



Doctoral Thesis

## The Self-Assembly of Oligoproline-Chromophore Conjugates

**Author(s):**

Ochs, Nellie A.K.

**Publication Date:**

2018

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-b-000314397> →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH No. 25506

**THE SELF-ASSEMBLY OF OLIGOPROLINE-  
CHROMOPHORE CONJUGATES**

A thesis submitted to attain the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH  
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

**Nellie Ann Kroeze Ochs**

*Master of Science, Emory University*

born on 25.07.1992

citizen of the United States of America and the United Kingdom of  
Great Britain and Northern Ireland

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Helma Wennemers, examiner  
Prof. Dr. Pablo Rivera-Fuentes, co-examiner

2018

**Abstract**

Ordering  $\pi$ -systems into defined supramolecular structures is important for the development of functional organic materials. Peptides, which are modular and have defined secondary structures, have been introduced as valuable scaffolds for the controlled supramolecular self-assembly of  $\pi$ -stacking molecules. This thesis explores the use of oligoproline, which forms the PPII helix in aqueous and polar organic environments, as a platform for the self-assembly of chromophores. Oligoprolines do not have intermolecular H-bonding interactions and are not known to self-aggregate, and thus are unique peptidic scaffolds for the self-assembly of chromophores.

The first part of this thesis discusses oligoproline-perylene monoimide (PMI) conjugates. Our group has previously shown that a nonaprolin bearing three PMIs at the second, fifth, and eighth positions assembles into well-ordered sheets, and that a nonaprolin bearing two PMIs at the second and eighth positions assembles into a supramolecular triaxially woven material. Here, we explored the monofunctionalization of oligoprolines with a PMI at the second or penultimate position. Hexa-, nona- and dodecaprolines functionalized in the second position with a PMI assemble into fibers with widths that vary based on the length of the oligoproline. The hexa- and nonaprolines functionalized with a PMI in the penultimate position assemble into sheets driven by both  $\pi$ - $\pi$  and CH- $\pi$  interactions. These results indicate that the directionality of peptides can be used as a tool for directing the assembly of chromophores.

The second part of this thesis discusses the synthesis and assembly of oligoproline-quaterthiophene (QT) conjugates. Conjugates with the quaterthiophene attached to the second position of a tri-, hexa-, nona- or dodecamer assemble into complex structures, such as sheets and twisted helical ribbons, with the length of the oligoproline determining the assembly mode of the QT. We conjugated the QT to the oligoproline *via* either a triazole or an amide bond, which allowed for functionalization both in the second position and on the N-terminus of the oligoprolines. The oligoprolines functionalized with a QT on the N-terminus formed fibers that are high in order and crystallinity. The nonamer with a QT on the N-terminus was additionally

functionalized with an aldehyde moiety that was used for the reduction and stabilization of silver nanoparticles.

The final section of this thesis discusses the chemically orthogonal functionalization of the oligoproline backbone with both a QT and a PMI moiety toward the formation of organic-electronic materials. By varying the site of functionalization it was possible to form predictable morphologies based on the structures elucidated in the first two sections of the thesis. These conjugates represent the first strategically designed oligoproline-chromophore conjugates with anticipated assembly properties, and despite having the same scaffold they nonetheless have different electronic properties. Two conjugates were implemented into bulk-heterojunction solar cells, and while the efficiency of the cells were low, they clearly demonstrated that structural changes in the molecules had an effect on the electronic properties of the resulting layers.

## Abstrakt

Die Anordnung von  $\pi$ -Systemen in definierten supramolekularen Strukturen ist wichtig für die Entwicklung funktioneller organischer Materialien. Die kontrollierte supramolekulare Selbstorganisation von Molekülen durch  $\pi$ -Stapelung wurde anhand von Peptiden als Grundgerüst gezeigt, welche modular sind und definierte Sekundärstrukturen aufweisen. Diese Arbeit untersucht die Verwendung von Oligoprolin, das eine PPII-Helix in wässrigen und polaren organischen Umgebungen bildet, als Plattform für die Selbstorganisation von Chromophoren. Oligoproline bilden keine intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen und sind nicht dafür bekannt, dass sie Aggregate bilden. Diese Eigenschaften machen sie zu einzigartigen peptidischen Gerüsten für die Selbstorganisation von Chromophoren.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit Oligoprolinperylenmonoimidverbindungen (PMI). Unsere Gruppe hat zuvor gezeigt, dass ein Nonaprolin mit drei PMIs an der zweiten, fünften und achten Proline zu geordneten Schichten aggregiert und dass ein Nonaprolin mit zwei PMIs an der zweiten und achten Position ein supramolekulares, triaxial gewobenes Material bildet. Darüber hinaus wurde die Monofunktionalisierung von Oligoprolinen mit einem PMI an der zweiten oder vorletzten Position untersucht. Hexa-, Nona- und Dodecaproline, die in der zweiten Position mit einem PMI funktionalisiert sind, ordnen sich zu Fasern an, deren Breite mit der Länge des Oligoprolins variiert. Hingegen formen Hexa- und Nonaproline, die mit einem PMI in der vorletzten Position funktionalisiert sind, Schichten, die sowohl durch  $\pi$ - $\pi$ - als auch CH- $\pi$ -Wechselwirkungen stabilisiert werden. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Direktionalität von Peptiden als ein steuerbares Hilfsmittel für die Selbstanordnung der Chromophoren verwendet werden kann.

Der zweite Teil dieser Arbeit diskutiert die Synthese und den Aufbau von Oligoprolinquaterthiophenverbindungen (QT). Verbindungen aus einem Proline Tri-, Hexa-, Nona- oder Dodecamer und einem Quaterthiophen an zweiter Position ordnen sich zu komplexen Strukturen, wie Schichten und verdrillte helikale Bänder, an, wobei die Länge des Oligoprolins die Art der Aggregation bestimmt. Des Weiteren wurde

das QT entweder über eine Triazol- oder eine Amidbindung mit dem Oligoprolin verbinden, was eine Funktionalisierung sowohl an zweiter Position als auch am N-Terminus der Oligoproline ermöglicht. Oligoproline, welche mit einem QT am N-Terminus funktionalisiert sind, bilden Fasern mit wohldefinierter Anordnung und Kristallinität. Das Nonamer mit einem QT am N-Terminus konnte zusätzlich mit einem Aldehydrest funktionalisiert werden, der für die Reduktion und Stabilisierung von Silbernanopartikeln genutzt werden konnte.

Der letzte Abschnitt dieser Arbeit beschreibt die chemisch-orthogonale Funktionalisierung des Oligoprolinrückgrats mit einer QT- und einer PMI-Einheit zur Bildung organisch-elektronischer Materialien. Durch Variation der Funktionalisierungsposition konnten Materialien mit prognostizierbaren Morphologien, basierend auf den in den ersten beiden Abschnitten der Arbeit erläuterten, Strukturen, hergestellt werden. Diese Strukturen repräsentieren die ersten strategisch entworfenen Oligoprolinchromophorverbindungen, deren Aggregationsmodi vorhersehbar sind, und trotz identischen Grundgerüsts unterschiedliche elektronische Eigenschaften haben. Zwei dieser Verbindungen wurden in Bulk-Heterojunction-Solarzellen implementiert. Obwohl die Effizienz dieser Zellen niedrig war, konnte gezeigt werden, dass strukturelle Veränderungen in den Molekülen einen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der resultierenden Schichten hatten.