

有機EL材料の新しい分析条件の確立
～条件検討ワークフロー紹介～

中嶋 康介

ユーザーベネフィット

- ◆ メソッドスカウティングにより、新規化合物の分析条件を容易に構築することができます。
- ◆ 構築した分析条件は移動相に水を使用しないため、化合物が加水分解する可能性を低減します。
- ◆ 移動相として二酸化炭素を使用するため、多くの場合、HPLCに比べて溶媒消費量を削減できます。

■はじめに

有機EL材料は、有機ELディスプレイなどに使用される発光性の化合物群であり、その多くが多環芳香族に分類されます。高性能なディスプレイの開発には高品質な有機EL材料が必要とされており、構造解析や不純物の同定など、有機EL材料の効率的な分析手法の開発が望まれています。

本稿では、Nexera UCのメソッドスカウティングシステムを利用し、超臨界流体クロマトグラフィーによる有機EL材料の分析条件を作成した例をご紹介します。

■有機EL材料について

有機エレクトロルミネッセンス（有機EL）は発光を伴う物理現象で、この現象を用いた有機ELディスプレイは、近年スマートフォンやテレビ、PCモニターなどに広く利用されています。有機ELディスプレイでは素子に発光性を持つ有機EL材料が用いられており、安定性が高く発光効率の良い有機EL材料を使用することが高性能な有機ELディスプレイの開発に不可欠です。

有機EL材料には多くの場合、多環芳香族化合物が用いられますが、これらは水への溶解性が低く、有機溶媒を多量に用いたHPLC条件で分析されます。表1と図1に有機EL材料として知られる3種の化合物の分析例を示します。

表1 分析条件 (HPLC)

Column	: Shim-pack™ VP-ODS*1 (250 mm×4.6 mm I.D., 5 μm)
Mobile phases	: A: acetonitrile/water=9: 1 B: tetrahydrofuran
Flow rate	: 3 mL/min
Time program	: B conc. 5 % (0 min)→ 30 % (10 min)
Column temp.	: 40 °C
Injection vol.	: 10 μL
Vial	: SHIMADZU LabTotal™ for LC 1.5 mL, Glass*2
Detection	: PDA 350 nm

*1 P/N : 228-34937-92
*2 P/N : 227-34001-01

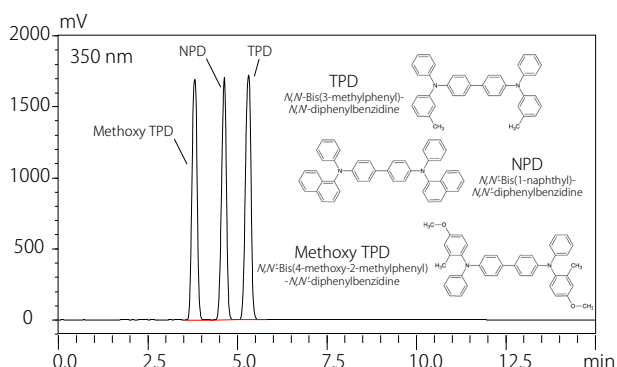


図1 有機EL材料の分析例
(分析対象：TPD、NPD、Methoxy TPD)

■SFCによる有機EL材料分析の利点

超臨界流体クロマトグラフィー（Supercritical Fluid Chromatography, SFC）は移動相として超臨界流体を使用するクロマトグラフィーの総称で、特に二酸化炭素を使用する手法が広く知られています。二酸化炭素は一般的な有機溶媒と比較し安価であるため、溶媒コストを抑えることができます。また二酸化炭素は化学的に不活性なため、分析中の試料分解の可能性を低減します。本稿では先述した3種の有機EL材料のSFCにおける分析条件を作成し、HPLCによる分析例との比較を実施しました。

■メソッドスカウティングについて

メソッドスカウティングソフトウェア“Method Scouting Solution”は、簡便な操作画面から複数の分析条件を一括で作成することができ、新規分析条件の構築を支援します（図2）。本稿では6種類のカラムと、異なる4種の有機溶媒（モディファイア）を用いて、合計24種類の条件を検討しました（表2）。得られた分析クロマトグラムを図3に示します。

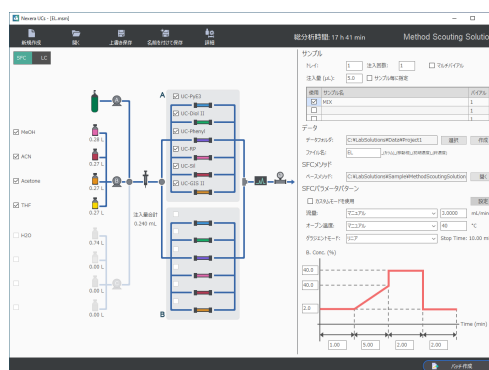


図2 分析条件作成を支援するMethod Scouting Solution (SFC-LCの切り替えにも対応)

表2 分析条件 (SFC)

Column	: Shim-pack UC-PyE*3, Diol II*4, Phenyl*5, RP*6, Sil*7, GIS II*8 (250 mm×4.6 mm I.D., 5 μm)
Mobile phases	: A: CO ₂ B: methanol or acetonitrile or acetone or tetrahydrofuran
Flow rate	: 3 mL/min
Time program	: B conc. 2 % (0 min-1 min)→ 40 % (6 min-8 min) → 2 % (8.01 min-10 min)
Column temp.	: 40 °C
Injection vol.	: 5 μL in tetrahydrofuran (containing 250 mg/L for each compound)
Vial	: SHIMADZU LabTotal™ for LC 1.5 mL, Glass*2
BPR Parameter	: 10 MPa
Detection	: PDA 350 nm

*3 P/N : 227-32604-02、 *4 P/N : 227-32606-02、
*5 P/N : 227-30427-02、 *6 P/N : 227-30403-02、
*7 P/N : 227-30415-02、 *8 P/N : 227-30407-02

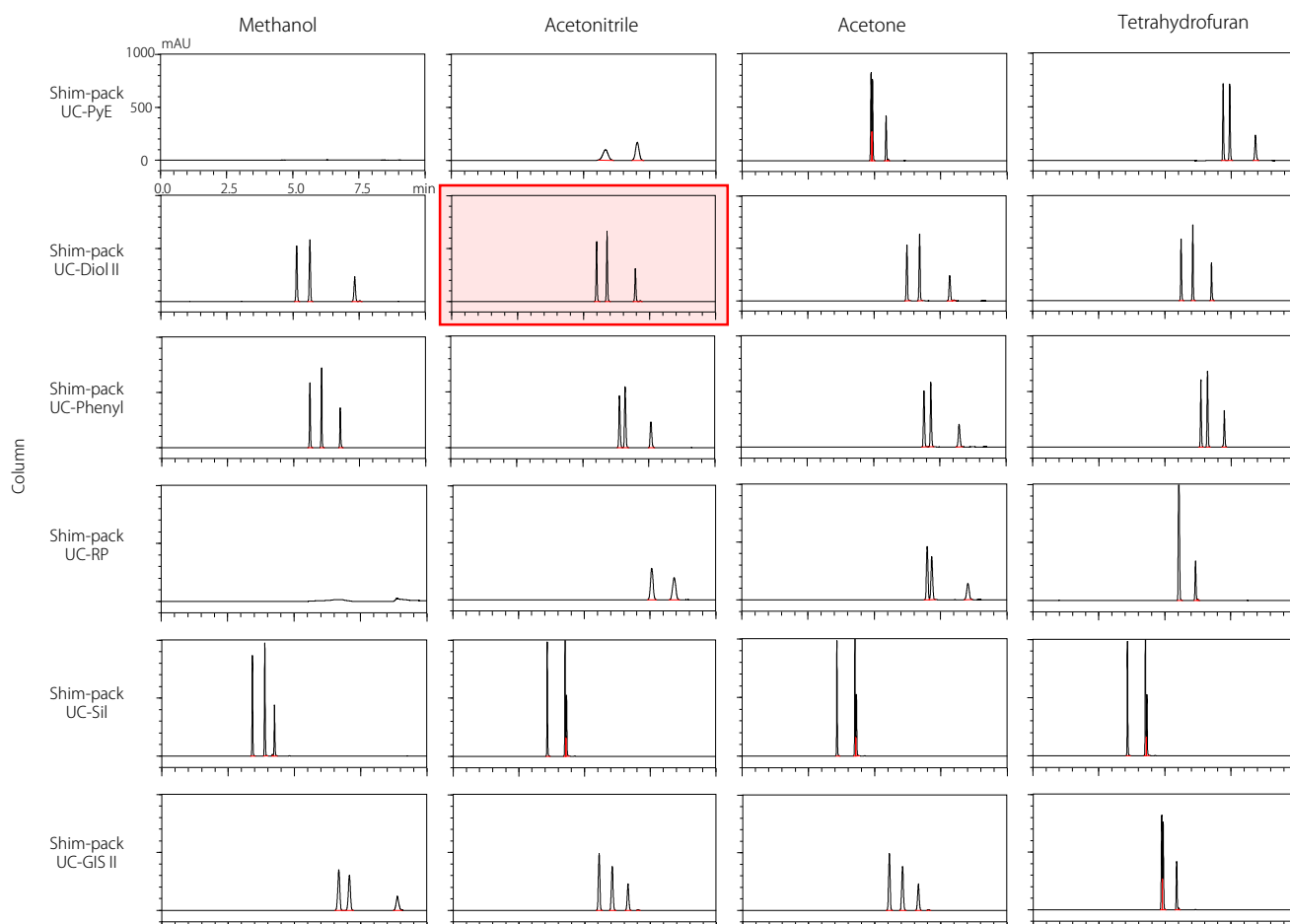


図3 メソッドスカウティングにより得られた分析クロマトグラム (SFC)

■得られた条件を用いた分析結果

24種類の分析条件の検討結果から、カラムとしてShim-pack Diol IIを、モディファイアとしてアセトニトリルを用いた条件を選択しました。この条件で3種の有機EL材料について1 mg/Lから250 mg/Lの範囲で検量線を作成しました。得られたクロマトグラムを図4に示します。検量線の寄与率と、50 mg/Lの標準溶液を繰り返し分析した際の再現性、検出限界の計算値を表3に示します。

溶媒消費量の比較を図5に示します。SFCはHPLCと比較して溶媒の消費量は約1/9となりました。この結果から、得られた分析条件は溶媒消費を削減しつつ、良好な定量精度を示すことが分かりました。またSFCによる分析では移動相として水を使用しないため、加水分解など水による影響を低減することが期待されます。

表3 各成分の繰り返し再現性、検量線の寄与率、検出限界

	TPD	Methoxy TPD	NPD
%RSD (peak area, n=6 (50 mg/L))	0.65	0.66	0.63
R ² (1, 2, 5, 10, 25, 50, 250 mg/L)	0.9999	0.9999	0.9999
LOD (calculated values (mg/L))	0.13	0.16	0.28

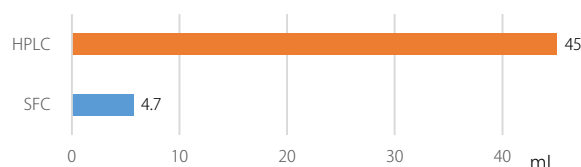


図5 溶媒消費量の比較

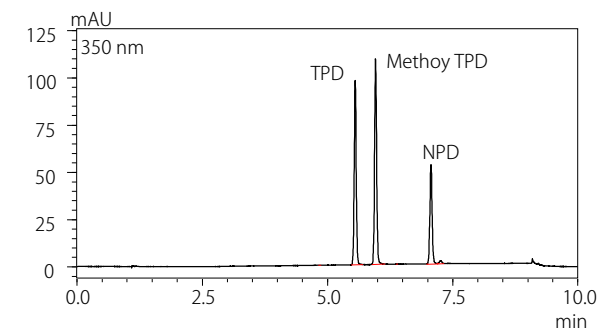


図4 分析クロマトグラム (SFC)

■まとめ

本稿では超臨界流体クロマトグラフを用い、有機EL材料の分析条件を構築しました。既存のHPLCでは多量の溶媒を使用しましたが、SFCを用いることで溶媒消費を削減することができました。またSFCによる分析は精製処理にも応用できアプリケーションニュース01-00136では本稿の実験で作成した条件を用いた分取精製例を紹介しています。SFCは分析から分取精製にかけて幅広い適応性を有しており、有機EL材料に関する研究開発への貢献が期待されます。

Nexera、Shim-pack、およびShimadzu LabTotalは、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

01-00135-JP 初版発行：2021年 3月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

改訂版は会員制サイト Solutions Navigator で閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>
閲覧には、会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

© Shimadzu Corporation, 2021