質 が互いに異なっており、¹⁻³ この違いが OLED デバイスの性能や寿命の安定性に影 響を及ぼす場合があります。ヘテロレプティック錯体には、さらに光学異性体 も存在します。片方のエナンチオマーをより多く含む (エナンチオ富化)錯体は 円偏光を発するため、三次元電子ディスプレイに利用することができます。⁴

複数の異性関係が存在する以上、まず異性体の分離という特別な問題を解決し なければ材料としての純度を評価することはできず、発光デバイスが発光色調 不良に至るメカニズムを理解することもできません。この種の材料の精製法の うち、現在主流となっているのが昇華蒸留法であることが、問題をさらに複雑 にしています^{5.6}。*In situ*では昇華の際に熱異性化が起こる可能性があります。精 製プロセスで得られるのは往々にしてデバイスの製造に必要な単一の異性体で はなく、複数の異性体を含む混合物であり、このことが歩留りの低下に繋がっ たり、個々の材料の正しい性能評価が困難な課題になっています。異性化の少 ない穏和な条件で実施できる精製法には大きな価値があるといえるでしょう。

シクロメタル化イリジウム錯体の多くは極性溶媒への溶解性が低いため、これ らの錯体をクロマトグラフィーによって分析する場合は順相液体クロマトグ ラフィー(NPLC)を用いる場合があります。このNPLCの代替となる分析法と して、超臨界流体クロマトグラフィー(SFC)、より最近ではUltraPerformance Convergence™ Chromatography (UPC²)と呼ばれる手法があります。これらの分 析法は分離能の向上と分析時間の短縮、そして有機溶媒の消費量が抑えられて いる点を特長としています。本アプリケーションでは、図1に示したトリス(2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジン)イリジウム(III)(Ir(Fppy)₃) およびイリジウ ム(III)ビス((4,6-ジフルオロフェニル)-ピリジナト-N,C2')ピコリネート(Flrpic) の異性体分離をWaters[®] ACQUITY UPC²システムを用いて行います。また、Flrpic の精製にSFCが応用可能であることをWaters Investigator SFCシステムを用いて 実証します。

実験方法

装置:分析スケールの実験では、すべて ACQUITY UPC²システムとその制御・解析・デー 夕管理ソフトであるEmpower 3により実施し ました。分取スケールの実験は、Investigator SFCシステムとその制御ソフトウェアである ChromScopeにより行いました。

カラム:ACQUITY UPC² BEH および BEH 2-EP (2-エチルピリジン) 3.0×100 mm, 1.7 µmのほか CHIRALPAK AS-H 4.6×150 mm, 5 µmカラム (ダイセル社製)を用いました。

サンプル調製

試薬は Sigma Aldrich 社および 1-Material 社製の 錯体を使用し、異性体を生じさせるため、サン プルを温度制御可能なオーブンで加熱処理し、 異性化反応を誘起させました。室温まで冷却 した後、各サンプルをクロロホルムに溶解させ、 得られた溶液をその後の分析に使用しました。



図1 Ir(Fppy)₃およびFlrpicの化学構造式。

結果および考察

Ir(Fppy)₃の非加熱サンプルおよび加熱サンプルのUPC²/UVクロマトグラムを図 2に示します。ピーク1とピーク2はマススペクトルこそ同じ(図示せず)です が、UVスペクトルは明らかに異なっており(挿入図)、これらのピークが*fac*体 とmer体に対応している可能性が極めて高いことが推定されます。「Desfluoro」 と書かれたピークはIr(Fppy)₃からF原子1個が失われたことによるものです。 2枚のクロマトグラムの最大の違いはピーク1とピーク2との比です。加熱により ピーク1対ピーク2の比(1/2)が増大しています。これはおそらく熱異性化の 過程に起因する現象であり、安定性に劣るmer体(ピーク2)がより安定な*fac*体 (ピーク1)に異性化されたと考えられます。ACQUITY UPC²システムを用いる ことでIr(Fppy)₃の幾何異性体を容易に分離しうることを図2は明確に示してい ます。



図2 Ir(Fppy)₃のUPC²/UV クロマトグラム。ACQUITYUPC² 2-EP 3.0× 100 mm, 1.7 µmカ ラムを用いて測定。(A) 280 °C で24時間加熱したサンブル、 (B) 加熱せず25 °C に置い たサンブル。流速1.5mL/分、 出口圧力2175 psi、共溶媒イ ソプロパノール30% °C のア イソクラティック溶出、温度 40 °C。ピーク番号の後の数 値はピーク面積に基づく各 ピーク割合を表しています。

固定相としてアキラルカラムを用いた場合とキラルカラムを用いた場合のFlrpicのUPC²/UVクロマトグラムを 図3に示します。キラルカラムでは図3Bに示したとおり、Flrpicが2本のピークに分かれました。図3Bの2本 のピークは*m/z*値が同一(図内にはありません)、UVスペクトルも同一(挿入図)であるため、これらのピー クは1対のエナンチオマーに由来している可能性が極めて高いといえます。ホモレプティックなlr(Fppy)₃とは 異なり、ヘテロレプティックなFlrpicは2種類の異なる配位子を有しています。この分子の非対称性のため、 Flrpicには光学異性体も存在します。三次元ディスプレイ等の実用のためのアプリケーションでは、高い発光 非対称性が求められますが、UPC²を用いることでキラルな発光物質のエナンチオマー比、化学構造と発光 非対称性とを関連づける上で非常に重要なこの指標を容易に測定することが可能になります。



図3 Flrpic標品のUPC²/ UVクロマトグラム。(A) ACQUITY UPC² BEH 3.0 × 100 mm, 1.7µmカラムを用いて 測定。流速1.5 mL/分、出口 圧力1740 psi、イソプロパノ ール35%でのアイソクラティ ック溶出、温度40℃。(B) CHIRAL PAK AS-H 4.6 × 150 mm, 5µmカラム2本を用いて 測定。流速3mL/分、出口圧力 2175 psi、イソプロパノール 23%でのアイソクラティック 溶出、温度50℃。 Flrpicの非加熱サンプルおよび加熱サンプルをACQUITY UPC² BEHカラムで分離した場合のUPC²/UVクロマ トグラムを図4に示します。図4Bに示したとおり、加熱サンプルには1本の新たなピークが認められました。 そして、2本のピークのマススペクトルは一致しました(図内にはありません)。UVスペクトル(図5)をより 詳細に吟味したところ、同じUVスペクトルを示していた図3Bのエナンチオマーとは異なり、図4Bのピーク は互いに別々のUVスペクトルを示しました。図4Bの2.18分のピークは極大吸収波長(\max)が245 nm、こ れに対してメインピークは\maxが251 nmとなっています。これらの結果から、加熱サンプルは熱異性化をし、 昇華蒸留の際に検出される不純物ピークと同様の新たな幾何異性体を生じたものと考えられます。^{5.6}トータ ル分析時間が5分以内であることから、UPC²は昇華後の材料純度評価に最適な分析法であり、デバイス製 造前の品質管理(QC)の一手法として極めて有効であるだけでなく、プロセス管理、反応モニタリングなど にも有用な手法です。



図4 (A) 非加熱のFlrpic、 (B) 加熱したFlrpicの UPC²/UV クロマトグラム。ACQUITY UPC² BEH 3.0 × 100 mm, 1.7 µmカ ラムを用いてアイソクラティッ ク条件(共溶媒35%)で測定。 流速1.5 mL/分、出口圧力2175 psi、共溶媒イソプロパノール 35%でのアイソクラティック溶 出、温度40℃。



図5 Flrpic 幾何異性体一対の UVスペクトル。

4

理論上は個々の幾何異性体には一対のエナンチオマーが存在します。このことから、図4Bに示したサンプルで加熱したFlrpicの異性体4種類を同時に分離することを試みました。得られたUVクロマトグラムを図6に示します。E1とE1'、E2とE2'が二対のエナンチオマー、E1とE2、E1'とE2'が二対の幾何異性体になります。



図6 (A) 非加熱の Flrpic、(B) 加熱した Flrpic のUPC²/UV クロマトグラム。CHIRALPAK AS-H 4.6 × 150 mm, 5 µmカラム2本を用いて 測定。流速3 mL/分、出口圧力2175 psi、イソプロパノール23%でのアイソクラティック溶出、温度50℃。

図6に示した異性体分離には、単なる分析というものを超えた意味があります。図2、4、6、そして他の文献^{5,6}にも示されているとおり、発光デバイス用シクロメタル化イリジウム錯体の精製法である昇華蒸留法は、 *in situ*では熱異性化を引き起こします。純物質ではなく各種異性体の混合物がデバイスに用いられることに なり、往々にして性能の低下や寿命の短縮化、発光色調不良への問題へと至ります。この種の材料の昇華 蒸留法の代替精製法として SFC が有用である可能性を図6の分離は示しています。 セミ分取SFCにて測定した加熱FlrpicのSFC/UVクロマトグラムを図7に示します。4種類の異性体すべての ピークが完全に分離されています。共溶媒としてイソプロパノールを使い、50℃での分析により異性体形成 の可能性を抑えた穏和な条件で個々の異性体を純物質として回収することが可能です。なお、図6Bと図7 はどちらも同一条件のクロマトグラフィーで得られたものですが、分離能は図7よりも図6Bの方が遥かに 優れています。分離能の向上は主に、UPC²のシステムボリュームが最小限であるためピークの拡散が抑えら れたことによるものです。



図7 加熱した Flrpic の SFC/UV クロマトグラム。CHIRALPAK AS-H 4.6 × 150 mm, 5 μ mカラム2本を用いてWaters Investigator SFC システムで測定。流速3 mL/分、出口圧力2175 psi、イソプロパノール23%でのアイソクラティック溶出、温度50℃。網掛けの部分は 回収したフラクションを示しています。

結論

本アプリケーションでは、ホモレプティックなイリジウム錯体である lr(Fppy)₃、そしてヘテロレプティックな錯体であるFlrpicの異性体 分離をUPC²により行いました。lr(Fppy)₃に関しては幾何異性体で ある*fac*体と*mer*体とが容易に分離でき、分析時間は5分以内でし た。Flrpicに関しては4種類の異性体、すなわち幾何異性体と光 学異性体の両方を1回の分析で同時に分離することができました。 本アプリケーションに述べた方法は、OLEDデバイスおよび関連材 料の合成や加工、製造における主な分析課題の一つである純度 評価でこれまで用いられてきた分析法を強化するものです。また、 これらの方法の基盤である超臨界流体技術は、UPC²からセミ分 取的な SFC 装置へのメソッド移行による目的材料の精製を可能と するものです。

参考文献

- Kappaun S, Slugovc C, List EJW. Phosphorescent organic light-emitting devices: Working principle and iridium based emitter materials. *Int J Mol Sci.* 2008; 9: 1527-47.
- Tamayo B, Alleyne BD, Djurovich PI, Lamansky S, Tsyba I, Ho NN, Bau R, Thompson ME. Synthesis and characterization of facial and meridional tris-cyclometalated iridium(III) complexes. J Am Chem Soc. 2003; 125(24): 7377-87.
- McDonald AR, Lutz M, von Chrzanowski LS, van Klink GPM, Spek AL, van Koten G. Probing the *mer-* to *fac-*isomerization of tris-cyclometallated homo- and heteroleptic (C,N)3 iridium(III) complexes. *Inorg Chem.* 2008; 47: 6681-91.
- Coughlin FJ, Westrol MS, Oyler KD, Byrne N, Kraml C, Zysman-Colman E, Lowry MS, Bernhard S. Synthesis, separation, and circularly polarized luminescence studies of enantiomers of iridium (III) luminop. *Inorg Chem.* 2008; 47: 2039-48.
- Baranoff E, Saurez S, Bugnon P, Barola C, Buscaino R, Scopeletti R, Zuperoll L, Graetzel M, Nazeeruddin MK. Sublimation not an innocent technique: A case of bis-cyclometalated iridium emitter for OLED. *Inorg Chem.* 2008; 47: 6575-77.
- Baranoff E, Bolink HJ, De Angelis F, Fantacci S, Di Censo D, Djellab K, Gratzel M, Nazeeruddin MK. An inconvenient influence of iridium (III) isomer on OLED efficiency. *Dalton Trans.* 2010; 39: 8914–18.
- Sivasubramaniam V, Brodkord F, Haning S, Loebl HP, van Elsbergen V, Boerner H, Scherf U, Kreyenschmidt M. Investigation of FIrpic in PhOLEDs via LC/MS technique. Cent Eur J Chem. 2009; 7(4): 836–845.

aters

THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

 日本ウォーターズ株式会社
 www.waters.com

 東京本社 〒140-0001
 東京都品川区北品川1-3-12第5小池ビル TEL 03-3471-7191
 FAX 03-3471-7118

 大阪支社 〒532-0011
 大阪市淀川区西中島-5-14-10 サムティ新大阪フロントビル11F
 TEL 06-6304-8888
 FAX 06-6300-1734

 ショールーム
 東京 大阪
 テクニカルセンター
 東京 大阪
 大阪
 Alage

Watersおよび EmpowerはWaters Corporationの登録商標です。 UPC²、ACQUITY UPC²、ChromScope、UltraPerformance Convergence および The Science of What's Possible はWaters Corporation の商標です。 その他すべての登録商標はそれぞれの所有者に帰属します。