

三苯基吡啶-芴交替共轭聚合物的合成与光致发光性能研究^{*}

夏养君^{1,**} 邹 正^{1,2} 张树江^{3,4} 杨 伟³ 曹 镛³ 董文魁² 范多旺¹

(¹兰州交通大学光电技术与智能控制教育部重点实验室 兰州 730070)

(²兰州交通大学化学与生物工程学院 兰州 730070)

(³华南理工大学高分子光电材料与器件研究所 教育部特种功能材料重点实验室 广州 510640)

(⁴兰州大学化学化工学院高分子研究所 兰州 730000)

摘 要 通过 Suzuki 偶合反应得到了两种间位连接的三苯基吡啶同分异构体和 9,9-二辛基芴的交替共聚物 PFOTPP1 和 PFOTPP2. 并对它们的紫外-可见吸收光谱、光致发光光谱以及电化学性能等进行了初步研究. 结果表明, 将间位连接的三苯基吡啶基引入聚芴主链能使聚合物的 LUMO 能级降低, 光致发光光谱发生蓝移, 得到了两种有望应用于电致发光器件的共轭聚合物蓝光发光材料.

关键词 三苯基吡啶, 芴, 共轭聚合物, 蓝光

聚 9,9-二烷基芴 (PF) 具有较大能隙 (> 2.80 eV)、良好的光、热稳定性、较高的固态荧光量子效率 ($0.6 \sim 0.8$) 和空穴迁移率等特点, 成为一类最有希望得到实际应用的电致蓝光聚合物材料^[1]. 然而对于烷基芴的均聚物来说, 由于分子链的规整性较强, 分子聚集效应及链间激基缔合物 (excimer) 的形成而易使发光波长红移、发光光谱有很长的拖尾现象, 从而存在色纯度、发光颜色的稳定性差以及光量子效率降低等问题^[2,3]. 为了改善聚芴的综合发光性能, 近年来国内外进行了大量的研究工作, 其中一种方法是在芴的 C-9 位引入具有较大空间位阻的侧链, 以减小分子的聚集和激基缔合物的形成, 从而达到提高聚合物的光量子效率和色纯度的目的^[4,5]. 另外, 还可以在共轭主链中引入位阻比较大的单元或能够降低聚合物共轭长度或增加共轭主链柔性的基团来减小分子的聚集和激基缔合物的形成而达到提高色纯度和光量子效率的目的^[6,7,8,9]. 另一方面, 由于聚芴虽然具有很好的空穴传输性能, 但其电子传输性能较低^[10]. 因此提高聚芴衍生物的电子和空穴传输的平衡对于提高芴基聚合物发光器件量子效率是很重要的, 为了解决电子迁移不平衡的问题, 在芴基聚合物中引入一些缺电子的基团, 诸如吡啶、 $\square$ 二唑等来提高芴基聚合物的电子传输性能, 可以提高电子传输和注入进而提高器件的量子效率^[11]. 由于吡啶是一种具有亚胺缺电子结构和良

好氧化稳定性的芳环, 将其引入到芴基聚合物中, 可以起到调节芴基聚合物能级和光谱的作用. 2001 年, 刘斌等合成得到了聚 [2,7-(9,9-二己基芴)-2,5-吡啶] 的交替共轭聚合物, 实现了降低聚合物 LUMO 能级 (最低未占有轨道) 的目的. 但该聚合物在 447 nm 处有一很强的发射肩峰^[12]. 2005 年, 杨伟等系统研究了 9,9-二辛基芴与 2,5-、2,6-、3,5-吡啶的交替聚合物的光电性能, 发现将吡啶引入到聚芴中, 能够有效地降低芴基聚合物的 LUMO 能级. 虽然当吡啶基团引入到芴中时, 9,9-二辛基芴与 2,6-、3,5-吡啶的交替共聚物发光性能较均聚芴有所改善, 但它们在 480 nm 处有较强的肩峰, 色纯度并不是很好. 9,9-二辛基芴与 3,5-吡啶的共聚物的发射红移到 460 nm 左右. 因此, 设计合成一些位阻更大的间位链接的吡啶基的衍生物, 在降低共聚物 LUMO 能级的情况下, 提高聚合物的色纯度, 有望得到性能优良的电致蓝光聚合物发光材料^[13,14].

本文设计合成了两种间位连接的三苯基吡啶二溴衍生物——2,6-二(3-溴苯基)-4-苯基吡啶 (TPP1) 和 2,6-二苯基-4-(3,5-二溴苯基) 吡啶 (TPP2), 通过 Suzuki 偶合反应, 合成得到了两种 9,9-二辛基芴-三苯基吡啶交替共轭聚合物 PFOTPP1 和 PFOTPP2. 聚合物 PFOTPP1 与 PFOTPP2 在溶液和薄膜中的紫外-可见吸收峰在 325 nm 左右, 在溶液中的光致发光峰出现在 367

^{*} 2008-11-11 收稿, 2008-12-25 修稿. 兰州交通大学“青蓝”人才资助计划 (第五批) 项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: xjxia73@126.com

~ 387 nm 之间,在固态薄膜中的光致发光峰出现在 395 ~ 414 nm 之间;PFOTPP1 的 LUMO 能级约为 - 2.53 eV, PFOTPP2 的 LUMO 能级约为 - 2.64 eV. 这说明,将 TPP1 和 TPP2 引入到聚茚主链中有效的降低了聚合物共轭长度和 LUMO 能级. 表明这两种聚合物有望应用于电致蓝光发光器件.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

实验中所用测量仪器有 Waters GPC 2410 凝胶渗透色谱仪;In staspec4 CCD 光谱仪;Jobin Yvon Spex Fluorolog-3 double-grating 荧光光谱仪;Vertex 70 FT-IR 红外光谱仪;Potentiostat/Galvanostat model 283 电化学工作站(Princeton Applied Research);Instrument TGA Q500 热重分析仪;Instrument DSC Q100 示差扫描量热分析仪;HP8453 紫外可见光谱仪;Bruker DRX 300 核磁共振仪;TRANCE2000 气相色谱/质谱仪(GC/MS,Fiunigan Co.);Vario EL 元素分析仪(Elementar Co.). 实验中所用的化学试剂有对溴苯乙酮、间溴苯乙酮、苯乙酮、苯甲醛、3,5-二溴苯甲醛、茚、1-溴辛烷、正丁基锂、2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷,Aldrich 公司产品;三苯基磷四络合钯(0),TCI 公司产品;其余试剂为市售分析纯. 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二辛基茚按文献中的步骤合成^[15],使用前用¹H-NMR 和 GC-MS 鉴定.

1.2 合成方法

1.2.1 2,6-双(3-溴苯基)-4-苯基吡啶(TPP1)

在配有机械搅拌、温度计以及氮气进出口的 250 mL 三口圆底烧瓶中加入 7.96 g(0.04 mol)3-溴苯乙酮,40 g 乙酸铵,100 mL 冰醋酸和 2.12 g(0.02 mol)苯甲醛,反应体系在搅拌下加热至回流,约 30 min 后反应体系出现黄色沉淀,维持恒温继续搅拌反应 6 h,将反应混合物趁热过滤,得到浅黄色固体,用 50% 的乙酸水溶液反复洗涤滤饼,得到黄色固体^[16,17]. 将所得固体用乙醇重结晶,收集滤饼,真空干燥过夜,得到白色结晶,产率 31%. mp = 180 ~ 181℃ (DSC);¹H-NMR(300 MHz,DMSO-*d*₆) δ: 8.51(s,2H),8.36(d,*J* = 8.1 Hz,2H),8.30(s,2H),8.11(d,*J* = 6.6 Hz,2H),7.70(d,*J* = 8.1 Hz,2H),7.57 ~ 7.49(m,5H);FTIR(KBr,cm⁻¹): 3062, 2928, 1594, 1543, 1479, 1396, 1371, 1269, 1237, 1205, 1071, 998, 886, 802, 739, 688; GC-MS(EI-*m/z*) 465⁺; C₂₃H₁₅Br₂N 元素分析计算值(465): C

53.39, H 3.25, N 3.01. 实验值: C 53.07, H 3.12, N 2.94.

1.2.2 2,6-双(苯基)-4-(3,5-二溴苯基)吡啶(TPP2) 参照 TPP1 的合成方法,以苯乙酮及 3,5-二溴苯甲醛为原料合成 TPP2,产率 27%. mp = 151 ~ 152℃ (DSC);¹H-NMR(300 MHz,CDCl₃, δ) 7.91(d,*J* = 6.5 Hz,4H),7.81(s,2H),7.58(s,2H),7.39(s,1H),7.35 ~ 7.29(m,4H),7.11(d,*J* = 8.1 Hz,2H); FTIR(KBr,cm⁻¹): 3034, 2928, 1594, 1543, 1479, 1396, 1371, 1269, 1237, 1205, 1047, 998, 886, 719, 678; GC-MS(EI, *m/z*) 465⁺; C₂₃H₁₅Br₂N 元素分析计算值(465): C 53.39, H 3.25, N 3.01. 实测值: C 52.07, H 3.22, N 2.81.

1.3 共聚物的合成

将仔细纯化后的单体 TPP1 和 TPP2 分别与 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二辛基茚按等摩尔比溶于甲苯和 Na₂CO₃ 溶液(2 mol/L)的混合溶液中,然后加入(PPh₃)₄Pd(0)和 Aliquat336,在 N₂ 保护下回流 48 h 后,加入 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二辛基茚,继续反应 8 h 后加入溴苯封端. 然后将反应物倒入甲醇中沉淀,过滤后用索式提取器将沉淀用丙酮抽提 48 h,以除去剩余催化剂、小分子等,得到两种茚与间位连接三苯基吡啶的交替共聚物.

PFOTPP1, 产率 76%. ¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃, δ) 8.46(s,2H),8.23 ~ 8.20(d,2H),8.01(s,2H),7.86 ~ 7.79(m,4H),7.69 ~ 7.61(m,6H),7.46 ~ 7.31(m,5H),2.09 ~ 2.04(m,4H, -CH₂-),1.61 ~ 0.98(m,24H, -CH₂-),0.90 ~ 0.67(m,6H, -CH₃); FTIR(KBr,cm⁻¹): 3058, 2968, 2931, 2867, 1591, 1548, 1463, 1372, 1261, 1197, 1032, 793, 681.

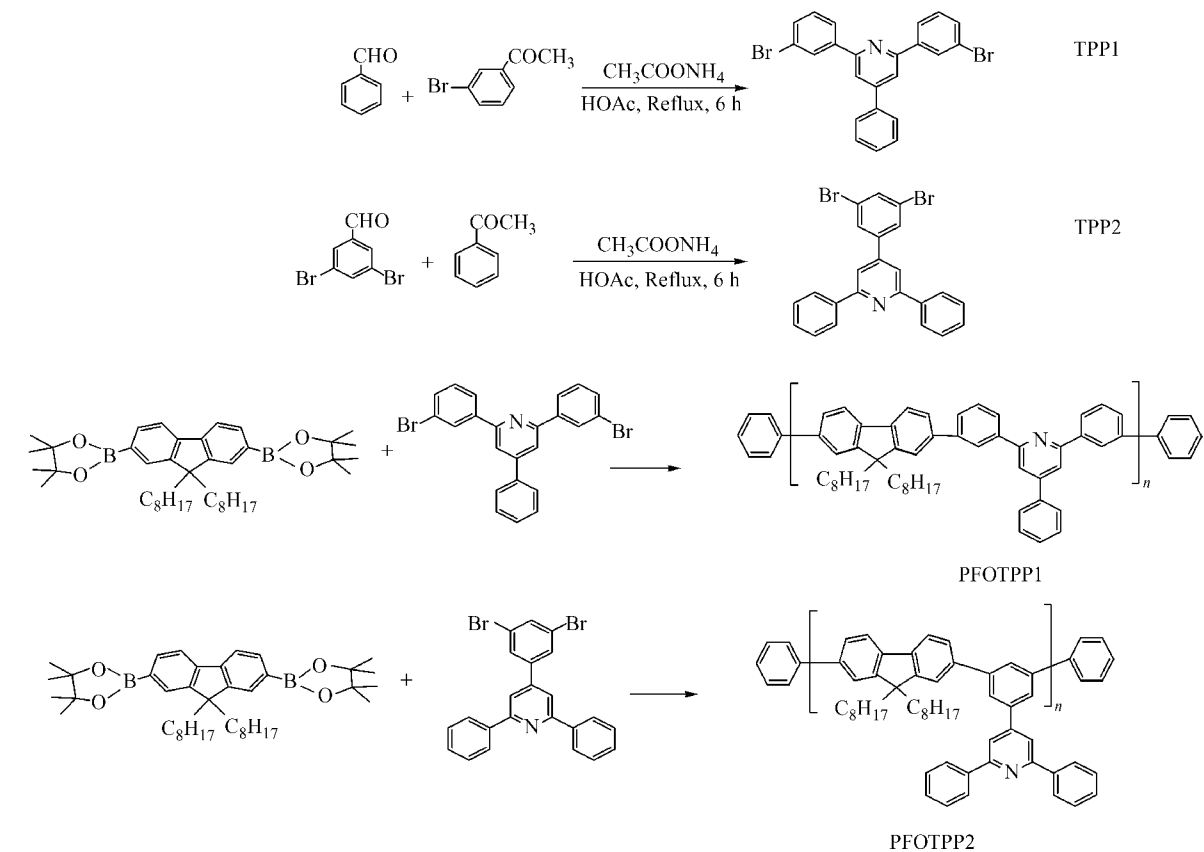
PFOTPP2, 产率 81%. ¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃, δ) 8.09 ~ 8.05(d,4H),8.02(s,2H),7.96 ~ 7.90(m,4H),7.83 ~ 7.74(m,6H),7.46 ~ 7.40(t,5H),7.02 ~ 7.00(d,2H),2.13 ~ 2.10(m,4H, -CH₂-),1.88 ~ 1.08(m,24H),0.87 ~ 0.70(m,6H, -CH₃); FTIR(KBr,cm⁻¹): 3069, 3043, 2958, 2920, 2851, 1580, 1554, 1463, 1378, 1261, 1197, 1027, 862, 814, 777, 681.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的结构表征

TPP1 和 TPP2 由苯乙酮类化合物与芳香醛, 采用经改进的 Chichibabin^[16,17] 反应, 在醋酸/醋酸铵溶液中回流反应制备. 聚合物由 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二辛基芴与仔细纯化后的三苯基吡啶二溴衍生物单体通过 Suzuki 偶合反应制备, 得到了两种间位连接的三苯基吡啶的芴基交替共聚物-PFOTPP1 和 PFOTPP2(示意图 1). 上述聚合得到的共聚物易溶于甲苯、二氯甲烷、四氢呋喃等溶剂中. 表 1 给出了共聚物的数均分子量、分子量分布、和元素分析的数据. 聚合物的数均分子量用 Waters GPC 2410 测得, 用聚苯乙烯标样作校正曲线, THF 作洗脱剂

得到. 从元素分析的结果看, 聚合物中三苯基吡啶单元的含量和聚合反应中原料的投料比在误差范围内是一致的(表 1). 这说明三苯基吡啶和 9,9-二辛基芴形成了交替共聚物. 从聚合物¹H-NMR 谱的数据可以看出, 两种聚合物中的芴单元中苯环上的 H 以及三苯基吡啶芳环上的 H 位于¹H-NMR 谱的低场, 化学位移分别在 $\delta = 7.31 \sim 8.46$ 和 $\delta = 7.00 \sim 8.09$ 之间, 芴单元中烷基链上的 H 位于¹H-NMR 谱的高场, 化学位移分别在 $\delta = 0.67 \sim 2.09$ 和 $\delta = 0.70 \sim 2.13$ 之间. 聚合物的¹H-NMR 谱中氢原子的积分数目可以推算出 9,9-二辛基芴(DOF)与三苯基吡啶基团(TPP)的比约为 1:1, 同样可以说明三苯基吡啶单元和 9,9-二辛基芴形成了交替共聚物.



Scheme 1 The synthesis of the monomers (TPP1,TPP2) and copolymers (PFOTPP1,PFOTPP2)

Table 1 Molecular weights and thermal properties of the copolymers

Polymers	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n	C content in the copolymers (%)	H content in the copolymers (%)	N content in the copolymers (%)	The feed ratios of DOF/TPP	DOF/TPP in the copolymers *
P1	1.91	2.06	90.05	7.90	1.98	50:50	50:49.30
P2	3.26	1.75	90.02	7.92	2.00	50:50	50:49.98

* Molar ratio of DOF/TPP in the copolymers calculated from C,H and N element contents in the copolymers

2.2 聚合物的紫外吸收和光致发光光谱

图 1(a)为聚合物的紫外-可见吸收光谱.从 THF 溶液 (10^{-5} mol/L) 的吸收光谱可以发现,PFOTPP1 和 PFOTPP2,其吸收峰分别蓝移至 325 nm 和 329 nm,要比均聚茚的吸收峰(360 nm)蓝移约 30 nm(参见表 2).说明 TPP1 和 TPP2 的引入,有效地降低了聚合物的有效共轭长度.聚合物固态薄膜的紫外吸收光谱与聚合物在 THF 中的吸收光谱相似,只是吸收峰位置分别红移 2~4 nm 左右.图 1(b)为聚合物在 THF 溶液中(10^{-5} mol/L)和薄膜状态下的光致发光(PL)光谱. PFOTPP1 和 PFOTPP2 在 THF 溶液中(10^{-5} mol/L)的发光主峰分别位于 383 nm 和 387 nm(表 2).与共聚物溶液的 PL 光谱相比,薄膜的 PL 光谱均红移了约 20 nm,其中 PFOTPP1 的 PL 光致发光峰出现在 395

nm 和 413 nm,PFOTPP2 的 PL 光致发光峰出现在 396 nm 和 414 nm,可以看出在薄膜状态下 PFOTPP1 和 PFOTPP2 的发光主峰相比于聚茚(428 nm)都发生了明显的蓝移.这应当是由于聚合物 π -电子的离域化程度降低和共轭链有效共轭长度减小,因此吸收和发射蓝移.同时两种聚合物在薄膜中在 480 nm 左右存在发射肩峰,这可能是由于交替共聚物的分子链排列相对规整,分子链的刚性有所增加所致^[14].另一方面,两种聚合物的吸收光谱在固态薄膜和溶液状态下没有明显的变化,而两种聚合物在固态薄膜下的主发射峰比溶液状态下的主发射峰红移了 20 nm,这可能是因不同环境的介电常数不同造成的^[18,19,20].聚合物的 PL 光谱明显蓝移,使得蓝色深度增加,色纯度得到提高.

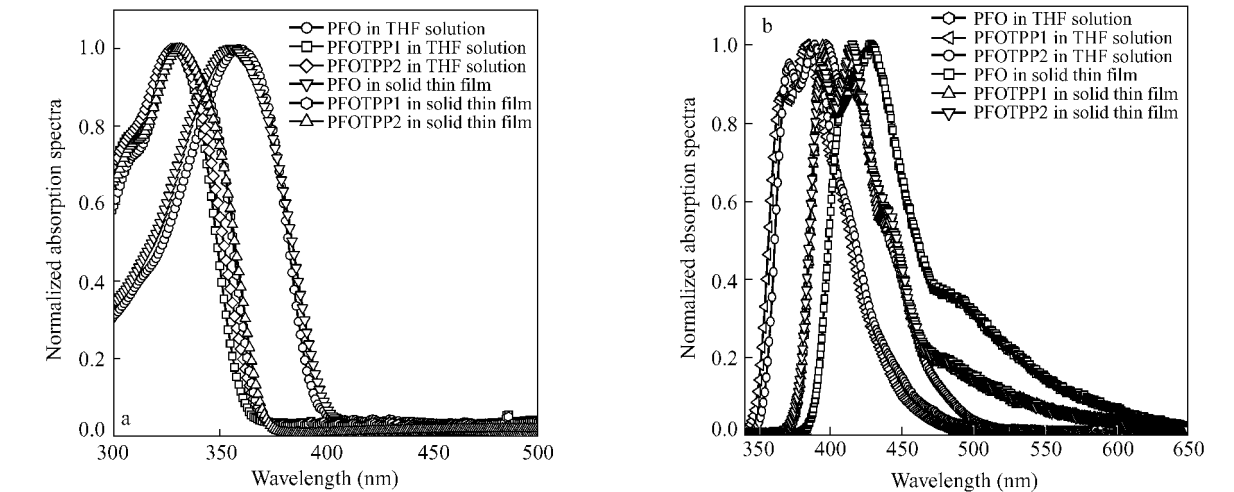


Fig. 1 UV-Vis absorption spectra in THF solution (10^{-5} mol/L) and in solid film (a) ; PL spectra in THF solution (10^{-5} mol/L) and in solid films (b)

Table 2 Spectra properties and electrochemical properties of the copolymers

Copolymers	Solution		Film			E_{ox} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
	ABS ^a λ_{max} (nm)	PL ^b λ_{pl} (nm)	ABS ^a λ_{max} (nm)	PL λ_{pl} (nm)	Optical band gap(eV)			
PFOTPP1	325	367,383	327	395,413	3.35	1.48	- 5.88	- 2.53
PFOTPP2	329	370,387	331	396,414	3.33	1.56	- 5.96	- 2.64

^a ABS, Absorption peak ; ^b PL, Photoluminescence peak

2.3 电化学性质分析

图 2 为采用循环伏安法测定的共聚物的氧化电位.聚合物的电化学特性采用循环伏安法(CV),在 0.1 mol/L 的六氟磷酸四丁基铵(Bu_4NPF_6)的乙腈(CH_3CN)溶液中,以饱和甘汞电

极为参比电极,铂丝为辅助电极,铂电极为工作电极,扫描速度为 50 mV/s,整个测试在室温和氮气环境下进行. PFOTPP1 的氧化电位约为 1.48 eV, PFOTPP2 的氧化电位约为 1.56 eV. 根据经验公式 $I_p(HOMO) = -e(E_{ox} + 4.40)$ (eV)、 $E_a(LUMO) =$

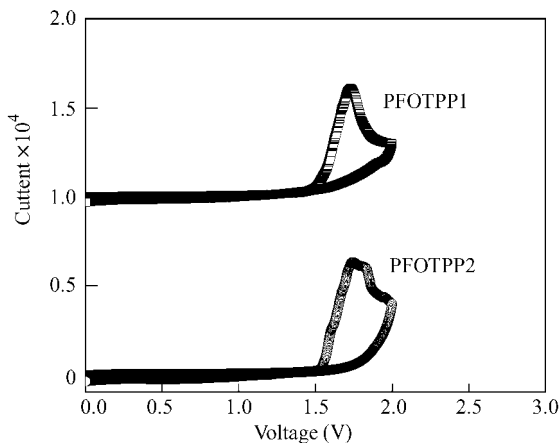


图 2 共聚物的循环伏安图在 0.1 mol/L Bu₄NPF₆/CH₃CN 溶液中以 50 mV/s 的扫描速率

$-e(E_{\text{red}} + 4.40) \text{ (eV)}$ 、 $E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}^{[21]}$, 采用最高占有轨道(HOMO)的能级和光学带隙来估计最低未占有轨道(LUMO)的能级. PFOTPP1 的最低未占有轨道(LUMO)能级为 -2.53 eV , PFOTPP2 的最低未占有轨道(LUMO)能级为 -2.64 eV , 要比聚芴(LUMO 能级 -2.17 eV)^[22] 的低, 这说明聚合物分子主链中引入三苯基吡啶结构单元后其聚合物的 LUMO 能级都有所降低, 这样可以降低电子在阴极的注入势垒, 在器件的制备及使用过程中有利于调节电子以及空穴的注入平衡.

2.4 共聚物的热性能

图 3(a) 和 (b) 为两种共聚物的 TGA 和 DSC 曲线. 从 TGA 图(图 3a)中可以看出, 两种聚合物的 5% 质量损失温度都大于 400℃, 说明所合成的聚合物有较好的耐热稳定性. 从 DSC 图中(图 3b)可以看出, 聚合物 PFOTPP1 的玻璃化转变温度(T_g)约为 136℃, 聚合物 PFOTPP2 的玻璃化转变温度(T_g)约为 145℃, 比 PFO(67℃)本身来说都有很大的提高^[23], 说明它们具有较好的耐热稳定性和较高的玻璃化转变温度, 有利于器件制备和使用.

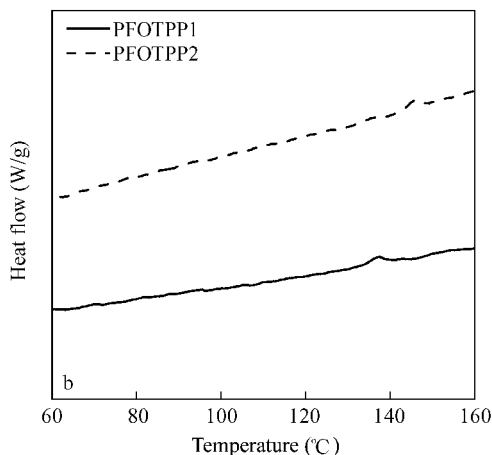
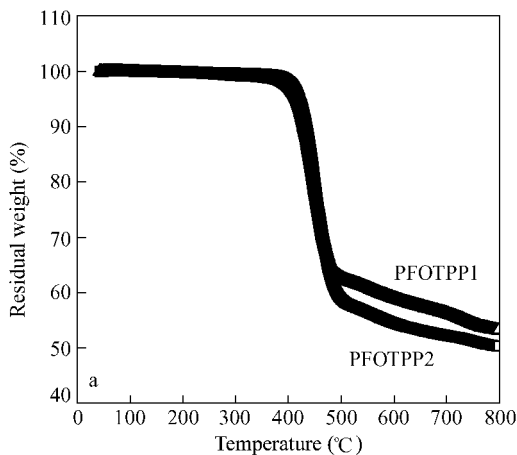


图 3 共聚物的 TGA 曲线 (a) 和 DSC 曲线 (b) 在氮气中, 加热速率 20 K/min

3 结论

本文通过 Chichibabin 反应制备了两种含三苯基吡啶的二溴化合物, 并用 Suzuki 偶合反应合成了两种交替共聚物, 试验结果表明将间位连接的三苯基吡啶引入聚芴主链, 可使聚合物的 LUMO 能级降低, PL 明显蓝移, 色纯度得到提高, 两种聚合物有望应用于电致蓝光发光器件.

REFERENCES

- Klarner G, Lee J I, Davey M H, Miller R D. *Adv Mater*, 1999, (11) 115 ~ 119
- Bliznyuk V N, Carter S A, Scott J C, Klarner G, Miller R D, Miller D C. *Macromolecules*, 1999, (32) 361 ~ 369
- Bradley D D C, Grell M, Grice A, Tajbakhsh A, O'Brien D, Bleyer A. *Opt Mater*, 1998, (9) 1 ~ 11
- Wang L Y, Pei J, Huang W. *Adv Mater*, 2000, (12) 828 ~ 831
- Miteva T, Meisel A, Knoll W, Nothofer H G, Scherf U, Muller D C, Meerholz K, Yasuda A, Neher D. *Adv Mater*, 2001, 13(8) 565 ~ 570
- Klarner G, Davey M H, Chen W D, Scott J C, Miller R D. *Adv Mater*, 1998, 10 993 ~ 997
- Setayesh S, Grimsdale A C, Weil T, Enkelmann V, Mullen K, Meghdadi F, List E J W, Leising G. *J Am Chem Soc*, 2001, (123) 946 ~ 953
- Holmes A B, Sano T, Fischmeister C, Frey J, Hennecke U, Tuan C, Chuah B S, Ma Y, Martin R, Rees I D, Li J, Bond A D, Cacialli F, Friend R H. *Proc*

- SPIE,2002,4464 42 ~ 48
- 9 Liu J,Zou J,Yang W,Wu H,Li C,Zhang B,Peng J,Cao Y. Chem Mater,2008,20(13) 4499 ~ 4506
- 10 Redecker M,Bradly D D C,Inbasekaran M,Woo E P. Appl Phys Lett,1998,(73) 1565 ~ 1567
- 11 Campbell A J,Bradly D D C,Antoniadis H. J Appl Phys,2001,(89) 3343 ~ 3351
- 12 Liu B,Yu W L,Lai Y H,Huang W. Chem Mater,2001,(13) 1984 ~ 1991
- 13 Yang W,Huang J,Liu C,Niu Y,Huo Q,Yang R,Cao Y. Polymer,2004,(45) 865 ~ 872
- 14 Yang Wei(杨伟),Zhang Chi(张赤),Zeng Xingrong(曾幸荣),Jiang Changyun(蒋昌云),Zhen Hongyu(甄红宇),Hou Qiong(侯琼),Yang Renqiang(阳仁强),Cao Yong(曹镛). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(2) 177 ~ 180
- 15 Hou Q,Xu Y S,Yang W,Yuan M,Peng J B,Cao Y. J Mater Chem,2002,12 2887 ~ 2892
- 16 Weiss M. J Am Chem Soc,1952,74 200 ~ 202
- 17 Liu Jingang(刘金刚),Wang Lifang(王丽芳),Yang Haixia(杨海霞),Li Yanfeng(李彦锋),Fan Lin(范琳),Yang Shiyong(杨士勇). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2004,(3) 394 ~ 400
- 18 Tao S,Peng Z,Zhang X,Wang P,Lee C S, Lee S T. Adv Funct Mater,2005,15(10) 1716 ~ 1721
- 19 Jiang G,Wu J,Yao B,Geng Y,Cheng Y,Xie Z,Wang L,Jing X,Wang F. Macromolecules,2006,(39) 7950 ~ 7958
- 20 Salbeck J,Yu N,Bauer J,Weissortel F,Bestgen H. Synth Met,1997(91) 209 ~ 215
- 21 Morgado J,Cacialli F,Friend R H,Chuah B S,Rost H,Holmes A B. Macromolecules,2001,34 3094 ~ 3099
- 22 Zhu R,Wen G A,Chun J,Chen R F,Zhao L,Yao H R,Fan Q L,Wei W,Peng B,Huang W. Macromol Rapid Commun,2005,26(21) 1729 ~ 1735
- 23 Lin W J,Chen W C,Wu W C,Niu Y H,Jen A K Y. Macromolecules,2004,37 2335 ~ 2341

SYNTHESIS OF (FLOURENE-*alt*-TRIPHENYLPYRIDINYL) COPOLYMERS AND THEIR PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES

XIA Yangjun¹, ZOU Zheng^{1,2}, ZHANG Shujia^{3,4}, YANG Wei³,
CAO Yong³, DONG Wenkui², FAN Duowang¹

(¹ Key Laboratory of Optoelectronic Technology and intelligence Control of the Ministry of Education, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070)

(² Colloge of Biochemical and Chemical Technology, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070)

(³ Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, Key Laboratory of Special Functional Materials,
Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

(⁴ Institute of Polymer, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract Two wide band gap alternating copolymers (PFOTPP1 and PFOTPP2) derived from 9,9-dioctylfluorene and 2,6-bis(3-bromophenyl)-4-phenylpyridine (TPP1), 2,6-diphenyl-4-(3,5-dibromophenyl) pyridine (TPP2) were synthesized by Suzuki coupling reaction. The resulted polymers are soluble in common organic solvents such as toluene chloroform etc. The maximal absorption peaks of PFOTPP1 are around 325 nm in THF solution and 329 nm in solid thin film, The maximal absorption peaks of PFOTPP2 are around 329 nm in THF solution and 331 nm in solid thin film. PFOTPP1 and PFOTPP2 show two photoluminescence peaks around 367 nm and 383 nm in THF solution, and around 395 nm and 413 nm in solid thin film, respectively. The LUMO levels of PFOTPP1 and PFOTPP2 are around -2.53 eV and -2.64 eV. The glass-transition temperature of PFOTPP1 and PFOTPP2 is around 145°C and 152°C, respectively. The thermal degradation temperature of PFOTPP1 and PFOTPP2 is above 400°C. It indicates that the energy levels of the polymers are widened and the LUMO levels of the polymers are increased with introducing the triphenylpyridine unit into the polyfluorene back bone.

Keywords Blue light, Conjugated polymer, Fluorene, Triphenylpyridine