

Selbstorganisierte Gelbildner für die organische Elektronik

Sukumaran Santhosh Babu, Seelam Prasanthkumar und
Ayyappanpillai Ajayaghosh*

Gele · Ladungstransfer · Molekulare Funktionseinheiten · Selbstorganisation · Solarzellen

Die Natur erzeugt Materialien durch chemische Synthese und molekulare Selbstorganisation unter Beteiligung nichtkovalenter Kräfte. Wissenschaftler haben von diesen Phänomenen gelernt und dieses Wissen genutzt, um selbstorganisierte künstliche Materialien vielfältiger Größen, Formen und Eigenschaften für ein breites Spektrum von Anwendungen herzustellen. Ein besonders interessantes Gebiet ist die lösungsmittelunterstützte Gelierung funktioneller organischer Moleküle zur Bildung eindimensionaler Fasern. Solche Fasern weisen hervorragende elektronische Eigenschaften auf und sind vielversprechende Materialien für die organische Elektronik, insbesondere für Heterokontakt-Solarzellen. Dieser Kurzaufsatz beschreibt, wie Methoden der molekularen Selbstorganisation zur Entwicklung weicher funktioneller Materialien mit Anwendungen in elektronischen Bauelementen wie organischen Feldeffekttransistoren und organischen Solarzellen beigetragen haben.

1. Einführung

Die Natur ist auf unvergleichliche Weise befähigt, eine Vielzahl von selbstorganisierten weichen Materialien zu erschaffen. Eingebettet im weichen Gewebe ihres Organismus verrichten diese Materialien jahrelang und ohne zu versagen ihre Funktion. Demgegenüber können künstliche weiche Materialien in den allermeisten Fällen nicht direkt in Funktionseinheiten wie z.B. elektronischen Bauelementen eingesetzt werden. Dementsprechend wird dieses Gebiet von anorganischen Materialien und den daraus hergestellten „harten“ elektronischen Bauelementen beherrscht. Indes hat die Suche nach immer besseren und kleineren Bauelementen zunehmend auch die Entwicklung funktioneller Materialien auf der Basis organischer Moleküle vorangetrieben. Teil dieser Entwicklung war die Begründung des Gebietes der

organischen und Polymerelektronik. Auch die Idee einer molekularen oder supramolekularen Elektronik wurde vorgeschlagen, jedoch befindet sich dieses Thema noch im konzeptuellen Stadium. Damit solche Technologien zur Entfaltung kommen können, müssen formstabile Materialien entworfen werden, deren individuelle molekulare

Bausteine selbstorganisiert sind. Die verständige Auswahl der molekularen Komponenten und Wechselwirkungsarten bildet den Schlüssel für den Entwurf solcher Materialien.^[1,2]

Die Gelierung organischer Moleküle hat sich über die Jahre zu einer exzellenten Strategie für den Aufbau supramolekularer Anordnungen mit gezielt einstellbaren Eigenschaften entwickelt.^[3–11] Besonders wichtig waren im letzten Jahrzehnt Entwicklungen auf dem Gebiet der molekularen Gele und weichen Materialien mit elektronischen Eigenschaften, da diese Systeme die Möglichkeit bieten, molekular gebundene Information auf die nanoskopische und makroskopische Ebene zu übertragen.^[7–9] Hierbei sind π -konjugierte Moleküle wegen ihrer gut abstimmbaren optoelektronischen Eigenschaften die Moleküle der Wahl. Eine Vielzahl von π -Systemen wurde zur Herstellung von Organogelen mit supramolekularen Strukturen unterschiedlichster Größen, Formen und Eigenschaften genutzt. Darunter befinden sich auch solche mit elektronischer Leitfähigkeit und Ladungsträgerbeweglichkeit, die Anwendungen in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) und organischen Solarzellen (OSCs) finden könnten. Diese Entwicklungen gaben Hoffnung für den Einsatz der Gelchemie als ein Werkzeug zur Erschaffung optimierter funktioneller Anordnungen. Die

[*] Dr. S. S. Babu, S. Prasanthkumar, Dr. A. Ajayaghosh
Photosciences and Photonics Group, Chemical Sciences and Technologies Division, National Institute for Interdisciplinary Science and Technology (NIIST), CSIR, Trivandrum (Indien)
E-Mail: ajayaghosh62@gmail.com
Homepage: <http://w3rrlt.csir.res.in/photo/people/draajayaghosh/Homepage.html>

technologische Bedeutung dieses Konzepts bezieht sich aus den einstellbaren Größen, Formen und optoelektronischen Eigenschaften molekularer Gelbildner sowie der Fähigkeit einer Gelmatrix, unterschiedlichste Komponenten aufzunehmen, um so effiziente Ladungstransporteigenschaften herzustellen. Obgleich diese ersten Ergebnisse vielversprechend sind, befindet sich die reale Anwendung von Organogelbildnern in elektronischen Bauelementen noch im Anfangsstadium, und ein echter Durchbruch wurde bis heute nicht erzielt. Die Zahl an Forschungsartikeln mit Bezug auf die Anwendung von Gelen in der Entwicklung energieeffizienter Bauelemente ist überschaubar. Deshalb braucht es Grundlagenforschung, um die Eigenschaften und Leistungsmerkmale gelbasierter elektronischer Materialien zu optimieren.

In diesem Kurzaufsatz stellen wir jüngste Entwicklungen im Bereich selbstorganisierter weicher Materialien mit elektronischer Funktion heraus. Dabei gehen wir vor allem auf die Rolle der Gelchemie und deren zukünftige Aussichten im Bereich der organischen Elektronik, insbesondere der organischen Photovoltaik ein. Wir beschreiben, wie das Konzept der molekularen Selbstorganisation technologische Bedeutung für die Entwicklung von Materialien für elektronische Bauelemente errungen hat. Wir beginnen mit einer Diskussion der jüngst in Erscheinung getretenen Anwendung von Selbstorganisierten und Gelen in OSCs und OFETs und gehen dann zu neueren Beispielen elektronisch relevanter Gelbildner über.

2. Organogele in der Photovoltaik

Im zurückliegenden Jahrzehnt wurden großen Forschungsanstrengungen im Bereich der organischen Photovoltaik unternommen.^[12,13] Die Vorteile von OSCs liegen in der Verfügbarkeit einer großen Zahl chemischer Strukturen, ihrer einfachen Fertigung, ihrer mechanischen Flexibilität und ihren niedrigen Kosten.^[14] Eine wichtige Voraussetzung für das Funktionieren einer OSC ist die richtige supramolekulare Anordnung des Donors (D) und Akzeptors (A) zur effizienten Ladungstrennung der photoinduzierten Exzitonen und dem schnellen Weitertransport der Elektronen in einem Bulk-Heterokontakt (BHJ).^[15] In einer ersten Stufe wurden in farbstoffsensibilisierten Solarzellen (DSSCs) niedermolekulare Gelbildner als quasi-feste gelierte Elektrolyte genutzt, um das flüchtige organische Lösungsmittel innerhalb der Solarzelle zu halten, was Vorteile für die Herstellung und bessere Leistungsmerkmale der Bauelemente mit sich brachte.^[16–18]

Im Bereich der Dünnschicht-Solarzellen wurden BHJ-SCs aus regioregulärem Poly(3-hexylthiophen) (P3HT; **1**) als Donor und [6,6]-Phenyl-C₆₁-butyrsäuremethylester (PCBM) als Akzeptor intensiv untersucht (Schema 1).^[19] Zahlreiche Studien zum Einfluss der Temperprozeduren, der Regioregularitäten und des Molekulargewichts des Donors wurden ausgeführt, um den Wirkungsgrad dieser Donor-Akzeptor (D-A)-Systeme zu verbessern.^[20] Huang und Mitarbeiter untersuchten kürzlich den Einfluss der zeit- und konzentrationsabhängigen Gelbildung auf die optischen Eigenschaften von **1**



Sukumaran Santhosh Babu promovierte 2009 am National Institute for Interdisciplinary Science and Technology, Indien, bei Dr. A. Ajayaghosh. Nach einem Forschungsaufenthalt am MPI-NIMS International Joint Laboratory bei Prof. Helmuth Möhwald und Dr. Takashi Nakanishi schloss er sich der Arbeitsgruppe von Dr. Nakanishi als Postdoktorand an. Seine Forschungen gelten der Selbstorganisation, den photophysikalischen Eigenschaften und der Anwendung supramolekularer funktioneller Anordnungen.



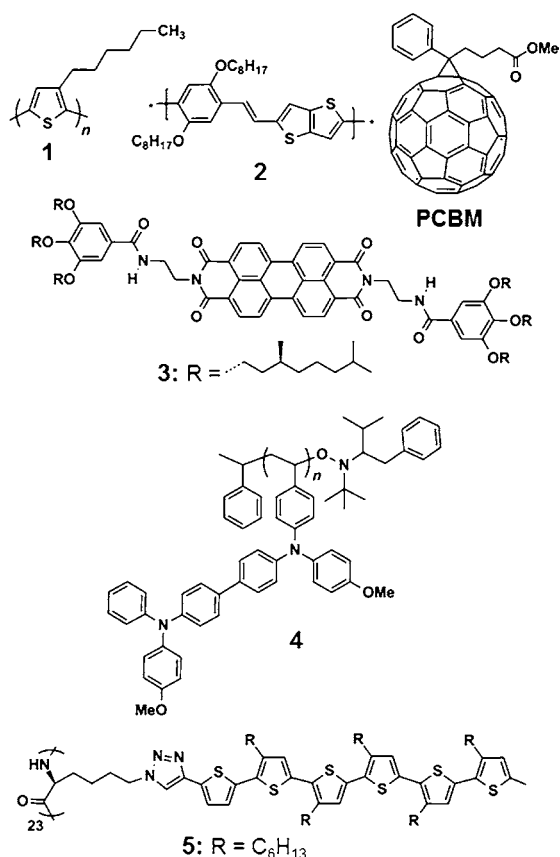
Seelam Prasanthkumar studierte Chemie an der Hyderabad Central University, Andhrapradesh, Indien (M.Sc. 2005). Seit 2006 promoviert er bei Dr. A. Ajayaghosh über leitfähige Organogele, insbesondere über den Entwurf, die Synthese und die Selbstorganisation von molekularen Drähten aus Oligo(thienylenvinylen).



Ayyappanpillai Ajayaghosh ist CSIR-Wissenschaftler am National Institute for Interdisciplinary Science and Technology in Trivandrum, Dean of Chemical Sciences der Academy of Scientific and Innovative Research in Neu-Delhi und Mitglied der Indian Academy of Sciences in Bangalore. Seine Forschungen gelten funktionellen organischen und makromolekularen Materialien, funktionellen Farbstoffen und Fluorophoren, Nanostrukturen, Organogelen, lichtsammlenden Einheiten und molekularen Sonden.

und die Leistungsmerkmale der 1/PCBM-BHJ-SC.^[21] Die Ergebnisse zeigten, dass Solarzellen, deren photoaktive Schicht durch Schleuderbeschichtung aus *o*-Xylol-Lösungen hergestellt wurde, nach kürzeren Alterungsphasen höhere Kurzschlussstromdichten (J_{sc}) aufwiesen. Nach 2 h Alterung wurden ein J_{sc} -Wert von 12.57 mA cm⁻², eine Leerspannung (V_{oc}) von 0.59 V, ein Füllfaktor (FF) von 0.51 und eine vernünftig hohe Energieumwandlungseffizienz (PCE) von 3.78 % beobachtet.

Das Molekulargewicht (M_w) des Gelbildners hat einen beträchtlichen Einfluss auf das Gelierungsverhalten, wie z. B. im Fall von Polythiophen **1** demonstriert wurde, was sich wiederum in den Leistungsmerkmalen der Solarzelle niederschlägt. Die Lösung eines niedermolekularen Polymers ($M_w = 26\,200$, $M_n = 13\,000$ g mol⁻¹) zeigte kein Anzeichen einer Gelbildung, während sich Lösungen eines Polymers mittleren Molekulargewichts ($M_w = 72\,800$, $M_n = 34\,400$ g mol⁻¹) binnen Minuten in ein Gel verwandelten und die Gelbildung eines hochmolekularen Polymers ($M_w = 153\,800$, $M_n = 62\,500$ g mol⁻¹) spontan war (Figure 1a).^[22] Bei einem gemischten Polymer bestehend aus 80 Gew.-% eines niedermolekularen und 20 Gew.-% eines hochmolekularen Polymers setzte nach mehreren Stunden Gelbildung ein, und man



Schema 1. Chemische Strukturen der Verbindungen 1–5.^[21–26]

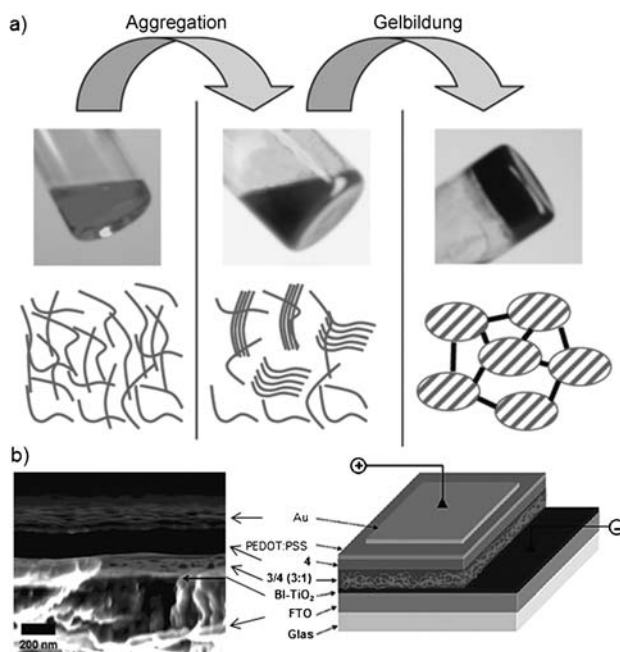


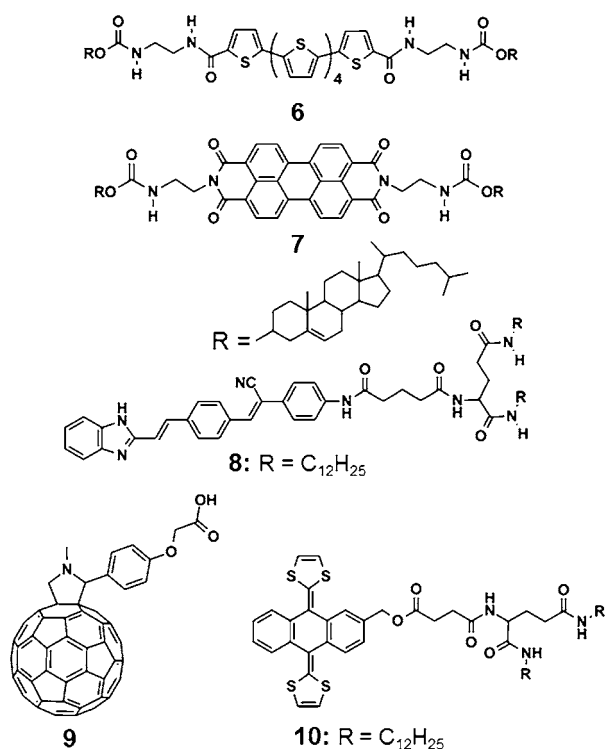
Abbildung 1. a) Photographie und schematische Darstellung der zweistufigen Gelbildung von 1.^[22] b) SEM-Querschnitt und allgemeiner Aufbau einer aus 3 und 4 hergestellten Solarzelle mit invertierter Zellkonfiguration.^[25] Wiedergabe mit Genehmigung der American Chemical Society.

beobachtete eine beträchtlich erhöhte Solarzelleffizienz. Dank einer verbesserten Phasentrennung und verringerten Rekombination zwischen Polymer 2 und PCBM zeigten Solarzellen, die aus faserförmigen Aggregaten des ultraschallbehandelten, PCBM enthaltenden Polymergels hergestellt wurden, verbesserte Leistungsmerkmale.^[23] Interessanterweise zeigten die polymeren Gelfasern eine höhere Löcherbeweglichkeit und infolgedessen höhere J_{sc} -Werte bei unveränderten V_{oc} -Werten. Die Herstellung von Solarzellen unter Verwendung einer vorab aggregierten Polymergelsuspension ist somit eine vielversprechende Methode zur Erhöhung der Energieumwandlungseffizienz, ohne dabei den V_{oc} -Wert zu beeinträchtigen. In einer anderen Arbeit wurden durch Sprühbeschichtung hergestellte dünne Filme aus nanoporösen submikrometergroßen Gelpartikeln von 1 als lösungsprozessierbare Tinten in Solarzellen eingesetzt.^[24] Die erhaltenen Solarzellen, die außerdem PCBM als Akzeptor enthielten, zeigten eine PCE von 0.18 % ($J_{sc} = 1.2 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.42 \text{ V}$ und $FF = 0.36$).

Die durch Wasserstoffbrücken vermittelte Selbstorganisation des niedermolekularen Perylenbisimid-Organogelbildners 3 vom n-Typ (Schema 1) in Gegenwart des amorphen Poly(vinylidimethoxytetraphenylbenzidins) 4 vom p-Typ wurde zur Bildung von Nanostrukturen mit großflächigen D-A-Grenzflächen genutzt, die beste Voraussetzungen für einen idealen supramolekularen Heterokontakt mitbringen (Abbildung 1b).^[25] Die aus 3 und 4 (3:1) gefertigte Solarzelle zeigte maximale Kenndaten von $J_{sc} = 0.28 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 390 \text{ mV}$, $FF = 38 \%$ und $PCE = 0.041 \%$ (Abbildung 1b). Auch BHJ-Zellen aus 5 und PCBM (1:2) zeigten erhöhte Effizienzen und Kurzschlussströme. Eine mögliche Ursache für die erhöhten J_{sc} -Werte könnte die helicale Anordnung der Chromophore sein, die in der Bildung bevorzugter Ladungstransportdomänen resultiert.^[26]

Eine Anwendung des Konzepts der Selbstsortierung auf Organogele aus D-A-Systemen kann bei der Entwicklung von organischen Heterokontakt-Halbleitern hilfreich sein. Zum Beispiel wurde ein Zweikomponenten-Gel aus Thiophen 6 und Perylenbisimid 7 (Schema 2), das aus verflochtenen Fasern aufgebaut ist, zur Herstellung von Photovoltaikenelementen genutzt.^[27] Die Kreuzungspunkte der Fasern sind äquivalent zu p-n-Heterokontakten (Abbildung 2a). Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht erzeugten die Filme einen anodischen Photostrom. Das Wirkungsspektrum des Photostroms überlappt außerdem perfekt mit dem Absorptionsspektrum, was darauf hinweist, dass sowohl 6 als auch 7 als effiziente photoaktive Spezies für die Photostromerzeugung wirken (Abbildung 2b).

Ein Vergleich der Änderung der Emissionsintensitäten des Gels 8 (Schema 2) bei Zusatz von Fulleren (C₆₀) oder der C₆₀-Säure 9 offenbarte eine relativ wirksame Emissionslöschung in letzterem Fall als Ergebnis der Bildung eines stabilen Wasserstoffbrückenkomplexes (2:1).^[28] Photovoltaikzellen, die Hybridgele von 8 und 9 (2:1) als aktive Schicht enthielten, zeigten stabilere und höhere Photoströme als Zellen, die 8 und C₆₀ im gleichen Verhältnis enthielten. Der Photostrom steigt außerdem proportional mit der positiven Vorspannung der ITO-Elektrode an. Das Gelbildungsvermögen des Tetrathiafulvalen(TTF)-Derivats 10 (Schema 2)



Schema 2. Chemische Strukturen der Verbindungen 6–10.^[27–29]

konnte durch Zusatz von C₆₀ oder PCBM verbessert werden, da ein intermolekularer 2:1-Ladungstransferkomplex zwischen den geometrisch und elektronisch komplementären exTTF- und C₆₀-Einheiten entsteht.^[29] Der photoinduzierte Elektronentransfer von exTTF **10** auf PCBM führt zu einer schnellen Erzeugung von Ladungsträgern und infolgedessen einem stabilen, schnellen und reproduzierbaren kathodischen Photostrom von 25 nA cm⁻². Die Organogelbildung erweist sich somit als ein entscheidender Faktor, um gute Kontaktflächen, eine effiziente Ladungstrennungen zwischen Donor und Akzeptor auf molekularer Ebene und einen effizienten Ladungskanal entlang der Faserrichtung zu erhalten.

Eine nähere Betrachtung einiger der oben genannten Studien offenbart, dass die aus Organogelen hergestellten Bauelemente nicht die Effizienz polymerbasierter Solarzellen erreichen. Auf der anderen Seite bieten Organogele den Vorteil einer monodispersen Verteilung der Moleküle, ganz im Unterschied zur Polydispersität und dem Vorkommen von Strukturdefekten bei Polymeren. Die spontane Selbstorganisation der Gelbildner zu mikrometergroßen Fasern und die Gegenwart großer Anteile an isolierenden Alkylketten könnten die Ursachen für die schlechten Leistungsmerkmale sein. Deshalb ist es wichtig, Gelbildner zu entwerfen, deren Selbstorganisation auf einige Nanometer begrenzt werden kann, sodass Nanostrukturen einheitlicher Längenverhältnisse gebildet werden. Darüber hinaus ist es wichtig, die Zahl der Alkylketten zu minimieren, um einen engeren Kontakt der Moleküle zu ermöglichen und die Selbstorganisation der Donor-Akzeptor-Komplexe steuern zu können.

3. Organogele in OFETs

Jüngste Befunde, dass organische Nanofunktionseinheiten auf der Basis selbstorganisierter Strukturen verbesserte Leistungsmerkmale aufweisen, waren der Auslöser für Studien zur Verwendung von Organogelbildnern in OFETs.^[30] OFETs sind Schlüsselkomponenten für elektronische Etiketten, flexible Schaltkreise, elektronisches Papier, Sensoren und die Steuerelektronik von Aktivmatrixdisplays.^[31,32] Da die Ladungsträgerbeweglichkeit ein Maß für die Elektronen- oder Löcherbewegung durch einen Halbleiter ist, spielt die intermolekulare Anordnung eine entscheidende Rolle für den Entwurf von OLEDs.^[33,34] Die Anordnung von Molekülen durch lösungsmittelunterstützte Gelbildung bietet sich daher als ein geeigneter Ansatz für die Entwicklung nanometergroßer Architekturen zur Herstellung von OFETs an.

Oligo- und Polythiophene sind aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften, die auf die ausgedehnte Konjugation der Moleküle zurückzuführen sind, besonders geeignete Kandidaten für die Herstellung von OFETs. Ähnlich gute elektronische Eigenschaften wie von Oligomeren und Polymeren lassen sich jedoch auch mit selbstorganisierten niedermolekularen Verbindungen basierend auf starken excitonischen Wechselwirkung und Elektronen-Hopping erreichen. Der erste OFET auf der Basis eines Organogels wurde von Lee und Mitarbeitern beschrieben, die durch Organogelierung des Dodecyl-substituierten Thienylvinylantracens **11** erzeugte Nano-/Mikrofasern einsetzten (Schema 3).^[35] Die

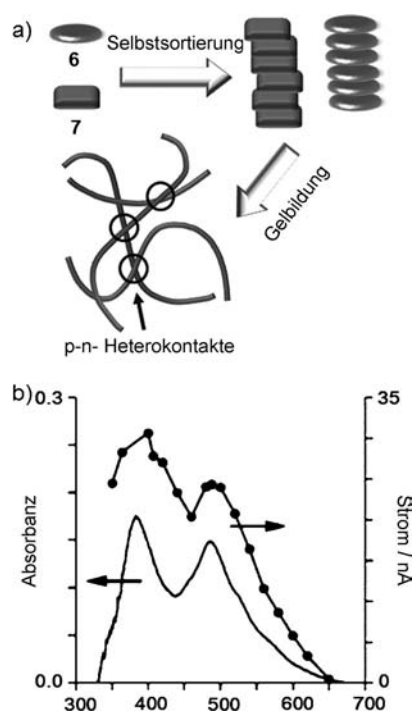
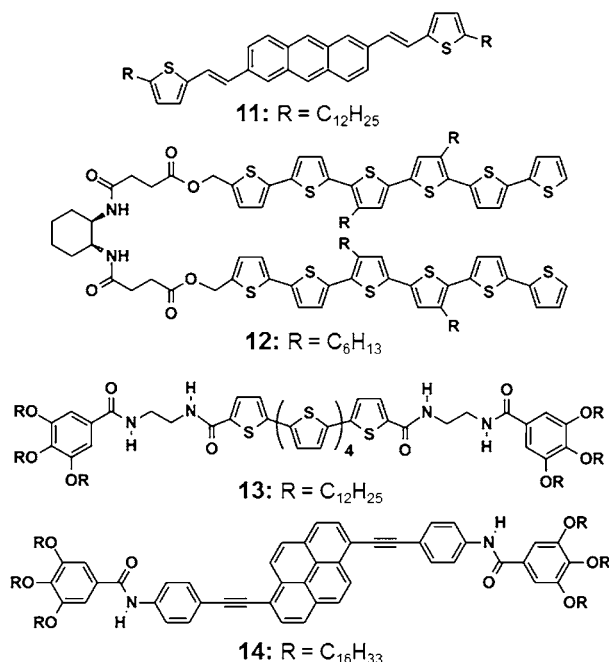


Abbildung 2. a) Prinzip der Selbstsortierung zur Bildung des Organogels aus **6** und **7** mit p-n-Heterokontakten. b) Absorptionsspektrum und Photostromwirkungsspektrum des aus dem selbstsortierten Gel von **6** und **7** erzeugten Films auf einer Indiumzinnoxid (ITO)-Elektrode. Angelegtes Potential: 0.2 V vs. Ag/AgCl.^[27] Wiedergabe mit Genehmigung der American Chemical Society.

Einzelnanofasertransistoren (Abbildung 3 a,b) aus **11** zeigten Charakteristika vom p-Typ mit einer Löcherbeweglichkeit (μ) von $0.48 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und einem An/Aus-Stromverhältnis von 10^5 , während im Fall eines dünnen Films von **11** eine Löcherbeweglichkeit im Bereich $0.02\text{--}0.05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ beobachtet wurde. Interessant ist, dass bei einer Verringerung der FET-Kanalweite auf 70 nm eine hohe Beweglichkeit der Einzelnanofasertransistoren von $8.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ resultierte.



Schema 3. Chemische Strukturen der Verbindungen **11–14**.^[35–38]

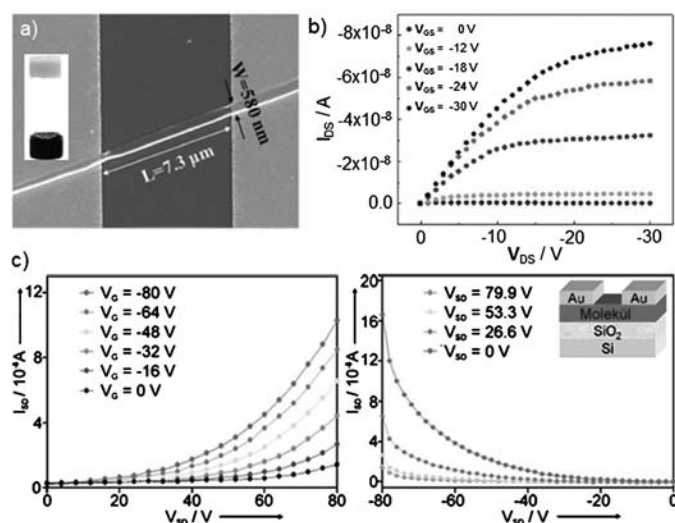


Abbildung 3. a) SEM-Bild des Einzelnanofasertransistors aus **11**. Der Einschub zeigt eine Photographie des Dimethylsulfoxid-Gels von **11**.^[35] b) Ausgabesignale eines Einzelnanofasertransistors aus **11**. Abdruck mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. c) $I_{\text{DS}}\text{--}V_{\text{DS}}$ -Kurven bei unterschiedlichen Gate-Vorspannungen (links) und Transduktions-signalen (rechts) des OFET-Elements mit Filmen von **12**, die aus Toluol abgeschieden wurden. Der Einschub zeigt den Aufbau des OFET mit oberliegendem Gate.^[36] Abdruck mit Genehmigung der American Chemical Society.

Ein Vergleich von OFETs auf Basis des halbleitenden Oligothiophens **12** (Schema 3) offenbarte, dass selbstorganisierte Fasern, die aus Toluol abgeschieden wurden, eine um eine Größenordnung höhere Löcherbeweglichkeit aufweisen ($3.46 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) als Filme, die aus nicht-aggregierenden Lösungsmitteln wie Chlorbenzol ($9.42 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) oder *o*-Chlorbenzol ($1.79 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) abgeschieden wurden (Abbildung 3c).^[36] Die selbstorganisierten eindimensionalen Nanostrukturen des Quinquethiophenderivats **13** (Schema 3) ergaben eine Löcherbeweglichkeit von $2.34 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in einem Dünnschichttransistor mit oberliegendem Gate.^[37] Die Gelfasern des Pyren-substituierten 4-Ethynylphenylaminoacylderivats **14** zeigten gute Elektronen- und Löchertransporteigenschaften sowie eine hohe Lichtemission im Bereich hoher Source-Drain-Spannungen.^[38] Ein OFET-Element bestehend aus dem mit einem α -helikalen Polypeptid funktionalisierten Thiophen **5** als Gelbildner und PCBM (1:2; Schema 1) zeigte eine höhere Löcherbeweglichkeit ($1.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) als entsprechende Systeme ohne Gelbildner.^[26]

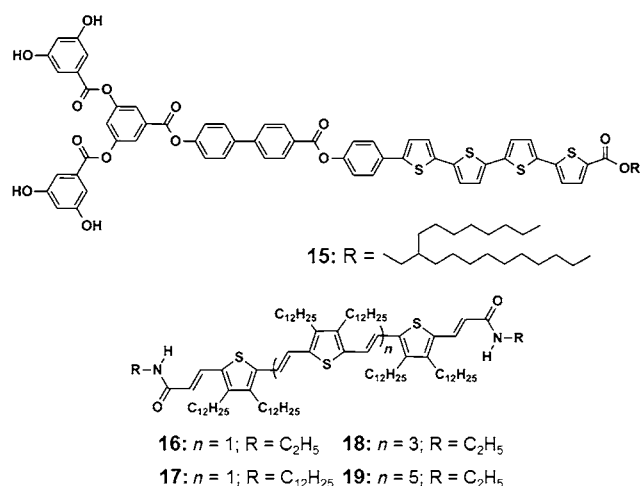
Lutsyk et al. führten eine vergleichende Studie von OFETs auf der Basis des Polythiophens **1** durch, die durch Schleuder- oder Sprühbeschichtung mit entweder frischen oder gealterten Lösungen hergestellt wurden.^[39] Unabhängig von der Abscheidungstechnik zeigten Filme, die mit frischen Lösungen hergestellt wurden, in allen Fällen Ladungsträgerbeweglichkeiten in der Größenordnung von $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Im Vergleich dazu zeigten Filme, die mit gealterten Lösungen hergestellt wurden, um mindestens eine Größenordnung höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten von bis zu $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass die bei der Alterung aufgrund der Ausrichtung der Nanofasern und der Gelbildung entstehende Anisotropie einen beträchtlichen Einfluss auf die Ladungsträgerbeweglichkeit hat. Im obigen Fall wurde der Effekt der verbesserten Organisation der halbleitenden Gelbildnermoleküle in Form selbstorganisierter 1D-Nanostrukturen zugeschrieben, deren starke Überlappung der π -Orbitale eine höhere Löcherbeweglichkeit und somit bessere Ladungstransportkanäle bedingt.

Anzumerken ist, dass, ähnlich wie im Fall der OSCs, über die Verwendung von Organogelen in OFETs sehr viel seltener berichtet wurde als über Polymer-OFETs. Obschon die elektronischen Eigenschaften molekularer Selbstorganisate und Gele in vielen Fällen mit denen von Polymeren vergleichbar sind, sind die erzielten Leistungsmerkmale der Organogel-Bauelemente relativ schlecht. Mögliche Ursachen könnten auch hier die spontane Selbstorganisation zu übergroßen Fasern, die Gegenwart einer großen Zahl aliphatischer Seitenketten und die amorphe Natur der Selbstorganisate sein. Eine weitere Herausforderung besteht darin, eine makroskopische Ausrichtung der Selbstaggregate zwecks besserer Leistungsmerkmale zu erreichen. Ungeachtet dieser Probleme erscheinen zunehmend ermutigende Ergebnisse in Bezug auf verbesserte elektronische Eigenschaften von Selbstorganisaten und Gelen. Die Organogelbildung wird deshalb weiterhin als eine Strategie zur Entwicklung kostengünstiger, flexibler organischer Transistoren verfolgt werden.

4. Leitfähige Organogele

Im folgenden Abschnitt fassen wir jüngste Entwicklungen im Bereich leitfähiger Materialien aus selbstorganisierten funktionellen π -konjugierten Molekülen zusammen. Die Entwicklung solcher weichen Materialien ist bedeutsam für den Entwurf energieeffizienter Funktionseinheiten.^[40] Die engen intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb von Gelen können zu supramolekularen leitfähigen Nanodrähten mit verbesserten Leitfähigkeiten führen.^[40–42] Die gezielte Kontrolle des Selbstorganisationsprozesses während der Gelbildung ist jedoch eine Herausforderung. In vielen Fällen wurden daher die Leitfähigkeiten sowohl von Filmen als auch von Nanostrukturen, die aus Lösungen unterschiedlicher Substrate gebildet wurden, erforscht.^[43–48]

Wie bereits erwähnt, zählen Thiophene zu den am häufigsten eingesetzten organischen heterogenen Bausteine für die Herstellung von leitfähigen Materialien. Thiophene sind präparativ leicht zugänglich und weisen einzigartige optoelektronische, Redox- und Ladungstransporteigenschaften auf.^[49] Stupp und Mitarbeiter nutzten die charakteristische Mikrophasensegregation von Diblockcopolymeren während der Selbstorganisation, um elektrisch aktive und funktionelle supramolekulare Architekturen des Oligothiophens **15** (Schema 4) zu erhalten.^[50] Die größere Überlappung der π -



Schema 4. Chemische Strukturen der Verbindungen **15**–**19**.^[50–52]

Orbitale entlang des Leitungspfades in Iod-dotierten Filmen von **15**, die aus einem Toluolgel abgeschieden wurden, führte zu einer um drei Größenordnungen höheren Leitfähigkeit ($7.9 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$) im Vergleich zu einem aus der Monomerlösung erhaltenen Film ($8.0 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$). Die Amid-funktionalisierten Trithienylvinylene (TTV)-Gelbildner **16** und **17** zeigten hohe Ladungstransporteigenschaften im selbstorganisierten Zustand in der Gegenwart von *N,N'*-Bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylendicarboximid (PDI).^[51] AFM-Bilder der Nanostrukturen von **16** und **17**, die aus *n*-Decan auf einer Glimmroberfläche abgeschieden wurden, ließen 1D-Fasern (**16**) bzw. verzahnte kurze Drähte mit T-Struktur (**17**) erkennen (Abbildung 4a,b).

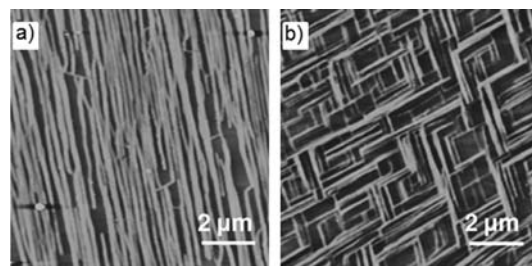


Abbildung 4. AFM-Bilder von a) **16** und b) **17**, die aus *n*-Decan auf frisch gespaltenem Glimmer abgeschieden wurden ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$). Z-Skalen: a) 40 nm und b) 20 nm.^[51] Abdruck mit Genehmigung der American Chemical Society.

Durch Tropfenbeschichtung aus Chloroform abgeschiedene Filme von **16** und **17** wurden durch zeitaufgelöste Mikrowellenleitfähigkeitsmessungen mittels Blitz-Photolyse (FP-TRMC) untersucht. Es wurden Ladungsträgerbeweglichkeiten von $\Sigma\mu_{\min} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. $4.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt, während Xerogele, die aus *n*-Decan/Chloroform-Gemisch (1:1) abgeschieden wurden, $\Sigma\mu_{\min}$ -Werte von $6.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. $7.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aufwiesen (Abbildung 5a,b). Durch Verlängerung der Konjugationslänge des Oligo(thienylvinylene)-Gelbildners (Bildung von **18** und **19**) wurden Organogele mit hohen Leitfähigkeiten erhalten.^[52] Leitfähigkeits-AFM-Messungen ergaben eine Leitfähigkeit von 0.93 nS der undotierten Faserbündel von **19**, die nach Dotierung mit Iod-Dampf dras-

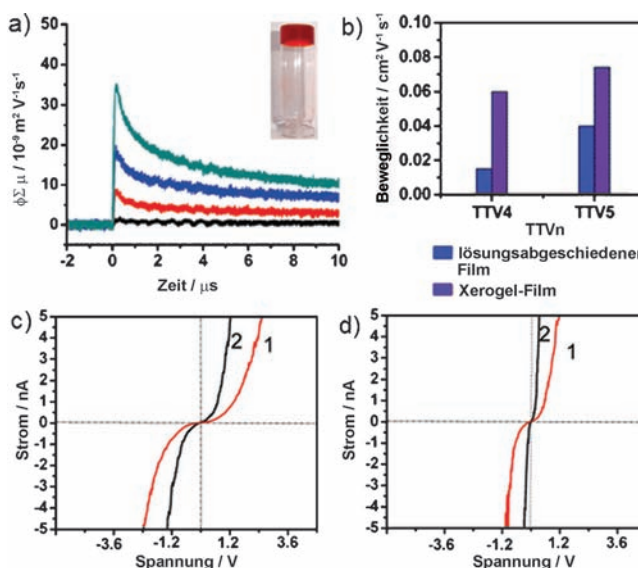
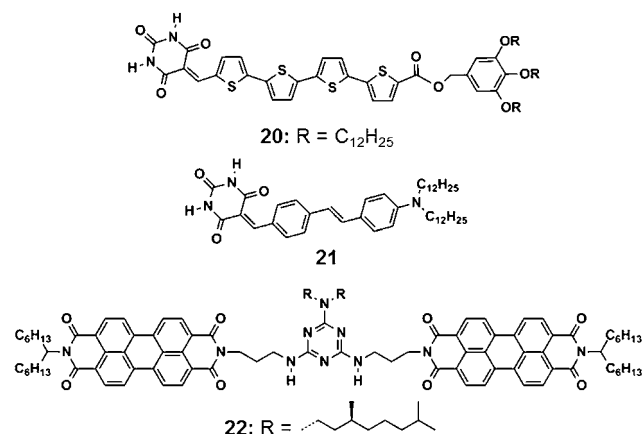


Abbildung 5. a) Transiente Leitfähigkeitsprofile (FP-TRMC, $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$) von Filmen aus **17** und PDI, abgeschieden aus *n*-Decan/Chloroform (1:1 v/v). Die Kurven entsprechen unterschiedlichen Verhältnissen von PDI zu **17**. Der Einschub zeigt eine Photographie des *n*-Decan-Gels von **16**. b) Vergleich der Ladungsträgerbeweglichkeiten von **16** und **17** in Filmen und Xerogelen.^[51] c,d) C-AFM-Messungen an Xerogelen von **18** und **19**, die aus *n*-Decan auf hochgeordnetem pyrolytischem Graphit (HOPG) abgeschieden wurden. *I*-*V*-Kurven von undotierten (c) und dotierten (d) Xerogelen von **18** (1) und **19** (2).^[52] Abdruck mit Genehmigung der American Chemical Society.

tisch auf 7.1 nS anstieg (Abbildung 5c,d). Die elektrischen Bulk-Leitfähigkeiten (σ) der undotierten Filme von **18** und **19** wurden bei Raumtemperatur mit der Vier-Sonden-Methode gemessen und betrugen 6.4×10^{-4} bzw. $4.9 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. Nach Dotierung mit Iod-Dampf stiegen die Werte um zwei Größenordnungen auf 1.0×10^{-2} bzw. 4.8 S cm^{-1} .

Das Barbitursäure-funktionalisierte Quaterthiophen **20** (Schema 5) bildet leitfähige Gele durch die Bildung kom-



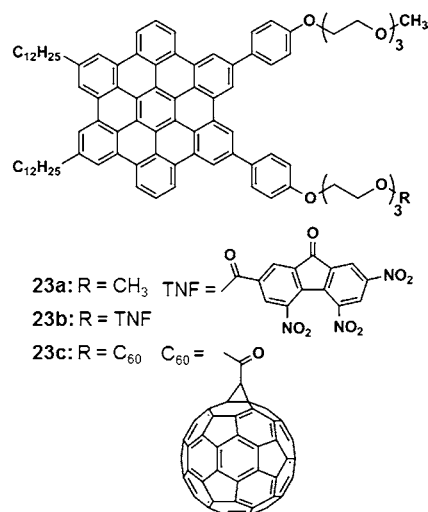
Schema 5. Chemische Strukturen der Verbindungen **20–22**.^[53–55]

plementärer Wasserstoffbrücken mit einem flexiblen Bis-(melamin)-Rezeptor.^[53] Die Bestrahlung mit einem Laserpuls ($\lambda = 355 \text{ nm}$) führte zur Bildung von langlebigen Ladungsträgern mit transienten Spitzenleitfähigkeiten von $\phi\Sigma\mu = 1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für **20** und $0.67 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für das gemischte Aggregat (Abbildung 6). In lamellarer Form wurde eine Löcherbeweglichkeit der coaggregierten Bänder von $\mu^+ = 0.57 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen, während 1D-Nanostäbe einen höheren Wert von $\mu^+_{1D} = 1.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ entlang der Stabachse zeigten.

Die nematischen, bänderförmigen Aggregate von **21** (Schema 5) im Komplex mit der komplementären wasserstoffbrückenbildenden Einheit zeigten einen höheren $\phi\Sigma\mu$ -Wert ($5.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) als die vesikulären Aggregate von **21** ($4.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).^[54] Auch die isotrope Beweglichkeit ($\phi\mu = 5.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) der photogenerierten

Ladungsträger war beim binären System höher. Die chiralen diskotischen supramolekularen Komplexe von monotopisch dreifach wasserstoffverbrückenden Melaminen, die mit zwei Perylenbisimid(PBI)-Chromophoren ausgestattet waren, mit der tritopisch dreifach wasserstoffverbrückenden Cyanursäure **22** zeigten einen reproduzierbaren $\phi\Sigma\mu$ -Wert von $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und einen $\phi\mu$ -Wert von $0.03 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[55]

Anellierte polyaromatische Systeme sind ideale Kandidaten für die Bildung von diskotischen Strukturen mit hoher Ladungsträgerbeweglichkeit. Zum Beispiel liefert die Selbstorganisation des amphiphilen Hexabenzocoronens (HBC) **23a** (Schema 6), das zwei Dodecylketten (C₁₂) an der



Schema 6. Chemische Strukturen der Verbindungen **23a–c**.^[56–60]

einen und zwei Triethylenglycol(TEG)-Ketten an der andere Seite trägt, redoxaktive, leitfähige Nanoröhren und Gele.^[56,57] Nach Oxidation mit Nitrosoniumtetrafluoroborat (NOBF₄) wurde für die Nanoröhren ein elektrischer Widerstand von 2.5 M Ω gemessen.^[56] In einer anderen Studie wurden für Nanoröhren bestehend aus dem Trinitrofluoren-substituierten HBC-Amphiphil **23b** (Schema 6) ein Photostrom von 4.2 nA und ein Dunkelstrom von 0.07 pA gemessen.^[58] Eine signifikante Veränderung der Photoleitfähigkeit wurde durch

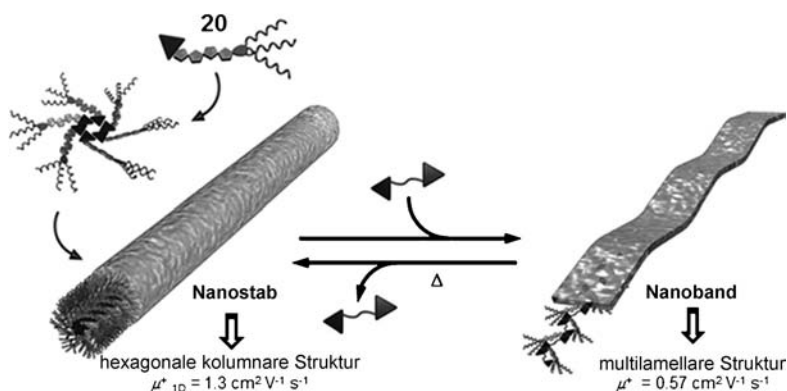


Abbildung 6. Wechselseitige Umwandlung zwischen Nanostäben und Nanobändern von **20**.^[53] Abdruck mit Genehmigung von Wiley-VCH.

Variieren des Anteils von **23b** in Nanoröhren von **23a** erzielt (Abbildung 7a,b).^[59] Die schnelle Migration von Anregungsenergie entlang der π -gestapelten HBC-Schichten führt zu einem effizienten Elektronentransfer und einer entsprechend

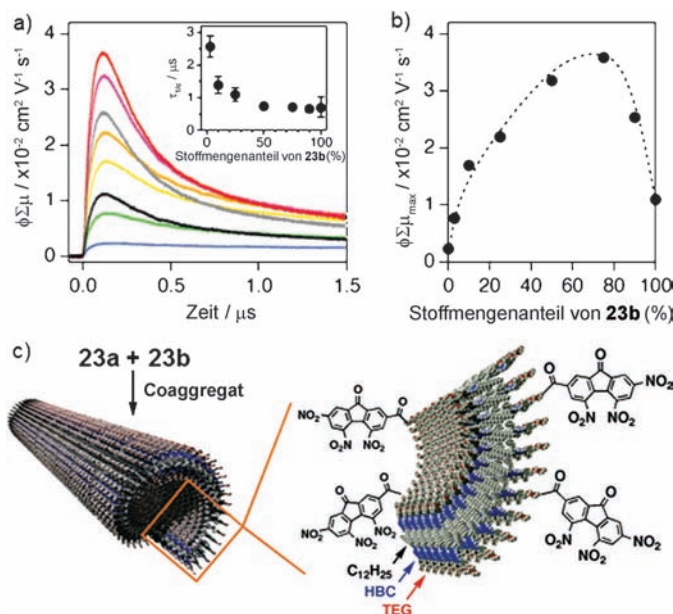
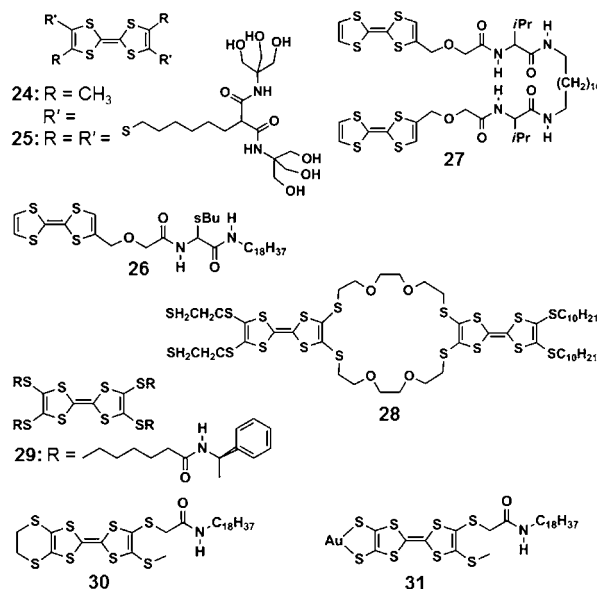


Abbildung 7. a) Transiente Leitfähigkeitsprofile (FP-TRMC) von Nanoröhrenfilmen mit unterschiedlichen Stoffmengenanteilen von **23b** [0 (blau), 3 (grün), 10 (gelb), 25 (orange), 50 (pink), 75 (rot), 90 (grau) und 100% (schwarz)] unter Bestrahlung bei 355 nm (Photonendichte, $1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$). Einschub: $\tau_{1/e}$ gegen den Stoffmengenanteil von **23b**. b) Auftragung von $\phi \Sigma \mu_{\max}$ gegen den Stoffmengenanteil von **23b**. c) Struktur einer Nanoröhre aus **23a** und **23b**.^[59] Abdruck mit Genehmigung der American Chemical Society.

effizienten Ladungstrennung (Abbildung 7c). Feldeffektmessungen am C_{60} -substituierten HBS **23c** offenbarten eine ambipolare Löcherbeweglichkeit (μ_h) von $9.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und eine Elektronenbeweglichkeit (μ_e) von $1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[60] Die coaxial aufgebauten Nanoröhren bestehend aus HBC-Stapeln, die mit einer Schicht von C_{60} bedeckt sind, reagierten auf Lichteinstrahlung mit einem photovoltaischen Effekt. Interessanterweise zeigte die aus **23a** aufgebaute Nanoröhre ein FET-Verhalten vom p-Typ mit einem μ_h -Wert von $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, der zwei Größenordnungen größer ist als für die Nanoröhre aus **23c**. Das Coaggregat aus **23a** und **23c** weist entsprechend seinem Aufbau ambipolare Ladungstransporteigenschaften auf, und die verbesserten Leistungsmerkmale dieses Systems resultieren aus der Ausbalancierung der Löcher- und Elektronentransportkomponenten. FP-TRMC-Messungen der coaggregierten Nanoröhren ergaben eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $1.4\text{--}2.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ein Wert, welcher der Ladungsträgerbeweglichkeit zwischen Graphitschichten nahekommt.

Tetrathiafulvalene gehören zu den meistuntersuchten Schwefel-haltigen leitfähigen Materialien. Die säulenförmigen, π -gestapelten Strukturen verleihen TTF-Materialien eine hohe Elektronenleitfähigkeit.^[61–65] Selbstorganisierte mo-

lekulare Drähte aus einem TTF-Gel (**24**, Schema 7) wurden erstmals 1994 durch Jørgensen und Mitarbeiter beschrieben.^[66] Bryce et al. stellten erstmals ein leitfähiges TTF-Gel bestehend aus schleuderbeschichteten Filmen von **25** vor.^[67]



Schema 7. Chemische Strukturen der Verbindungen **24–31**.^[66–72]

Strom-Spannungs-Messungen dieser Filme ergaben eine Leitfähigkeit innerhalb der Ebene von $\sigma_{\text{rt}} = 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$, die bei Dotierung mit Iod auf 10^{-4} Scm^{-1} und mit Tetrabutylammoniumperchlorat oder Hexafluorophosphat auf $10^{-5}\text{--}10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ anstieg. Für leitfähige Gel-Flüssigkristall-Komposite (**26**, **27**) wurde Isolatorverhalten nachgewiesen (**26**: $\sigma_{\text{rt}} < 3 \times 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$), allerdings stieg die Leitfähigkeit nach 2-minütiger Behandlung mit I_2 deutlich an ($\sigma_{\text{rt}} = 2 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$).^[68] Interessanterweise ließ sich die Leitfähigkeit durch zusätzliche Dotierung mit Tetracyanochinodimethan (TCNQ) weiter auf $1 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ verbessern.

Nakamura et al. beschrieben ein amphiphiles Bis(TTF)-anelliertes makrocyclisches Derivat **28** (Schema 7), das redoxaktive Organogele sowie elektrisch aktive Nanostrukturen wie z.B. größenkontrollierbare Nanopunkte und Nanodrähte bildete (Abbildung 8a,b).^[69] Die beobachtete Leitfähigkeit von 20 nS eines einzelnen Nanopunkts aus chemisch oxidiertem **28** stieg unter Umgebungsbedingungen auf 86 nS infolge des Einflusses von Sauerstoff und/oder Wasser. Die Leitfähigkeit eines einzelnen Nanopunkts mit offener Elektronenschale war vier bis fünf Größenordnungen höher als die von Fasern mit geschlossener Elektronenschale und von Faserbündeln (Abbildung 8a–c). Bei den 1D-Charge-Transfer(CT)-Aggregaten aus oxidierten TTFs und anderen Elektronenakzeptoren hängt die elektronische Leitfähigkeit stark von der Größe der intermolekularen CT-Wechselwirkungen und der Länge der Stapel ab.^[70] In diesem Zusammenhang wurde eine Kombination aus intermolekularen Wasserstoffbrücken und der Bildung von CT-Komplexen genutzt, um stabile leitfähige TTF-Nanofasern aus **29** aufzubauen. In Gegenwart einer stöchiometrischen Menge des Elektronen-

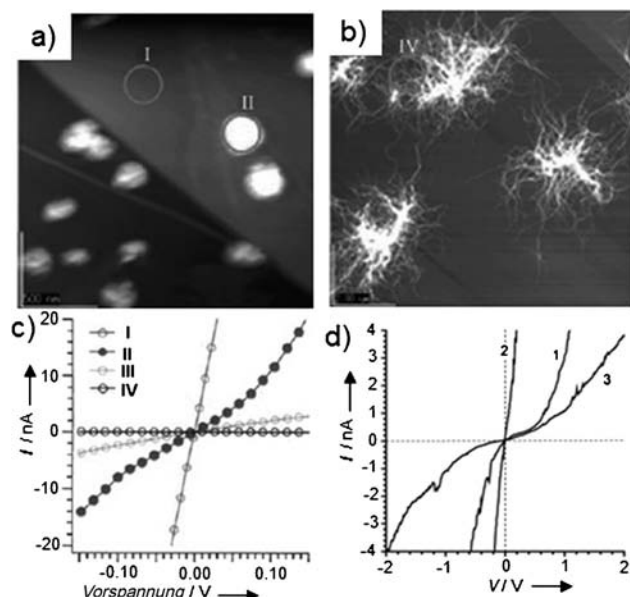


Abbildung 8. AFM-Bilder von a) Nanopunkten von **28**/ $(\text{I}_2)_2$ und b) faserförmigen Strukturen von **28** auf HOPG ($10 \times 10 \text{ mm}^2$), abgeschieden aus einer 1 mM Lösung in $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ (6:4). c) I - V -Kurven an den charakteristischen Punkten I (HOPG), II (einzelner Nanopunkt in Luft), III (einzelner Nanopunkt im Vakuum bei $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$) und IV (Faserbündel).^[68] d) Stromempfindliche AFM-Kurven von unterschiedlichen Bereichen des Xerogels von **30** auf Graphit.^[71] Abdruck mit Genehmigung von Wiley-VCH.

akzeptors 2,3,5,6-Tetrafluor-7,7,8,8-tetracyanochinodimethan (F4TCNQ) bildete **29** ein dunkelfarbiges CT-Gel mit einer elektrischen Leitfähigkeit von $5.0 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$. Die elektrische Leitfähigkeit einer einzelnen Nanofaser wurde durch Punktkontakt-Rasterkraftmikroskopie gemessen, die einen Widerstand von $7.0 \pm 3.0 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ergab.

In den letzten Jahren wurde eine Bandbreite von leitfähigen TTF-Gelen mit exzellenten Redoxeigenschaften beschrieben.^[71–80] Ein Beispiel ist das von Amabilino et al. entwickelte Amid-funktionalisierte TTF-Derivat **30** (Schema 7), das interessante elektronische Eigenschaften aufweist.^[71] Widerstandsmessungen des dotierten Xerogels von **30** ergaben eine Leitfähigkeit von $\sigma = 3\text{--}5 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Der Raumtemperatur-Widerstand der thermisch konvertierten β -Phase (halbleitend) des dotierten Xerogels war eine Größenordnung niedriger als der Widerstand der α -Phase. Für die hellen Bereiche des Xerogels zeigte die I - V -Kurve metallischen Charakter an, während für die dunklen Bereiche ein halbleitender Charakter mit breiter Bandlücke beobachtet wurde (Abbildung 8d). Bei einem Hybridgel aus **31** und **30** konnten Gold-Nanopartikel in die Gelfasern eingeführt werden, die sich zu einer Sekundärstruktur mit metallischer Leitfähigkeit anordneten.^[72] I - V -Messungen der dotierten Hybridnanofasern bei Raumtemperatur offenbarten verstärktes metallisches Verhalten mit einer Leitfähigkeit von 10 Scm^{-1} , während dotiertes **31** eine fünffach geringere Leitfähigkeit aufwies. Der Vorteil des Hybridsystems besteht darin, dass die gemischtvalenten Donorstapel ohne jede Wärmebehandlung sofort nach Dotierung eine hoch leitfähige β -Phase einnehmen. Obwohl schon ein detailliertes

Verständnis der elektronischen Eigenschaften leitfähiger Gele erreicht wurde, erfordert die Integration dieser funktionellen supramolekularen Nanostrukturen in elektronische Funktionseinheiten weitere Forschungen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kurzaufsatz haben wir die Vor- und Nachteile des Gelierungsansatzes zur Herstellung von funktionellen Anordnungen elektronisch aktiver π -konjugierter Materialien diskutiert. Die Einfachheit des Gelierungsansatzes und die Möglichkeit, die Eigenschaften von Gelbildnermolekülen gezielt abzustimmen, haben beträchtlich zur Entwicklung von elektronischen Funktionseinheiten auf der Basis von π -Gelbildnern beigetragen. Da organische Bulk-Heterokontaktsolarzellen eine erhöhte Ladungstrennungseffizienz zeigen, kommt der Entwicklung von supramolekularen Donor-Akzeptor-Gelen mit Nanodrahtmorphologie eine wichtige Bedeutung zu. Die Herausforderung besteht darin, selbstsortierte 1D-Donor-Akzeptor-Anordnungen zu erzielen, die longitudinale BHJs mit optimaler Ladungstrennung liefern. Diese Ziele können nur durch das logische Design neuer Moleküle und deren Umwandlung in stabile, form- und größenkontrollierte supramolekulare 1D-Strukturen erreicht werden. Mit Blick auf die Entwicklung effizienterer organischer Solarzellen ist zu erwarten, dass die Gel-Chemie eine entscheidende Rolle bei der Fertigung von preiswerten und flexiblen BHJ-Elementen spielen wird. Obgleich Organogel-Nanostrukturen schon in unterschiedlichen Bereichen eingesetzt wurden, bleibt noch der Nachweis zu erbringen, dass die Verwendung solcher Materialien als integraler Bestandteil organischer elektronischer Funktionseinheiten auch im Hinblick auf Effizienz und Langlebigkeit tragbar ist. Für die nächsten Jahre sind intensive Forschungsaktivitäten im Energiesektor zu erwarten, insbesondere auch über den Einsatz organischer Materialien – ob nun Polymere, niedermolekulare Verbindungen oder Gele – in großflächigen organischen Photovoltaikelementen mit hoher Umwandlungseffizienz. Solche Funktionseinheiten wären die ultimative nachhaltige Energiequelle der Zukunft. Die Tatsache, dass ein echter Durchbruch noch aussteht, sollte jungen Forscher Inspiration genug sein, um auf den Gebieten der Selbstorganisation und Gel-basierter Materialien zu arbeiten.

A.A. dankt dem indischen Department of Atomic Energy für einen DAE-SRC Outstanding Researcher Award und dem Council of Scientific Research (CSIR) für finanzielle Unterstützung (NWP-23; Manuskriptnummer PPG-321 des NIIST). S.P. dankt dem CSIR-UGC für ein Forschungsstipendium.

Eingegangen am 23. September 2011
Online veröffentlicht am 25. Januar 2012

- [1] F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491–1546.
- [2] J.-M. Lehn, *Science* **2002**, *295*, 2400–2403.
- [3] P. Terech, R. G. Weiss, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3133–3159.
- [4] D. J. Abdallah, R. G. Weiss, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1237–1247.

- [5] A. Ajayaghosh, V. K. Praveen, C. Vijayakumar, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 109–122.
- [6] A. Ajayaghosh, V. K. Praveen, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 644–656.
- [7] A. Dawn, T. Shiraki, S. Haraguchi, S.-i. Tamaru, S. Shinkai, *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 266–282.
- [8] T. Kato, Y. Hirai, S. Nakaso, M. Moriyama, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1857–1867.
- [9] *Hybrid Materials, Synthesis, Characterization and Applications* (Hrsg.: G. Kickelbick), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [10] G. O. Lloyd, J. W. Steed, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 437–442.
- [11] A. R. Hirst, B. Escuder, J. F. Miravet, D. K. Smith, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8122–8139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8002–8018.
- [12] J. Roncali, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1719–1730.
- [13] A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, B. A. Gregg, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6689–6735.
- [14] S.-S. Sun, N. S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials and Devices*, Taylor and Francis, Boca Raton, **2005**.
- [15] P. Heremans, D. Cheyns, B. P. Rand, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1740–1747.
- [16] W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, S. Yoshida, M. Haruki, K. Hanabusa, H. Shirai, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 12809–12815.
- [17] W. Kubo, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem. Commun.* **2002**, 374–375.
- [18] N. Mohmeyer, P. Wang, H.-W. Schmidt, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1905–1909.
- [19] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 864–868.
- [20] F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 85–88.
- [21] W. Y. Huang, P. T. Huang, Y. K. Han, C. C. Lee, T. L. Hsieh, M. Y. Chang, *Macromolecules* **2008**, 41, 7485–7489.
- [22] M. Koppe, C. J. Brabec, S. Heiml, A. Schausberger, W. Duffy, M. Heeney, I. McCulloch, *Macromolecules* **2009**, 42, 4661–4666.
- [23] B.-G. Kim, E. J. Jeong, H. J. Park, D. Bilby, L. J. Guo, J. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 674–680.
- [24] J. J. Richards, K. M. Weigandt, D. C. Pozzo, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 364, 341–350.
- [25] A. Wicklein, S. Ghosh, M. Sommer, F. Würthner, M. Thelakkat, *ACS Nano* **2009**, 3, 1107–1114.
- [26] R. J. Kumar, J. M. MacDonald, T. B. Singh, L. J. Waddington, A. B. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8564–8573.
- [27] K. Sugiyasu, S.-i. Kawano, N. Fujita, S. Shinkai, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 2863–2865.
- [28] P. Xue, R. Lu, L. Zhao, D. Xu, X. Zhang, K. Li, Z. Song, X. Yang, M. Takafuji, H. Ihara, *Langmuir* **2010**, 26, 6669–6675.
- [29] X. Yang, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu, *Langmuir* **2010**, 26, 11720–11725.
- [30] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. D. S. Filho, Y. Olivier, R. J. Silbey, J. L. Brédas, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 926–952.
- [31] A. Tsumura, K. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 49, 1210.
- [32] H. Klauk, *Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [33] J. Smith, R. Hamilton, I. McCulloch, N. Stingelin-Stutzmann, M. Heeney, D. D. C. Bradley, T. D. Anthopoulos, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 2562–2574.
- [34] M. Mas-Torrent, C. Rovira, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 827–838.
- [35] J.-P. Hong, M.-C. Um, S.-R. Nam, J.-I. Hong, S. Lee, *Chem. Commun.* **2009**, 310–312.
- [36] W.-W. Tsai, I. D. Tevis, A. S. Tayi, H. Cui, S. I. Stupp, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 14778–14786.
- [37] D. A. Stone, A. S. Tayi, J. E. Goldberger, L. C. Palmera, S. I. Stupp, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5702–5704.
- [38] S. Diring, F. Camerel, B. Donnio, T. Dintzer, S. Toffanin, R. Capelli, M. Muccini, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 18177–18185.
- [39] U. Bielecka, P. Lutsyk, K. Janus, J. Sworakowski, W. Bartkowiak, *Org. Electron.* **2011**, 12, 1768–1776.
- [40] M. Hasegawa, M. Iyoda, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2420–2427.
- [41] M. Iyoda, M. Hasegawa, H. Enozawa, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 1402–1407.
- [42] F. S. Schoonbeek, J. H. van Esch, B. Wegewijs, D. B. A. Rep, M. P. de Haas, T. M. Klapwijk, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1486–1490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1393–1397.
- [43] N. Kiri, V. Bocharova, A. Kiri, M. Stamm, F. C. Krebs, H.-J. Adler, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4765–4771.
- [44] X.-Q. Li, V. Stepanenko, Z. Chen, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, F. Würthner, *Chem. Commun.* **2006**, 3871–3873.
- [45] O. J. Dautel, M. Robitzer, J.-C. Flores, D. Tondelier, F. Å. Serein-Spirau, J.-P. Lére-Porte, D. Guérin, S. Lenfant, M. Tillard, D. Vuillaume, J. J. E. Moreau, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4201–4213.
- [46] J. W. Chung, H. Yang, B. Singh, H. Moon, B.-k. An, S. Y. Lee, S. Y. Park, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 5920–5925.
- [47] P. Pratihari, S. Ghosh, V. Stepanenko, S. Patwardhan, F. C. Grozema, L. D. A. Siebbeles, F. Würthner, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, 6, 1070–1078.
- [48] S. Yagai, T. Seki, H. Murayama, Y. Wakikawa, T. Ikoma, Y. Kikkawa, T. Karatsu, A. Kitamura, Y. Honsho, S. Seki, *Small* **2010**, 6, 2731–2740.
- [49] A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 1141–1276.
- [50] J. F. Hulvat, M. Sofos, K. Tajima, S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 366–372.
- [51] S. Prasanthkumar, A. Saeki, S. Seki, A. Ajayaghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8866–8867.
- [52] S. Prasanthkumar, A. Gopal, A. Ajayaghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13206–13207.
- [53] S. Yagai, T. Kinoshita, Y. Kikkawa, T. Karatsu, A. Kitamura, Y. Honsho, S. Seki, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 9320–9324.
- [54] S. Yagai, Y. Nakano, S. Seki, A. Asano, T. Okubo, T. Isoshima, T. Karatsu, A. Kitamura, Y. Kikkawa, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 10186–10190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9990–9994.
- [55] T. Seki, A. Asano, S. Seki, Y. Kikkawa, H. Murayama, T. Karatsu, A. Kitamura, S. Yagai, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 3598–3608.
- [56] J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, T. Aida, *Science* **2004**, 304, 1481–1483.
- [57] Y. Yamamoto, G. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, T. Minari, K. Tsukagoshi, T. Aida, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, 102, 10801–10806.
- [58] Y. Yamamoto, T. Fukushima, Y. Suna, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, M. Taniguchi, T. Kawai, T. Aida, *Science* **2006**, 314, 1761–1764.
- [59] Y. Yamamoto, T. Fukushima, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9276–9277.
- [60] Y. Yamamoto, G. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, T. Minari, K. Tsukagoshi, T. Aida, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, 106, 21051–21056.
- [61] D. B. Amabilino, J. Puigmartí-Luis, *Soft Matter* **2010**, 6, 1605–1612.
- [62] Y.-L. Zhao, I. Aprahamian, A. Trabolsi, N. Erina, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6348–6350.
- [63] H. Enozawa, Y. Honna, M. Iyoda, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 1434–1435.
- [64] C. Wang, D. Zhang, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16372–16373.
- [65] J. Sly, P. Kasák, E. Gomar-Nadal, C. Rovira, L. Górriz, P. Thordarson, D. B. Amabilino, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.* **2005**, 1255–1257.

- [66] M. Joergensen, K. Bechgaard, T. Bjoernholm, P. Sommer-Larsen, L. G. Hansen, K. Schaumburg, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5877–5882.
- [67] T. L. Gall, C. Pearson, M. R. Bryce, M. C. Petty, H. Dahlgaard, J. Becher, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3562–3568.
- [68] T. Kitamura, S. Nakaso, N. Mizoshita, Y. Tochigi, T. Shimomura, M. Moriyama, K. Ito, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14769–14775.
- [69] T. Akutagawa, K. Kakiuchi, T. Hasegawa, S.-i. Noro, T. Nakamura, H. Hasegawa, S. Mashiko, J. Becher, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7449–7453; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7283–7287.
- [70] Y. Tatewaki, T. Hatanaka, R. Tsunashima, T. Nakamura, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1474–1479.
- [71] J. Puigmartí-Luis, V. Laukhin, Á. P. del Pino, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, D. B. Amabilino, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 242–245; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 238–241.
- [72] J. Puigmartí-Luis, Á. P. del Pino, E. Laukhina, J. Esquena, V. Laukhin, C. Rovira, J. Vidal-Gancedo, A. G. Kanaras, R. J. Nichols, M. Brust, D. B. Amabilino, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1887–1891; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1861–1865.
- [73] I. Danila, F. Riobé, J. Puigmartí-Luis, Á. P. del Pino, J. D. Wallis, D. B. Amabilino, N. Avarvari, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4495–4504.
- [74] J. Puigmartí-Luis, Á. P. del Pino, V. Laukhin, L. N. Feldborg, C. Rovira, E. Laukhina, D. B. Amabilino, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 466–474.
- [75] E. Torres, J. Puigmartí-Luis, Á. P. del Pino, R. M. Ortuño, D. B. Amabilino, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1661–1665.
- [76] D. Caneveta, Á. P. del Pino, D. B. Amabilino, M. Sallé, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1428–1437.
- [77] E. Taboada, L. N. Feldborg, Á. P. del Pino, A. Roig, D. B. Amabilino, J. Puigmartí-Luis, *Soft Matter* **2011**, *7*, 2755–2761.
- [78] S. Ahn, Y. Kim, S. Beak, S. Ishimoto, H. Enozawa, E. Isomura, M. Hasegawa, M. Iyoda, Y. Park, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10817–10823.
- [79] X.-J. Wang, L.-B. Xing, W.-N. Cao, X.-B. Li, B. Chen, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Langmuir* **2011**, *27*, 774–781.
- [80] C. Wang, Q. Chen, F. Sun, D. Zhang, G. Zhang, Y. Huang, R. Zhao, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3092–3096.