

文章编号:2095-0411(2017)05-0028-07

基于亚氨基芪共轭分子的合成及其性能

王亚飞,朱梦冰,杨春诚,朱卫国

(江苏省环境友好高分子材料重点实验室,江苏 常州 213164;常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164;常州大学 材料科学与工程国家级实验教学示范中心,江苏 常州 213164)

摘要:设计合成了 4 种基于 10-甲氧基亚氨基芪的 D- π -A- π -A 型共轭小分子,并通过核磁共振氢谱、碳谱和飞行时间质谱确证了它们的分子结构。通过热失重分析(TGA)、紫外分光光度计(UV-Vis)和循环伏安法(CV)研究了这 4 种 D- π -A- π -A 分子的光物理性能;初步探索了分子中给体单元的大小和末端受体单元的结构对分子光物理性能的影响。该研究为设计新型的 D- π -A- π -A 型共轭小分子有机光电材料具有一定的意义。

关键词:10-甲氧基亚氨基芪;异靛蓝;末端基团;D- π -A- π -A;合成

中图分类号:O 633.4

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2017.05.005

Synthesis and Property Studies of D- π -A- π -A Conjugated Molecules Based on 10-Methoxy-5H-Dibenzo[*b, f*]azepine Unit

WANG Yafei, ZHU Mengbing, YANG Chuncheng, ZHU Weiguo

(Jiangsu Key Laboratory for Environment-Friendly Polymer Materials, Changzhou 213164, China; School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou 213164, China)

Abstract: Four D- π -A- π -A conjugated molecules based on 10-methoxy-5H-dibenzo[*b, f*]azepine unit were designed and prepared in this context. The molecular structures were confirmed by ^1H NMR, ^{13}C NMR and TOF-MS. Furthermore, the photophysical properties of these molecules were investigated through TGA, UV-Vis and CV measurements. The effect of donor size and terminal acceptor unit in these molecules on their photophysical property were explored. This research has certain scientific significance for design novel organic optoelectronic materials with D- π -A- π -A feature.

Key words: 10-methoxy-5H-dibenzo[*b, f*]azepine; isoindigo; terminal group; D- π -A- π -A; synthesis

近年来,具有给体- π -受体(D- π -A)结构的共轭分子在有机半导体材料领域得到广泛的应用,如有机

收稿日期:2017-02-28。

基金项目:国家自然科学基金面上资助项目(51773021);国家自然科学基金石油化工联合基金重点项目(U1663229)。

作者简介:王亚飞(1983—),男,湖南攸县人,博士,教授。通讯联系人:朱卫国(1964—),E-mail:zhuwg18@126.com

太阳能电池^[1-4]、有机晶体薄膜管^[5-6]及有机电致发光二极管等^[7-9]。这类 D- π -A 结构的分子具有良好的热稳定性、强烈的分子内电荷转移(ICT)效应,有利于降低分子能隙、拓宽材料的吸收光谱,促进分子内电荷传输等优点^[10-11],被认为是构建高效有机太阳能电池给体材料和发光材料的有效手段之一。尽管目前已有大量 D-A 结构的共轭小分子被报道^[12-15],但是关于给体单元的大小及末端受体单元的结构对分子性能影响的研究较少。为了进一步探索给体/受体的分子结构对共轭分子性能的影响,论文以 D- π -A 结构为原型,在原有的 D- π -A 结构中引入额外的末端受体单元,构筑系列 D- π -A- π -A 结构的共轭小分子,这更有利于调节分子的光谱性能及电化学性能。

10-甲氧基亚氨基芪是一类含氮原子的杂环,类似于吡唑,具有较好的给电子能力,平面性高,可作为给体单元^[16]。但是,基于 10-甲氧基亚氨基芪的有机半导体材料非常缺乏。因此,我们设想在 D- π -A- π -A 共轭分子中引入 10-甲氧基亚氨基芪衍生物,初步探讨这类化合物的光物理性能。另一方面,异靛蓝单元含有独特的 2 个内酰胺结构,具有很强的吸电子能力,常被作为受体单元构筑窄带隙给体-受体(D-A)共轭分子^[17]。同时,氰基乙酸常作为末端的受体单元,既能增强受体单元的吸电子能力,又能使染料牢固地吸附在氧化物表面。基于这些考虑,论文以 10-甲氧基亚氨基芪为给体,异靛蓝,氰基乙酸为受体,噻吩为 π 桥,设计并合成了 4 种新型的 D- π -A- π -A 型共轭分子(图 1),并通过核磁共振氢谱、碳谱和时间飞行质谱确证了它们的分子结构;利用紫外可见分光光度计、热失重分析和循环伏安法初步探索了这类 D- π -A- π -A 材料的光物理性能。研究结果表明这类 D- π -A- π -A 共轭小分子具有较高的热稳定性和较好的紫外吸收性能,并有望在有机太阳能电池中获得较好的应用。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

ITB-T-ID 和 DITB-T-ID 两个化合物按照已报道文献合成^[16],其他的相关化学试剂购于上海阿拉丁试剂公司。¹H NMR 谱和¹³C NMR 谱是用 Bruker DRX-400 核磁共振仪表征,内标为四甲基硅烷,溶剂为氘代氯仿(CDCl₃)或者 DMSO-*d*⁶。质谱是用基质辅助飞行时间质谱(MALDI-TOF);Bruker autoflex III smartbeam 仪器测得,溶剂为乙酸乙酯或者三氯甲烷,基质为 CCA。热失重分析(TGA)是用 WRT-3P analyzer 型分析仪测得,体系在氮气保护下以 20℃/min 进行升温。紫外吸收光谱(UV-Vis)是用 Shimadzu UV-265 分光光度计测得。小分子的氧化还原电位(CV)使用 CHI 660A 电化学工作站测定,工作电极是铂碳电极、对电极为铂丝、Ag/Ag⁺ 电极作为参比电极,以 100mV/s 的扫描速度进行测试,电解质溶液浓度为 0.1mol/L 的四丁基六氟磷酸胺(Bu₄NPF₆)的乙腈溶液,二茂铁/二茂铁盐(Fc/Fc⁺)为内标。

1.2 实验步骤

1.2.1 ITB-T-ID-TOR 的合成

在 50 mL 三口瓶中加入化合物 ITB-T-ID 500mg (0.5mmol),30mL 干燥过的三氯甲烷,2 滴哌啶和 1.2g 3-辛基绕丹宁 (50mmol),氮气保护,60℃ 反应 12h。冷却至室温,反应液用二氯甲烷萃取 (3×30mL),有机层用蒸馏水洗涤 (3×50mL),无水氯化钙干燥,过滤,滤液通过减压蒸馏除去溶剂,剩余物以 V(乙酸乙酯):V(石油醚)=1:11 进行柱层析分离,得到黑色固体产品 200mg,产率 32.5%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃, TMS), δ : 9.16 (dd, *J*=8.5Hz, 2H), 7.83 (d, *J*=10.0Hz, 2H), 7.65~7.28 (m, 14H), 7.03 (m, 3H), 6.43 (d, *J*=8.7Hz, 2H), 6.07 (s, 1H), 4.23~4.02 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.71 (m, 4H), 1.88 (m, 2H), 1.71 (s, 2H), 1.32 (m, 26H), 0.93 (m, 15H)。¹³C NMR

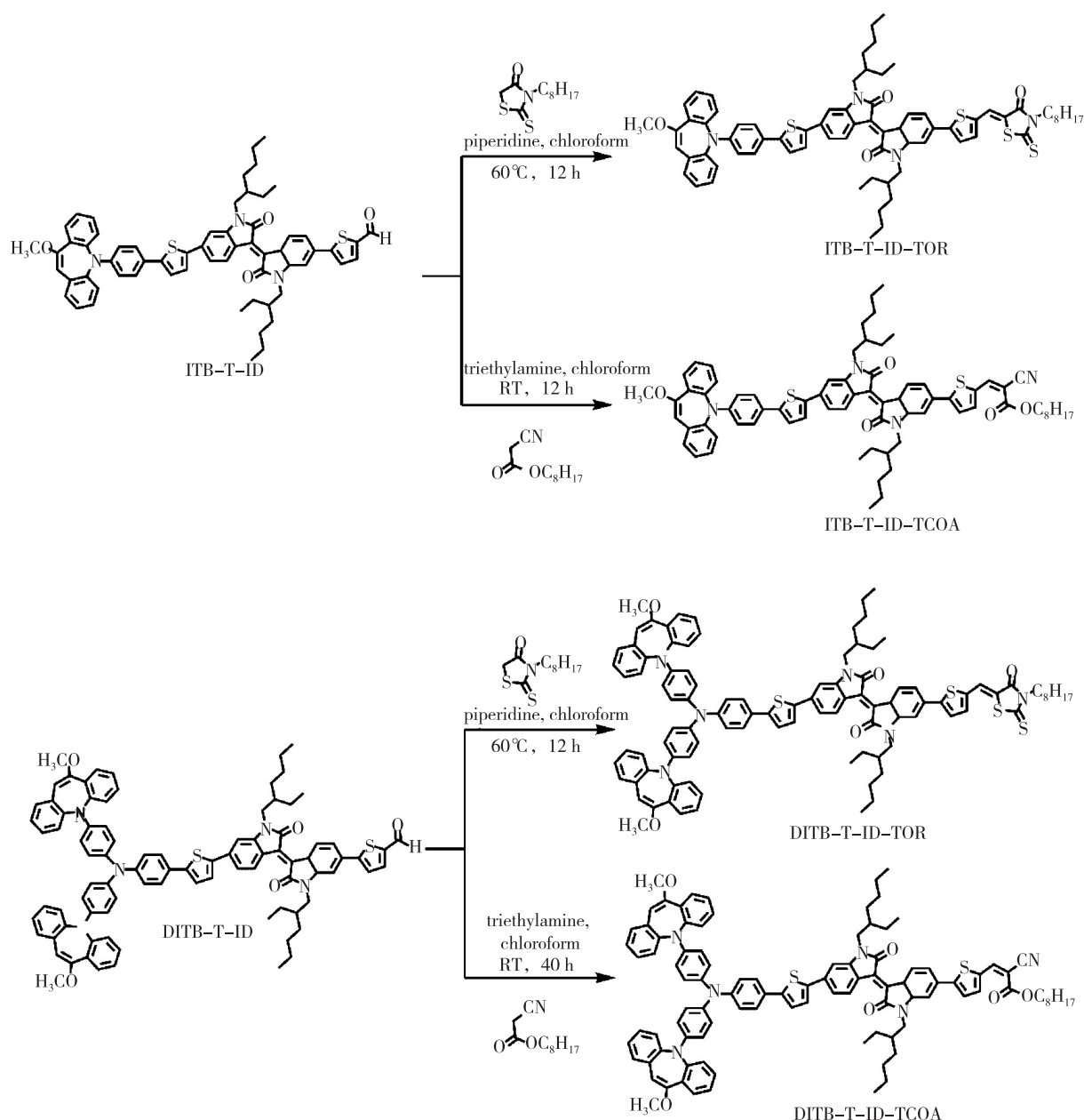


图1 ITB-T-ID-TOR, ITB-T-ID-TCOA, DITB-T-ID-TOR 和 DITB-T-ID-TCOA 的合成路线

(100 MHz, CDCl_3) δ : 182.38, 168.39, 155.94, 153.58, 148.44, 146.16, 145.71, 145.21, 141.29, 140.57, 138.36, 134.32, 133.34, 130.49, 130.13, 129.51, 128.46, 127.64, 126.37, 123.91, 122.93, 122.23, 122.21, 120.22, 119.50, 118.51, 118.07, 112.14, 105.30, 104.42, 102.14, 55.42, 44.13, 37.80, 30.86, 28.86, 23.09, 14.13, 14.09, 10.84. MALDI-MS calcd for $\text{C}_{73}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4[\text{M}]^+$, 1 205.7; found, 1 205.1.

1.2.2 ITB-T-ID-TCOA 的合成

在 50 mL 三口瓶中加入 ITB-T-ID 300 mg (0.3 mmol), 30 mL 干燥过的三氯甲烷, 3 滴三乙胺和 600 mg 氰基乙酸辛酯 (3 mmol), 氮气保护, 室温下搅拌 40 h。往反应液中加入 100 mL 蒸馏水淬灭反应, 混合液用二氯甲烷萃取 (3×30 mL), 有机层经蒸馏水洗涤 (3×50 mL), 无水硫酸钠干燥, 过滤, 滤液经减压蒸馏除去溶剂, 剩余物以 $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚}) = 1:10$ 进行柱层析分离, 得到墨绿色固体产

品 150mg,产率 43.4%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃, TMS), δ : 9.16 (dd, J = 23.4, 8.4Hz, 2H), 8.28 (s, 1H), 7.82 (dd, J = 8.9, 6.2Hz, 2H), 7.62~7.28 (m, 13H), 7.04 (dd, J = 45.2, 17.6Hz, 3H), 6.43 (d, J = 8.6Hz, 2H), 6.07 (s, 1H), 4.30 (t, J = 6.7Hz, 2H), 3.81 (s, 2H), 3.73 (m, 5H), 1.88 (m, 2H), 1.79~1.68 (m, 2H), 1.36 (m, 24H), 1.04~0.80 (m, 15H)。¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*⁶) δ 156.30, 148.06, 145.18, 143.10, 141.40, 136.22, 136.10, 135.91, 134.49, 130.90, 130.83, 130.22, 130.01, 129.95, 129.78, 129.74, 128.72, 128.53, 127.91, 127.69, 127.63, 127.31, 127.16, 126.99, 126.62, 125.68, 124.61, 123.00, 121.16, 117.94, 112.16, 111.83, 102.41, 77.56, 77.24, 76.92, 68.10, 55.43, 34.36, 30.48, 28.12, 28.01, 27.89, 27.00, 25.75, 21.38, 17.68, 13.80, MALDI-MS calcd for C₇₃H₈₀N₄O₅S₂[M]⁺, 1 156.5; found, 1 156.1。

1.2.3 DITB-T-ID-TOR 的合成

在 50mL 三口瓶中加入 DITB-T-ID 180mg (0.13mmol), 30mL 干燥过的三氯甲烷, 2 滴哌啶和 260mg 3-辛基绕丹宁(1.32mmol), 氮气保护, 60℃反应 12h。冷却至室温, 反应液中加入 50mL 水, 混合液用二氯甲烷萃取 (3×25mL), 有机层经蒸馏水洗涤 (3×40mL), 无水硫酸钠干燥, 过滤, 滤液通过减压蒸馏除去溶剂, 剩余物以 V(三氯甲烷):V(石油醚)=1:2 进行柱层析分离, 得到黑色固体产品 110mg, 产率 53.1%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃, TMS), δ : 9.17 (d, J = 8.2Hz, 2H), 7.84 (m, 4H), 7.74~7.28 (m, 24H), 6.98 (m, 5H), 6.19 (m, 6H), 4.10 (s, 2H), 3.82 (s, 4H), 3.72 (m, 6H), 1.88 (m, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.31 (m, 24H), 1.04~0.78 (m, 15H)。MALDI-MS calcd for C₁₀₀H₁₀₀N₆O₅S₄[M]⁺, 1 592.66; found, 1 592.12。

1.2.4 DITB-T-ID-TCOA 的合成

在 50mL 三口瓶中加入 DITB-T-ID 300mg (0.22mmol), 30mL 干燥过的三氯甲烷, 3 滴三乙胺和 433mg 氰基乙酸辛酯 (2.2mmol), 氮气保护, 室温下搅拌 40h。往反应液中加入 60mL 蒸馏水淬灭反应, 混合液用二氯甲烷萃取 (3×25mL), 有机层用蒸馏水洗涤 (3×40mL), 无水硫酸钠干燥, 过滤, 滤液经减压蒸馏除去溶剂, 剩余物以 V(乙酸乙酯):V(石油醚)=1:10 进行柱层析分离, 得到墨绿色固体产品 140mg, 产率 41.3%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃, TMS), δ : 9.17 (d, J = 9.2Hz, 2H), 8.28 (d, J = 6.0Hz, 2H), 8.06~7.28 (m, 26H), 7.02 (m, 6H), 6.18 (m, 5H), 4.30 (d, J = 5.3Hz, 2H), 3.82 (s, 4H), 3.73 (m, 6H), 1.88 (m, 2H), 1.76 (m, 2H), 1.47~1.10 (m, 24H), 0.94 (d, J = 26.5Hz, 15H)。MALDI-MS calcd for C₁₀₀H₁₀₀N₆O₆S₂[M]⁺, 1 544.71; found, 1 544.80。

2 结果与讨论

2.1 合成及其结构表征

在合成 ITB-T-ID-TOR, ITB-T-ID-TCOA, DITB-T-ID-TOR 及 DITB-T-ID-TCOA 4 个化合物的过程中, 温度、催化剂和反应时间对反应都有很大的影响。其中, ITB-T-ID-TOR 和 DITB-T-ID-TOR 的反应温度需控制在 55~60℃之间, 反应时间不能超过 12h, 哌啶的量要严格控制在 1~2 滴。如改变其中任何一个条件都将严重影响目标化合物的产率, 甚至得不到目标化合物。并且, ITB-T-ID-TOR 和 DITB-T-ID-TOR 在柱层析分离时需要使用中性氧化铝而不是酸性硅胶, 这主要是绕丹宁端基是一种碱性基团。另一方面, ITB-T-ID-TCOA 和 DITB-T-ID-TCOA 的制备必须在室温下进行, 三乙胺的量要严格控制; 同时通过薄层色谱(TLC)跟踪反应, 当发现原料反应完全时应立即进行处理, 若处理不及时会有大量的副产物生成, 影响产率。

DITB-T-ID-TOR 和 DITB-T-ID-TCOA 两个化合物的溶解性较差,以氘代三氯甲烷为溶剂做核磁共振谱表征时,核磁谱图的裂峰不明显;若以氘代二甲基亚砜为溶剂,则未能检测到质子峰,所以我们结合飞行时间质谱(TOF-MS)来表征目标分子的结构。

2.2 热稳定性能

通过热失重分析(TGA)测试了 4 个化合物的热稳定性能,如图 2 所示,发现 ITB-T-ID-TOR, ITB-T-ID-TCOA, DITB-T-ID-TOR 及 DITB-T-ID-TCOA 4 个化合物都表现出了良好的热稳定性能。其中,ITB-T-ID-TOR 和 DITB-T-ID-TOR 在失重 5%时的分解温度为 357℃和 356℃左右;化合物 ITB-T-ID-TCOA 和 DITB-T-ID-TCOA 在失重 5%时的分解温度为 371℃和 360℃。实验结果证明末端基团对化合物的热稳定性能具有一定的影响,这可能是由于绕丹宁单元的热稳定性相对较低导致的。

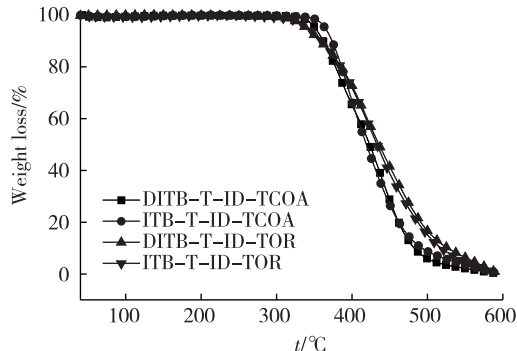


图 2 ITB-T-ID-TOR, ITB-T-ID-TCOA, DITB-T-ID-TOR 和 DITB-T-ID-TCOA 的热失重曲线

2.3 紫外可见吸收光谱(UV-vis)

为了研究这类 D- π -A- π -A 化合物的紫外吸收光谱性能,分别测试了它们在 CHCl_3 溶液中和固体薄膜中的紫外可见吸收光谱(图 3),相关数据见表 1。

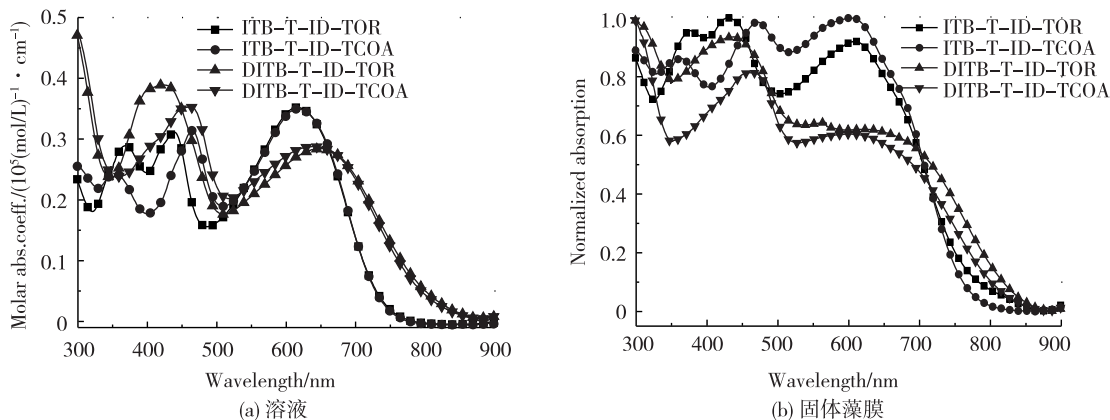


图 3 ITB-T-ID-TOR, ITB-T-ID-TCOA, DITB-T-ID-TOR 及 DITB-T-ID-TCOA 的紫外吸收光谱图

如图 3 所示,4 个化合物在溶液中都呈现出相似的 2 组紫外吸收峰。其中,400~450nm 处的强烈吸收峰归属于分子内 π - π^* 电荷跃迁;500~700nm 处的吸收峰归属于分子内给受体间的电荷转移跃迁(ICT)。与 ITB-T-ID-TOR 和 ITB-T-ID-TCOA 相比,含三芳胺结构的 DITB-T-ID-TOR 和 DITB-T-ID-TCOA 呈现出更宽的吸收光谱,其最大边缘吸收达到 850nm,这表明 DITB-T-ID-TOR 和 DITB-T-ID-TCOA 具有更强的 ICT 效应。与溶液中的紫外吸收光谱相比,这 4 种化合物在固体薄膜中都呈现出较小红移的紫外吸收光谱,这可能是由于这类化合

表 1 ITB-T-ID-TOR, ITB-T-ID-TCOA, DITB-T-ID-TOR 和 DITB-T-ID-TCOA 光物理性能数据

Compounds	$\lambda_{\text{abs}} [\text{aq}] / \text{nm}$	$\lambda_{\text{abs}} [\text{film}] / \text{nm}$	$E_{\text{gopt}} / \text{eV}$
ITB-T-ID-TOR	435, 608	439, 611	1.57
ITB-T-ID-TCOA	456, 610	460, 613	1.55
DITB-T-ID-TOR	418, 648	425, 652	1.48
DITB-T-ID-TCOA	460, 653	466, 655	1.44

物的平面性较差,并未有效形成分子间堆积。根据固体薄膜中的紫外吸收性能,这 4 种化合物的光学能隙为 1.44~1.57 eV,具体见表 1。

2.4 电化学性能研究

以 0.1 mol/L 四丁基六氟磷酸胺(Bu_4NPF_6)的乙腈溶液为电解质溶液,Ag/AgCl 为参比电极,二茂铁/二茂铁盐(Fc/Fc^+)作为内标,通过循环伏安法(CV)测试了这 4 种化合物的电化学性能,相关数据总结见表 1。如图 4 所示,内标二茂铁测试的氧化还原电位为 0.08 V (vs Ag/AgCl)。这 4 种化合物的氧化电位和还原电位分别在 0~0.7 V 和 -0.7~-1.5 V 之间(表 2)。二茂铁/二茂铁盐相对于标准氢电极电位为 4.8 V,根据公式 $E_{\text{HOMO}}(\text{eV}) = -(E_{\text{ox}} + 4.8 - 0.08)$ 和 $E_{\text{LUMO}}(\text{eV}) = -(E_{\text{red}} + 4.8 - 0.08)$ 分别计算出 ITB-T-ID-TOR, ITB-T-ID-TCOA, DITB-T-ID-TOR 及 DITB-T-ID-TCOA 四个分子的最高占据轨道能级(HOMO)和最低空轨道能级(LUMO),详细数据表 2。显然,基于绕丹宁端基化合物的 ITB-T-ID-TOR 和 DITB-T-ID-TOR 呈现出更低 HOMO 能级,导致其具有相对较宽的电子能级,这与其光学带隙的结果是一致的。与光学带隙相比,电化学能级具有更宽的能隙,这主要是由于电化学测试中存在电子的氧化和还原过程,导致电化学的能级更宽。

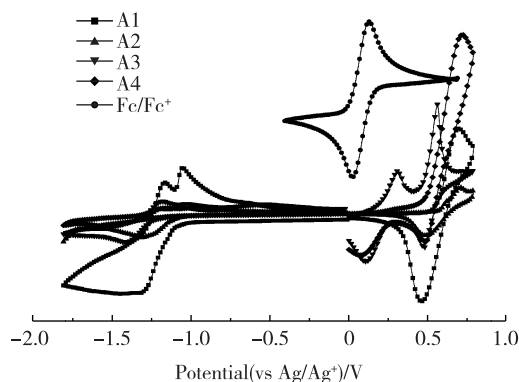


图 4 ITB-T-ID-TOR、ITB-T-ID-TCOA、DITB-T-ID-TOR、DITB-T-ID-TCOA 的电化学曲线图

表 2 ITB-T-ID-TOR, B-T-ID-TCOA, DITB-T-ID-TOR 和 DITB-T-ID-TCOA 的电化学数据

Compounds	E_{ox}/V	E_{red}/V	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	E_{g}/eV
ITB-T-ID-TOR	0.51	-1.07	-5.23	-3.65	1.58
ITB-T-ID-TCOA	0.53	-1.02	-5.25	-3.70	1.55
DITB-T-ID-TOR	0.44	-1.08	-5.16	-3.64	1.52
DITB-T-ID-TCOA	0.43	-1.06	-5.15	-3.66	1.49

3 结 论

报道了一类基于 10-甲氧基亚氨基芪和异靛蓝的 D- π -A- π -A 有机小分子本体异质结给体材料(ITB-T-ID-TOR、ITB-T-ID-TCOA、DITB-T-ID-TOR 和 DITB-T-ID-TCOA)。通过核磁共振氢谱、碳谱和飞行时间质谱表征了它们的分子结构;利用热失重分析、紫外吸收和电化学测试研究了它们的光物理性能;初步探讨了给体单元的大小和末端受体单元的结构对 D- π -A- π -A 分子光物理性能的影响。研究表明:①分子中具有较大的给体单元结构可有利于增加分子的紫外吸收性能;②不同受体单元的末端基团对分子的 HOMO 能级具有较大的影响。

参考文献:

[1]QIAN X, ZHU Y Z, SONG J, et al. New donor- π -acceptor type triazatruxene derivatives for highly efficient dye-sensitized solar cells[J]. Organic letters, 2013, 15(23): 6034-6037.

- [2] YANG J, GANESAN P, TEUSCHER J, et al. Influence of the donor size in D- π -A organic dyes for dye-sensitized solar cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(15): 5722-5730.
- [3] 王艳宾, 王腾, 罗钟琳, 等. 基于主链中含有呋喃基窄能带隙聚合物的设计与合成[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2016, 28(4): 36-42.
- [4] ZENG S, YIN L, JI C, et al. D- π -A- π -D type benzothiadiazole-triphenylamine based small molecules containing cyano on the π -bridge for solution-processed organic solar cells with high open-circuit voltage[J]. *Chem Commun*, 2012, 48(86): 10627-10629.
- [5] KIM T D, LEE K S. D- π -A conjugated molecules for optoelectronic applications[J]. *Rapid Commun*, 2015, 36(11): 943-958.
- [6] LYU A, STOLTE M, WURTHNER F. Head-to-tail Zig-Zag packing of dipolar merocyanine dyes affords high-performance organic thin-film transistors[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(36): 10512-10515.
- [7] GRIMSDALE A C, LEOK C K, MARTIN R E, et al. Synthesis of light-emitting conjugated polymers for applications in electroluminescent devices[J]. *Chem Rev*, 2009, 109(3): 897-1091.
- [8] DUAN L, QIAO J, SUN Y, et al. Strategies to design bipolar small molecules for OLEDs: donor-acceptor structure and non-donor-acceptor structure[J]. *Adv Mater*, 2011, 23(9): 1137-1144.
- [9] ELLINGER S, GRAHAM K R, SHI P, et al. Donor-acceptor-donor-based π -conjugated oligomers for nonlinear optics and near-IR emission[J]. *Chem Mater*, 2011, 23(17): 3805-3817.
- [10] GONG Y, TAN Y, LIU J, et al. Twisted D- π -A solid emitters: efficient emission and high contrast mechanochromism[J]. *Chem Commun*, 2013, 49(38): 4009-4011.
- [11] TANG X, BAI Q, PENG Q, et al. Efficient deep blue electroluminescence with an external quantum efficiency of 6.8% and CIE $y < 0.08$ based on a phenanthroimidazole-sulfone hybrid donor-acceptor molecule[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(20): 7050-7057.
- [12] SASAKI S, NIKO Y, IGAWA K, et al. Aggregation-induced emission active D- π -A binaphthyl luminophore with dual-mode fluorescence[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(63): 33474-33477.
- [13] ZHAO J, LI Y, YANG G, et al. Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents[J]. *Nat energy*, 2016(1): 15027-15034.
- [14] DENG D, ZHANG Y, ZHANG J, et al. Fluorination-enabled optimal morphology leads to over 11% efficiency for inverted small-molecule organic solar cells[J]. *Nat Commun*, 2016, 7: 13740-13749.
- [15] LI S S, YE L, ZHAO W C, et al. Energy-level modulation of small-molecule electron acceptors to achieve over 12% efficiency in polymer solar cells[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(42): 9423-9429.
- [16] WANG Y F, YANG C C, CHEN J, et al. Influence of the donor size in panchromatic D- π -A- π -A dyes bearing 5-phenyl-5H-dibenzo- $[b, f]$ azepine units for dye-sensitized solar cells[J]. *Dyes and Pigments*, 2016, 127: 204-212.
- [17] WANG E, MAMMO W, ANDERSSON M. 25th anniversary article: isoindigo-based polymers and small molecules for bulk heterojunction solar cells and field effect transistors[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(12): 1801-1826.

(责任编辑:李艳)