VVQTECS

## 使用ACQUITY UPC<sup>2</sup>系统对环金属铱(III)配合物进行同分异构分离

Rui Chen 和John P. McCauley

沃特世公司(美国马萨诸塞州米尔福德)

### 应用效益

- 快速分离均配铱络合物中的同分异构
   体,实现对物质纯化的实时监控。
- 在一次色谱运行操作中同时分离均配 铱络合物中的同分异构体和光学异构 体,实现对纯度的准确评估,而这在 其他系统中需要多次色谱分离操作来 完成。
- ■可简单地从UPC<sup>2™</sup>转换至半制备型超 临界流体色谱(SFC),纯化目标异构 体,并可以在缓和的条件下轻松地 回收收集的组分,减少同分异构体 的生成,从而获得有机发光二极体 (OLED)设备制造所需的高纯材料。

#### 沃特世解决方案

ACQUITY UPC<sup>2™</sup>系统

Investigator SFC系统

Empower<sup>™</sup> 3软件

ChromScope<sup>™</sup>软件

ACQUITY UPC<sup>2</sup> BEH和BEH 2-EP色谱柱

#### 关键词

铱配合物,OLED,同分异构体,面式, 经式,对映体,合相色谱,UPC<sup>2</sup>

#### 引言

有机发光二极体(OLED)应用中环金属铱(Ⅲ)配合物的合成与表征引起了人们的浓厚兴趣,因为这些配合物具有很高的发光量子产率,并且能够通过简单的合成方法对配体进行系统修饰,从而对颜色进行调整。根据包围在中心铱原子的配体的类型,这些有机金属配合物可能分为均配物和杂配物。均配物和杂配物均可能存在同分异构体,这些异构体被称为经式异构体(meridional, mer)和面式(facial, fac)异构体。同分异构体具有不同的光物理和化学特性<sup>1-3</sup>,这些特性可影响OLED设备的性能和寿命以及稳定性。此外,杂配物具有光学异构性。富含对映体的配合物发出圆形的偏振光,可用于三维电子显示<sup>4</sup>。

多种异构形式为这些材料纯度评估以及理解发光设备故障机理所需 的异构体的分离提出了特殊的挑战。这种挑战因为目前流行的针对 这些材料的纯化方法(即升华)而变得更加复杂<sup>5-6</sup>。升华过程中,可 能会发生分子内的热力学异构化。纯化过程通常生成异构混合物, 而不是用于设备生产的预期单一异构体,导致性能降低。显然,开 发出在温和条件下的纯化技术对减少异构化具有重大意义。

由于大部分环金属铱配合物溶解性低,目前环金属铱配合物的色 谱分析方法一般采用正相液相色谱法(NPLC)。超临界流体色谱 (SFC)以及更先进的超高效合相色谱(UPC<sup>2</sup>)提供了引人关注的 正相色谱替代方法,从而可提高分辨率、缩短分析时间,降低有机 溶剂的消耗量。在本应用纪要中,我们对三 [2(2,4-二氟苯基) 吡啶]铱(III)(Ir(Fppy)<sub>3</sub>)和双(4,6-二氟苯基)吡啶C2,N]甲酰合 铱(III)(Flrpic)的结构采用沃特世(Waters<sup>®</sup>)ACQUITY UPC<sup>2</sup>进行了 分离,如图1所示。将SFC用于纯化Flrpic的可行性也说明了使用Waters Investigator SFC系统的可行性。

## [应用纪要]

#### 实验

**仪器:**所有分析实验均在由Empower 3软 件控制的ACQUITY UPC<sup>2</sup>上进行。制备实验 在由ChromScope软件控制的Investigator SFC 系统上进行。

**色谱柱:** 沃特世公司的ACQUITY UPC<sup>2</sup> BEH 和2-Ethyl Pyridine 3.0 x 100 mm, 1.7µm色谱 柱。CHIRALPAK AS-H 4.6 x 150 mm, 5 μm, 购自Chiral Technologies公司(宾夕法尼亚 州西切斯特)。

#### 样品描述

样品购自Sigma Aldrich和1-Material公司。为 了形成异构体,将样品置于控温箱内进 行热应激,引发异构化反应。冷却至室 温后,将样品溶于氯仿中,用于随后的 分析操作。



图1 (Fppy)<sub>3</sub>和Flrpic的化学结构。

#### 结果与讨论

图2是未经处理以及经过热应激的lr (Fppy)<sub>3</sub>的UPC<sup>2</sup>/UV色谱图。色 谱峰1与色谱峰2的质谱(未显示)相同,但紫外光谱(插图) 明显不同,说明它们最有可能是面式异构体和经式异构体。标有 "des uoro"的峰出现的原因是lr (Fppy)<sub>3</sub>中的一个F原子丢失。但是, 两张图谱的主要差异在于峰1与峰2之间的相对比例。加热时,1/2 的峰比将会增大。其可能是由热异构化过程引起的,在异构化过程 中,稳定性较差的经式异构体(峰2)转化成稳定性较高的面式异构 体(峰1)。图2清楚地表明, lr (Fppy)<sub>3</sub>的同分异构体可轻易地通过 使用ACQUITY UPC<sup>2</sup>进行分离。



图2 使用ACQUITY UPC<sup>2</sup> 2-EP3x100mm, 1.7µm色谱 柱得到的Ir (Fppy)<sub>3</sub> UPC<sup>2</sup>/ UV色谱图。(A) 在280°C 下处理24小时的样品; (B) 在25°C下未经处理 的样品。流速为1.5mL/ min; 背压为2175 psi; 30%异丙醇辅助溶液等度 洗脱; 温度为40°C。峰 标记后面的数据表示以 峰面积表示的每个峰的 相对百分比。

图3是使用非手性固定相和手性固定相得到的Flrpic UPC<sup>2</sup>/UV色谱图。在手性柱中,Flrpic裂分为两个峰,如图3B所示。图3B 中的两个峰具有相同的质荷比(未示出)和紫外光谱(插图),说明这两个峰最有可能来源于同一对对映体。与均配物 lr (Fppy)<sub>3</sub>不同的是,杂配物Flrpic由两种不同的配体构成。这种分子对称性反过来产生了光学异构。在实际应用中,例如 三维显示,具有高度的发光不对称性是很有利的。因此,UPC<sup>2</sup>提供了一种简单的测定手性荧光化合物对映比的方法,这 对于使化学结构与发光对称性相互关联是很重要的。



图3 标准级Flrpic的UPC<sup>2</sup>/ UV色谱图。(A)使用一 根ACQUITY UPC<sup>2</sup> BEH 3x100 mm, 1.7µm色谱柱; 流 速为1.5mL/min,背压为 1740psi, 35%异丙醇等 度洗脱,温度为40<sup>°</sup>C。
(B)使用两根CHIRALPAK AS-H 4.6x150mm色谱柱 (每根均为5µm)。流速 为3mL/min,背压为2175 psi, 23%异丙醇共溶液等 度洗脱;温度为50<sup>°</sup>C。

## [应用纪要]

图4是在ACQUITY UPC<sup>2</sup> BEH色谱柱上得到的未经处理和经热应激的Flrpic UPC<sup>2</sup>/UV色谱图。对于经热应激的样品,会观察到一 个多出的峰,如图4B所示。两个峰的质谱完全相同(结果未示出)。对紫外光谱更仔细地观察发现(如图5所示),图 4B中的各个峰的紫外光谱并不相同。与图3B中所示的对映体不同,这些对映体的紫外光谱是相同的。图4B中的小峰的最 大吸收波长λmax为245 nm,而主峰的最大吸收波长λmax为251nm。这些结果说明,经热应激的样品已经发生了异构化,生 成了另一种同分异构体,这类似于升华过程中所观察到的一样<sup>5,6</sup>。因为总分析时间短于5分钟,UPC<sup>2</sup>能够实现在升华后对 材料纯度的快速测定,并可作为设备制造之前的质量控制方法。



图4 在ACQUITY UPC<sup>2</sup> BEH 3x100mm, 1.7µm色谱柱 上、等度洗脱(35%辅 助溶剂)条件下得到的: (A)未经处理的Flrpic和 (B) 经热应激的Flrpic和 (B) 经热应激的Flrpic的 UPC<sup>2</sup>/UV色谱图。流速为 1.5 mL/min;背压为2175 psi; 35%异丙醇辅助溶 液等度洗脱;温度为 40°C。



图5 一对Flrpic同分异构 体的紫外光谱。

理论上讲,每个同分异构体均包含一对对映体。因此,我们尝试同时分离经热应激的Flrpic的四个异构体,如图4B所示。 得到的紫外光谱图如图6所示。E1/E1'和E2/E2'是两对对映体,而E1/E2和E1'/E2'是两对同分异构体。



图6 使用两根CHIRALPAK AS-H4.6x150mm色谱柱 (每根均为5µm)得到 的:(A)未经处理的Flrpic 和(B)经热应激的Flrpic 的UPC<sup>2</sup>/UV色谱图。流速 为3mL/min,背压为2175 psi,23%异丙醇共溶液等 度洗脱;温度为50℃。

图6中的异构体分离结果超过了简单分析的结果。作为发光设备中所用的环金属铱配合物的主要纯化方法,升华会引起 不利的分子内热异构化,如图2、4、6及其他图所示<sup>5-6</sup>。因此,用在设备中的是异构体混合物而不是纯物质,通常导致性 能下降,寿命缩短。图6所示分离说明了超临界色谱有望替代升华成为这些材料的纯化方法。



SFC系统上使用CHIRALPAK AS-H4.6x150mm色谱柱 (每根均为0.5µm)得到 的经热应激的Flrpic的SFC/ UV色谱图。流速为3mL/ min,背压为2175psi, 23%异丙醇辅助溶液等度 洗脱;温度为50°C。阴 影区域表示收集的组分。

图7 在沃特世Investigator

图7是使用半制备超临界色谱得到的经热应激的Flrpic的SFC/UV色谱图。可以得到所有四种异构体的基线分离度。在50℃ 下,使用异丙醇作为共溶液,纯异构体可在温和的条件下进行回收,从而降低了异构体形成的可能性。应当指出的是, 虽然图6B和图7都是在相同的色谱条件下获得的,但是图6B中的分离度远高于图7中的分离度。分离度的提高很大程度是 由于UPC<sup>2</sup>系统体积最小化,因而引起峰分散度降低。

## [应用纪要]

#### 结论

在本应用中,我们论述了使用超高效合相色谱对铱均 配物lr (Fppu)。和铱杂配物Flrpic异构体进行的分离。对于 lr (Fppy)3, 面式和经式同分异构体可以轻易地在5分钟以 内得以分离。对于Flrpic,四种异构体,无论是同分异构 还是光学异构,均要在一次分离操作中实现同时分离。 本文提出的分离方法可提升用于纯化评估的传统分析技 术的水平。而纯化评估是合成、工艺和OLED设备和相关材 料生产的一个分析难题之一。此外,其中的超临界流体 技术也能够把UPC<sup>2</sup>方法转换到半制备型超临界色谱仪器 的制备方法,从而对目标物质进行分离。

#### 参考文献

- 1. 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.
- 2. Tamayo B, Alleyne BD, Djurovich PI, Lamansky S, Tsyba I, Ho NN, Bau R, Thompson ME. Synthesis and characterization of facial and meridional tris-cuclometalated iridium(III) complexes. J Am Chem Soc. 2003; 125(24): 7377-87.
- 3. McDonald AR, Lutz M, von Chrzanowski LS, van Klink GPM, Spek AL, van Koten G. Probing the mer- to fac-isomerization of triscyclometallated homo- and heteroleptic (C,N)3 iridium(III) complexes. Inorg Chem. 2008; 47: 6681-91.
- 4. 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.
- 5. 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.
- 6. Baranoff E, Bolink HJ, De Angelis F, Fantacci S, Di Censo D, Djellab K, Gratzel M, Nazeeruddin MK. An inconvenient in uence of iridium (III) isomer on OLED ef ciency. Dalton Trans. 2010; 39: 8914-18.
- 7. Sivasubramaniam V, Brodkord F, Haning S, Loebl HP, van Elsbergen V, Boerner H, Scherf U, Kreyenschmidt M. Investigation of Flrpic in PhOLEDs via LC/MS technique. Cent Eur J Chem. 2009; 7(4): 836-845.

# THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™





Waters 是沃特世公司的注册商标。UPC<sup>2</sup>、ACOUITY UPC<sup>2</sup>, Empower, ChromScope, UltraPerformance Convergence 和 The Science of What's Possible 是沃特世公 司的商标。其他所有商标均归各自的拥有者所有。

©2012年沃特世公司。印制于中国 2012年11月 720004503ZH AG-PDF

#### 沃特斯中国有限公司 沃特世科技(上海)有限公司

北京: 010-5209 3866 上海: 021-6156 2666 广州: 020 - 2829 6555 成都: 028-6554 5999 香港: 852 - 2964 1800

免费售后服务热线: 800 (400) 820 2676 www.waters.com