

3.2.1 Selbstorganisation des Phosphonatporphyrins auf Graphit, die Darstellung segregierter Porphyrinreihen

3.2.2 Experimente und Resultate auf Graphit

Alle der in Abbildung 18 verzeichneten Tetraphenylporphyrine (TPP) bildeten bei $\text{pH} = 13$ segregierte Fasern mit einem „einheitlichem“ topologischem Durchmesser. Abbildung 21 zeigt eine exemplarisch Aufnahme, die nach Präparation einer $c = 10^{-4}$ mol/l Lösung des TTP-C (Octacarboxyl-TPP) aus 0,1 n NaOH ($\text{pH} = 13$) erhalten wurde. Für alle weiteren Experimente wurde jedoch das in den para-Positionen mit Phosphonatpropan-oxyl-substituierte TTP-D gewählt. Es ist das Molekül mit der geringsten sterischen Hinderung bezüglich seiner Stapelung, in ortho- und meta- Positionen substituierte TPP's zeigen eine vergleichsweise schwächere $\pi \rightarrow \pi$ Wechselwirkung⁸¹. TTP-D wirkte auch hinsichtlich seiner solvophoben Eigenschaften einschätzbarer, dem sperriger substituierten Octaphosphonatporphyrin TTP-A wurde ein größerer Spielraum bezüglich möglicher Konformere unterstellt. Alle im Weiteren beschriebenen Experimente wurden mit Porphyrin D durchgeführt, das im Folgendem mit Phosphonatporphyrin abgekürzt ist.

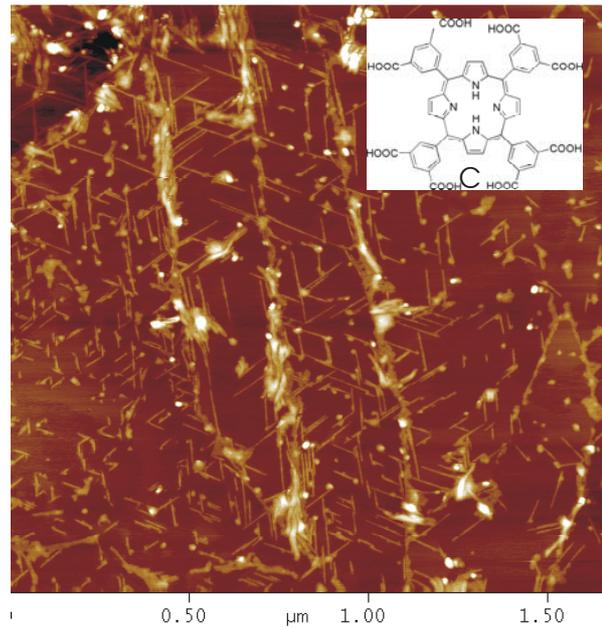


Abbildung 21: topologische Aufnahme einer Graphit-Oberfläche nach Präparation einer $c = 10^{-4}$ mol/l Lösung des Octacarboxylporphyrins C aus 0,1 n Natronlauge. Der Aufnahmenkontrast (dunkel zu hell) entspricht $z = 5$ nm.

Abbildung 22a und 22b sind topologische Aufnahmen, die nach Präparation des Phosphonatporphyrins aus einer $c = 10^{-4}$ mol/l Lösung in 0,1 n Natronlauge erhalten wurden ($\text{pH} = 13$). Die erkennbaren Faseraggregate sind auf den kristallografischen Achsen des Graphits ausgerichtet (Abschnitt 2.3.1). Ihre Höhe h streut zwischen $h = 1,5$ und $2,8$ nm, wobei $2,8$ nm dem maximal möglichen Durchmesser nur eines Phosphonatporphyrins entspricht.

Die eindimensionale Aggregation der Phosphonatporphyrine konkurriert auf Graphit mit der Bildung einer Monoschicht aus flach an die Oberfläche gebundenen Porphyrinen. Diese Monoschicht zeigt sich bei einem $\text{pH} = 13$ kaum strukturiert. Gelegentlich vielleicht auch selten können strukturierte Domänen (Abbildung 22 d) gemessen werden. Die erhaltenen

Aufnahmen lassen dann auf eine rudimentär ausgebildete Monomer-Reihenstruktur schließen. Die durch die Reihen hervorgerufene Korrugation mißt eine Periodizität von ca. $r = 7,3 \text{ nm}$.

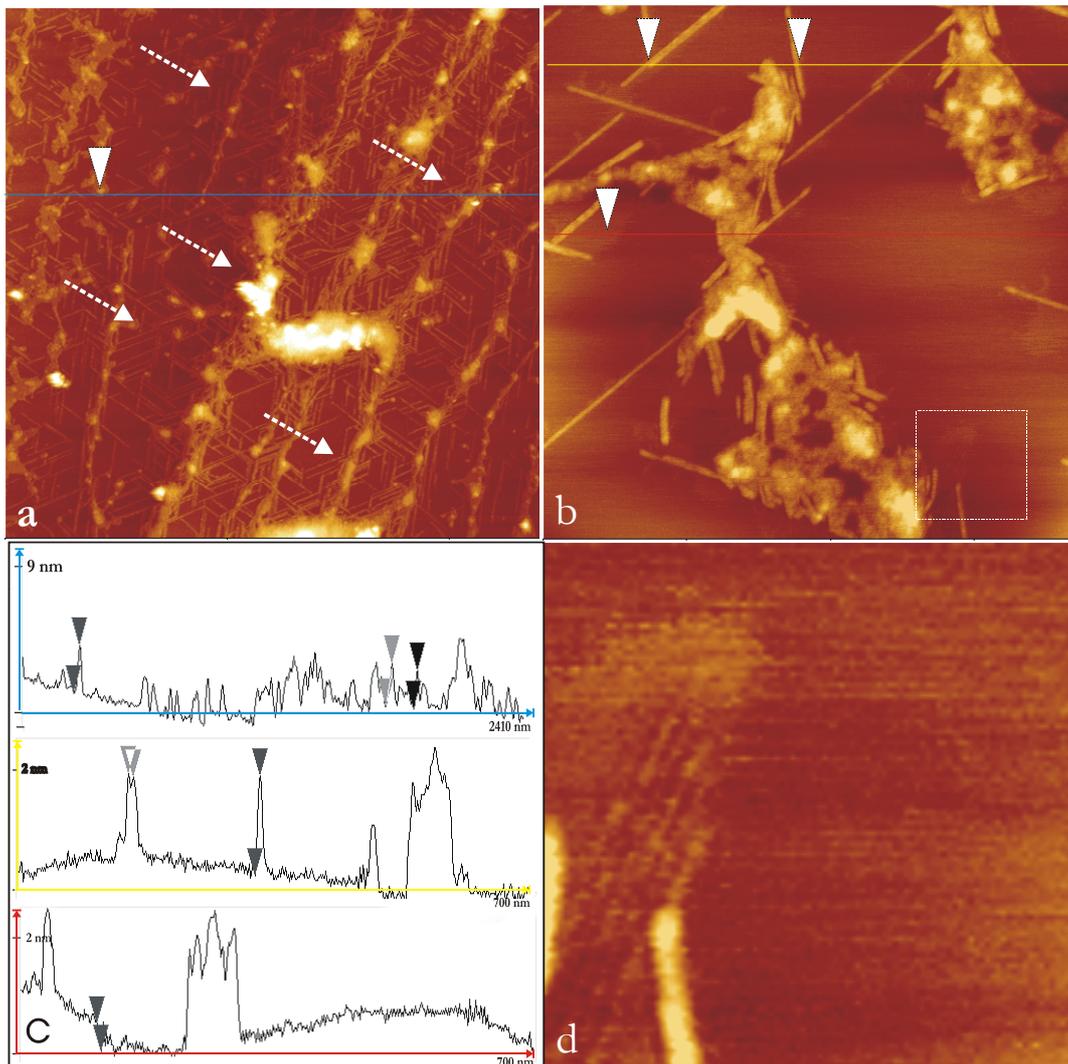


Abbildung 22: Topologie der Graphitoberfläche nach Präparation einer $c = 10^{-4} \text{ mol/l}$ Lösung des Phosphonatporphyrins aus $0,1n \text{ NaOH}$

a) zeigt Fasern, die auf den kristallografischen Achsen des Graphits ausgerichtet sind. Die weißen Pfeile indizieren die vermutete Abflussrichtung der Lösung während der Präparation. Die blau eingezeichnete Rasterlinie korrespondiert mit dem unter c) in blau dargestelltem topologischen Profil.

b) zeigt einen Oberflächenabschnitt in größerer Auflösung. In direkter Umgebung der Fasern finden sich wenig geordnete Schichten. Sie haben eine Höhe von $h = 0,5 \text{ nm}$. Die gelb bzw. rot eingezeichneten Rasterzeilen korrespondieren mit den unter c) dargestellten topologischen Profilen.

c) topologische Profile aus a) und b).

d) zeigt eine Zoom-Aufnahme aus b). Die Aufnahme entspricht dem in b) weiß umrandetem Gebiet. Die Monoschicht zeigt eine Reihenstruktur, die bei $\text{pH}=13$ selten gefunden wird bzw. wenig ausgebildet ist

Wie auch die Fasern sind die Reihen entlang der kristallografischen Graphit-Achsen orientiert. Sie bilden vermutlich eine Templatschicht, auf der im Anschluss die Fasern adsorbieren und ca. 10 Stunden überdauern können, bevor sie kollabieren (siehe 2.3.1).

Die gefundenen Fasern sind auf Graphit „weich“ und mechanisch kaum widerstandsfähig. Sie „schmelzen“ auf Graphit und/oder werden durch den Krafteintrag der Messsonde auf der Oberfläche vertragen. Abbildung 23a ist ein etwa $3\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ großer topologischer Ausschnitt nach einer Standardpräparation bei $\text{pH} = 13$. Die in Abbildung 23a eingezeichneten Markierungen umrahmen Bereiche, die durch geringfügig größeren und gewöhnlich

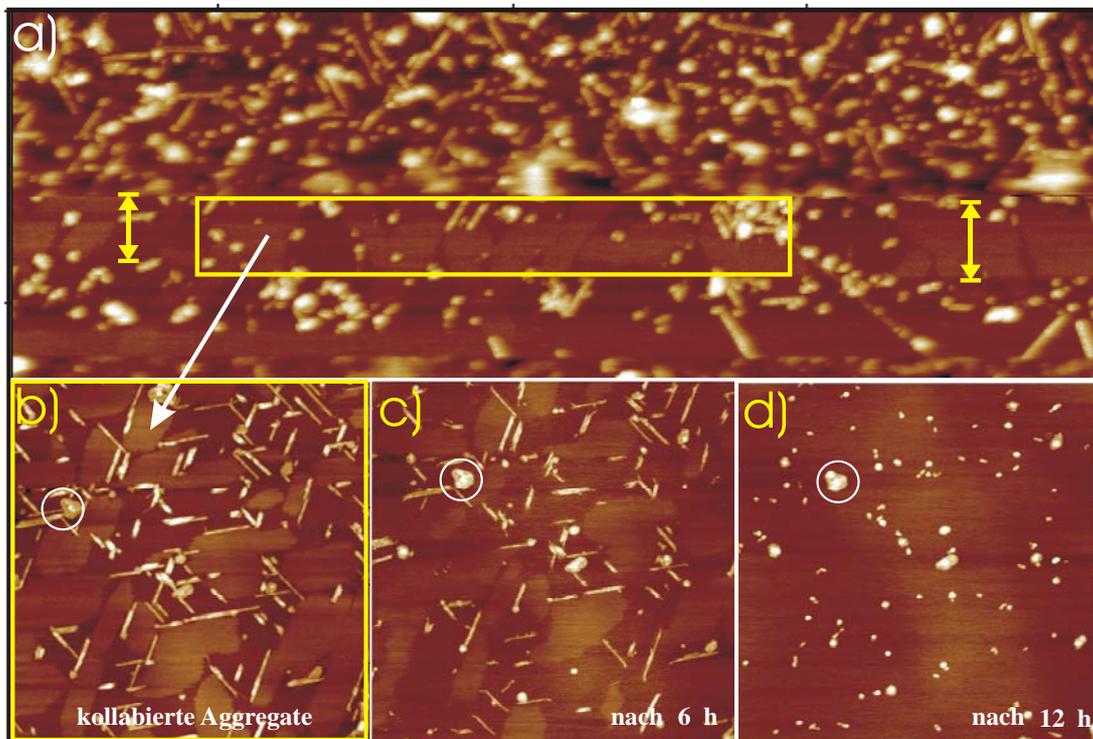


Abbildung 23: Topologische Aufnahmen der Phosphonatporphyrinfasern auf Graphit

a) $3\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ großer Ausschnitt. Die gelb eingezeichneten Markierungen dokumentieren Penetrationserscheinungen, die auf den Messvorgang zurückzuführen sind. Die Fasern wurden dabei zu einer Monoschicht abgebaut.

b- c) Schicksal der Fasern und der Monoschicht auf Graphit über einen Zeitraum von um 12 Stunden. Die Fasern kollabieren, die Monoschicht verliert unter Wirkung der Rastersonde an Kontur und wird über die Oberfläche vertragen.

vernachlässigbar geringen Krafteintrag der Rastersonde modifiziert wurden. Derartige Modifikationen wurden dominant, wenn die Sonde mit einer zu groß voreingestellten Anregungsamplitude (target-Amplitude $A = 2\text{ V}$) und minimal detektierbarer Dämpfung über die Oberfläche geführt wurde. Die Fasern wurden dabei zugunsten einer wenig fixierten Monoschicht umgelagert. Die Monoschicht löst sich durch den Rastervorgang selbst (auch) auf (Abbildung 23b, c und d).

Ähnliche Beobachtungen sind von hydrophilen Verbindungen und auch von Wasser selbst auf Graphit bekannt⁵⁵ (siehe 2.3.1). Sie sind vermutlich dominant, wenn die Adsorbatmoleküle

eine grössere Wechselwirkung mit der Sondenoberfläche zeigen als mit Graphit. Phosphonat-porphyrine bilden auf Graphit und pH=13 jedenfalls keine festen Strukturen. Eine Tendenz zur Bildung segregierter Fasern oder labiler Stäbe kann jedoch bereits festgestellt werden.

Um strukturelle Informationen aus dem Inneren der Fasern zu erhalten, wurden TEM-Messungen angestrebt (Elektronenbeugung). Eine auf beglimmtem und amorphem Graphit präparierte Lösung wurde dazu ohne Kontrastierung nach vergleichbaren Aggregaten abgesehen. Da die zu untersuchenden Aggregate, aufgrund ihres geringen Streuquerschnitts im Grenzbereich einer möglichen Auflösung liegen⁸², konnten jedoch keine aussagekräftigen Aufnahmen erhalten werden. Dies traf auch auf kryoskopisch präparierte Proben zu.

Die Eigenaggregation des Phosphonat-porphyrins wurde dann zwischen pH = 11,5 bis 12,5 untersucht. Dazu wurde die Lösung durch Zugabe von Wasser auf eine Konzentration von $c = 0,5 \times 10^{-5}$ mol/l und auf einen pH-Wert von ca. 12,5 eingestellt und verdünnt. Nach mehrtägiger Aufbewahrung in einem Kühlschrank wurde die Lösung präpariert und mit TEM und RKM erneut nach Aggregaten abgesehen. Es fanden sich nun ausschliesslich Plättchen (Abbildung 24).

Auf Graphit sind die gefundenen Platten bzw. Monoschichten häufig $h = 2,8$ nm stark, also vom molekularer Dicke (Abbildung 24a). Sie können daher aus Phosphonatporphyrinen

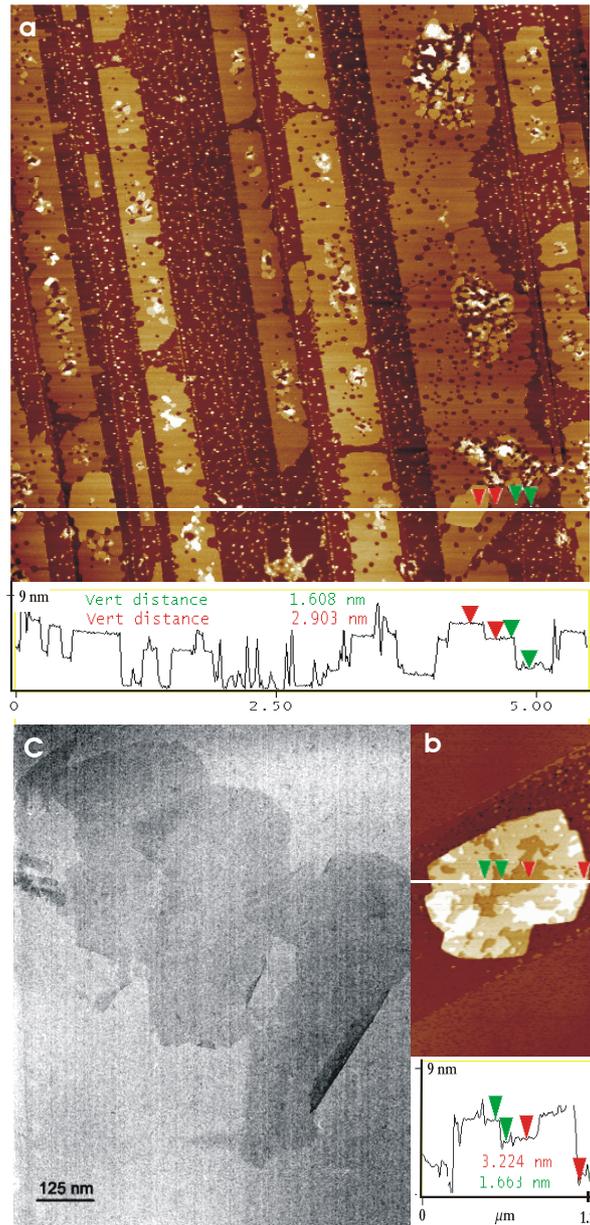


Abbildung 24: TEM und RKM Aufnahmen zweidimensionaler Aggregaten bei pH = 12,5

Bild a ist eine topologische Aufnahme und zeigt eine nicht geschlossene Monoschicht bzw. Platten von $h = 2,8$ nm. Doppelschichten sind um $h = 1,6$ nm dicker. **Bild b** zeigt die Topologie eines mehrschichtigen Kristalls, einzelne Schichten sind $h = 1,6$ nm dick. **Bild c** ist eine TEM-Aufnahme und zeigt drei auseinander gedriftete Schichten.

bestehen, die mit ihrer Molekülebene senkrecht zur Substratoberfläche angeordnet sind und lateral - also zweidimensional - miteinander verknüpft sind. Vereinzelt finden sich jedoch auch Doppelschichten oder bereits flache mehrlagige Kristallite, die aus zwischen vier und fünf Lagen bestehen können. Der Monoschicht aufliegende Lagen haben jedoch nur noch eine Höhe von $h = 1,6$ nm. Die in Abbildung 24 b gezeigte Aufnahme zeigt einen solchen mehrlagigen Mikrokristalliten. Er misst einen horizontalen Durchmesser von ca. $d = 1$ μm und hat eine Höhe von etwa $h = 4$ nm. Auf seiner Oberfläche finden sich Lochdefekte mit einer Tiefe von 1,6 nm.

Einer einfachen geometrischen Überlegung zufolge sollte eine Platte, die zwei Porphyrine stark ist, eigentlich eine Höhe von $h = 5,6$ nm aufweisen (2,8 nm je Porphyrin). Die Messungen ergeben jedoch eine Plattenhöhe von nur 4,4 nm (2,8 nm + 1,6 nm) bzw. $2,8 \text{ nm} + (n-1) \times 1,6 \text{ nm}$ für einen n -lagigen Kristall. Dies kann als deutlicher Hinweis darauf verstanden werden, dass Aggregate von monomolekularer Stärke aus parallel und senkrecht zur Oberfläche angeordneten Phosphonatporphyrinen gebildet sind. Im Kristall hingegen dominiert eine Situation, bei der die Phosphonatporphyrine übereinanderliegender Lagen interdigitieren oder um einen definierten Winkel aus der vertikalen Position gekippt sind. Diese Interpretation stünde im Einklang mit Kristallstrukturdaten verschiedener TPP's, die häufig eine monoklin strukturierte Elementarzelle aufzeigen⁷⁸.

Um inneren Einblick in die molekulare Struktur der ein- und zweidimensionalen Aggregate zu gewinnen, wurde mit Platin(II+)-Phosphonatporphyrin experimentiert (eindimensionale metallische Leiter!). Die Metallierung des Phosphonatporphyrins sollte den Streuquerschnitt der Aggregate vergrößern und Beugungsexperimente durch TEM ermöglichen. Auswertbare Daten wurden so an Routine- und Kryopräparaten erhalten. Das Augenmerk wurde dann auf die interatomaren Platin-Platin Abstände gerichtet. Es wurde erwartet, dass sie mit dem Gerüstabstand der Porphyrine identisch sind. Das gewonnene Datenmaterial lässt jedoch keine eindeutigen Schlüsse zu, denn es scheint unterschiedliche Modifikationen zu geben. Der Platin-Platin Abstand scheint jedoch bei um $r = 420$ pm zu liegen. Er liegt damit in einer Größenordnung, die mit der von Palladium(II+)-TPP Kristallen vergleichbar ist⁷⁸. Die mit Platin(II) metallierten Aggregate zeigten jedoch im RKM eine andere Aggregatologie. Sie sind generell ca. 30 % dünner als die der freien Porphyrinbasen. Von weiteren Strukturvergleichen musste daher vorerst Abstand genommen (ohne Abbildungen) werden.

Um der bei einer Verringerung des pH-Wert beobachteten Kristallisation entgegen zu wirken, wurde die Präparation dann etwas modifiziert. Eine Lösung des Phosphonatporphyrins der Konzentration $c = 10^{-4}$ mol/l und pH = 13 wurde für zwei Stunden auf eine Temperatur von

etwa $T = 80^{\circ}\text{C}$ gebracht und noch heiß über einen Membranfilter der Porengröße 50 nm filtriert. Mit 0,1n HCl wurde ein pH-Wert zwischen 11 und 12 eingestellt. Die Lösung wurde noch warm auf Graphit präpariert und dann untersucht. Es wurde ein kaum strukturierter Film erhalten, der auf "wild" fusioniertes Phosphonatporphyrin zurückgehen kann (ohne eine Abbildung).

Es fanden sich jedoch

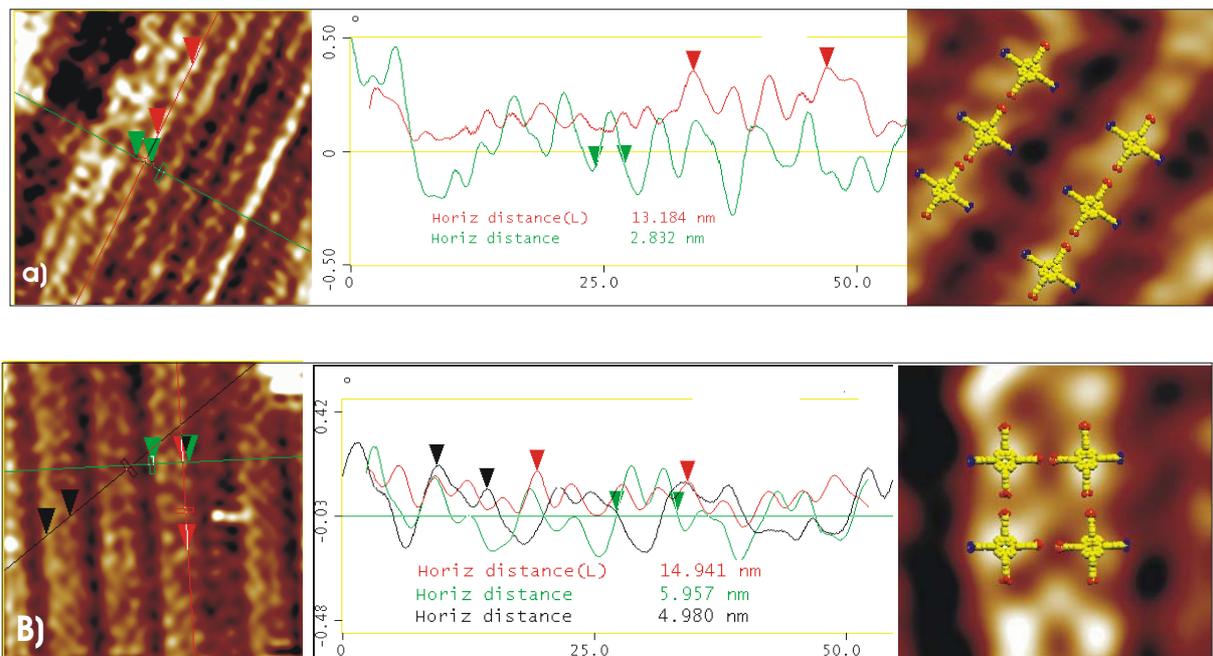


Abbildung 25: Die Abbildung zeigt eine $50 \times 50 \text{ nm}^2$ große Phasenkontrastaufnahme der gefundenen Mono- und Dimerreihenstrukturen. Die abgebildeten Aufnahmen sind Fourier-gel filtert (alle Signale mit einer Wellenlänge von unter 0,5 nm sind herausgefiltert). Die Geraden in den Aufnahmen korrelieren farblich mit den daneben abgebildeten Profilen. Die horizontalen Distanzen, der auf den Geraden positionierten Messpunkte, sind unter den Profilen gedruckt. Die Werte korrelieren mit den theoretisch zu erwartenden Abmessungen einzelner Phosphonatporphyrine. Die Modelleinlagen (rechts im Bild) sind Strukturvorschläge, die aus den gewonnenen Daten abgeleitet wurden. Das eigentliche Gerüst der Tetra-Phenyl-Porphyrine wurde gelb dargestellt. Rote Gruppen zeigen die zu H-Brücken befähigten, blaue, die nicht befähigten Gruppen.

- a) zeigt den Phasenkontrast einer Monomer-Reihenstruktur, die rote Linie zeigt eine Korrugation von 2,8 nm, zwischen den Molekülreihen verbleibt freier Raum. Die Separationsdistanz beträgt um $r = 2 \text{ nm}$.
- b) Zeigt den Phasenkontrast einer Dimer-Reihenstruktur. Zwischen Dimerreihen verbleibt freier Raum. Die Separationsdistanz beträgt um $r = 2 \text{ nm}$.

fest auf die Oberfläche gebundene und segregierte Molekülreihen. Diese Reihen sind $h = n \times 0,5 \text{ nm}$ ($n = 0,1,2,3$) hoch und durch einheitliche Abstände voneinander segregiert. Sie zeigen sich unter den gewählten Bedingungen stabil. Die Oberflächentopologie veränderte sich daher weder zeitlich (Zeitfenster mehrerer Tage) noch durch den Krafteintrag der Messsonde. Abbildung 25 zeigt exemplarisch zwei Phasenkontrastaufnahmen (siehe dazu 2.2) der gefundenen Reihenstrukturen in näherungsweise molekularer Auflösung. Die Bilddaten wurden aus ästhetischen Gründen Fourier-gel filtert, wodurch Periodizitäten unter 0,5 nm

eliminiert sind. Innerhalb der Mono- und Dimerreihen wird eine Korrugation von 2,8 nm gemessen. Dieser Wert entspricht gerade dem maximal möglichen Durchmesser nur eines Moleküls. Die Reihen sind ihrerseits durch einen einheitlichen Abstand voneinander separiert, der ca. $r = 2$ nm beträgt. Demnach besteht zwischen benachbarten Porphyrinen innerhalb einer Reihe die Möglichkeit zur Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrücken, während dies bei benachbarten Porphyrinen unterschiedlicher Reihen aus räumlichen Gründen nicht der Fall sein kann. Innerhalb einer Dimerreihen könnte jedes Porphyrin drei intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu seinen nächsten Nachbarn ausbilden (siehe hierzu auch die Molekülmodelle in Abbildung 25). Die Segregation der Phosphonatporphyrine wird durch Verminderung des pH aufgehoben.

3.2.2 Diskussion der Ergebnisse auf Graphit

Die Resultate auf Graphit sind in einer Übersicht zusammengefügt (Abbildung 26):

Bei einem pH = 13 ist das Phosphonatporphyrin deprotoniert und daher auch gut löslich. Es können keine Hinweise auf unmittelbare und intermolekulare Wechselwirkung der Phosphonatgruppen bzw. der Molekülperipherie gefunden werden. Die Phosphonatanionen und auch Natriumkationen können der Gruppe hydrophiler Ionen (-> Löslichkeit) zugeordnet werden. Die Ionen sind daher hydratisiert. Zwischen stark hydratisierten Gruppen ist eine repulsiv wirkende Hydratationskraft wirksam²⁷. Diese repulsiv wirkende Kraft hat gewöhnlich eine Reichweite von ca. $r = 2$ nm, was der gefundenen Segregationsdistanz zwischen zwei Molekülreihen entspricht (Abbildung 25).

Der hydrophobe Effekt, die zwischen den Porphyringerüsten wirksamen Van der Waals Kräfte und gegebenenfalls die $\pi \rightarrow \pi$ Wechselwirkung sollten die Stapelung des Moleküls begünstigen⁸¹. Daher können segregierte Fasern oder Stäbe von nur monomolekularer Stärke entstehen. Der hydrophobe Effekt ist jedoch nur wirksam, solange ausreichend Wasser bzw. Feuchtigkeit vorhanden ist⁵⁵. Dies ist auf Graphit nur bedingt und in der Regel für einen Zeitraum von etwa 6 Stunden nach Präparation der Probe der Fall (siehe dazu 2.3.1). Die Porphyrin – Porphyrin Wechselwirkung (die Faserbildung) konkurriert mit der Porphyrin-Graphit Wechselwirkung (der Monoschichtbildung). Die Bildung der Monoschicht scheint thermodynamisch favorisiert zu sein. Die Phosphonatporphyrine koordinieren auf dem Graphit spezifisch, denn die Adsorbate sind an den kristallografischen Achsen des Graphits ausgerichtet (Abschnitt 2.3.1). Bei einem pH = 13 sind diese Reihen nicht stabilisiert und die Porphyrine können durch den Kraftkontakt mit der Sonde verrutschen. Die Wechselwirkung der Phosphonatgruppen mit der hydrophilen Sondenoberfläche (Silizium) ist größer, als die des Gesamtmoleküls mit Graphit. Über die Affinität der Phosphonate und Silizium ist berichtet.⁸³

Reihenstrukturen von TTP's auf Graphit aber auch Porphyrinplättchen von monomolekularer Stärke sind bekannt^{9,7}, segregierte Reihen unbekannt. Ihre Bildung setzt Tetraphenylporphyrine oder analoge Verbindungen wie Pyridylporphyrine voraus, die bezüglich ihrer Molekülperipherie von nur zweizähliger Symmetrie sind. Verringert sich der pH auf zwischen 11 und 12, können sich hier Phosphonatporphyrine anreichern, die z. B. einfach oder zweifach protoniert sind. Die Moleküle sind dann nicht mehr von vierzähliger Symmetrie. Die protonierten Phosphonatgruppen haben dann eine geringere Löslichkeit und fungieren als Protonendonatoren, deprotonierte Gruppen als Protonenakzeptoren. Die Segregation der Fasern bzw. die der Phosphonatgruppen wird dadurch dann partiell

aufgehoben. Daher konkurrieren kristalline und einheitliche Platten von überwiegend monomolekularer Stärke mit flach auf der Oberfläche gebundenen und kristallinen Mono- und Dimerreihen. Die Löslichkeit des Phosphonatporphyrins nimmt also insgesamt ab.

Bei betagten und kühl gelagerten Proben überwiegen dann kristalline jedoch lösliche Plattenaggregate. Sie können über einen Zeitraum von einem Jahr zu Objekten mit einer Oberfläche von $2000 \times 2000 \mu\text{m}^2$ wachsen und dann ohne Schwierigkeiten auch visuell

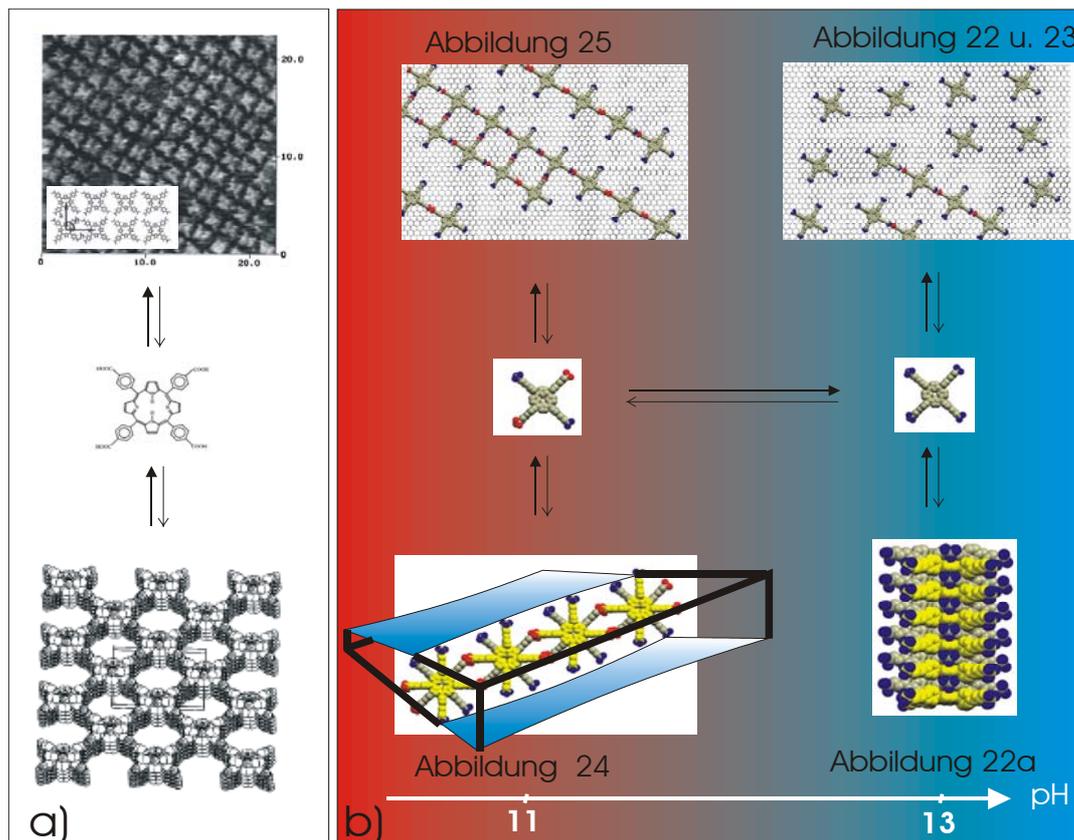


Abbildung 26: Aggregationsschema azider Tetraphenylporphyrine

- zeigt eine von Bai et. al. publizierte STM-Aufnahme (current-image) des Tetrabenzoesäureporphyrins auf Graphit. Die Porphyrine sind bezüglich ihrer Molekülperipherie von vierzähliger Symmetrie und so angeordnet, dass die maximal mögliche Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen erreicht wird.
- das Phosphonatporphyrin bildet bei $\text{pH}=11$ Reihenstrukturen, zwischen den Molekülreihen verbleibt durch Porphyrin nicht besetzter Raum, die partielle Deprotonierung führt zu einer niedrigeren Symmetrie. In Lösung finden sich dann „entsprechend“ zweidimensionale Flächenaggregate. Bei einem $\text{pH}=13$ ist das Phosphonatporphyrin deprotoniert. Es finden sich lose (voneinander separierte) und flach auf die Oberfläche gebundene Phosphonatporphyrine. In Lösung „entsprechend“ eindim. Faseraggregate.

wahrgenommen werden. Sie sind flexibel, gut löslich und sedimentieren (ohne Aufnahmen).

Unmittelbar nach Präparation einer heißen und gefilterten Lösung finden sich hingegen überwiegend miteinander aggregierte Fasern. Die Aggregation der Phosphonatporphyrine

durch die genannte intermolekulare Porphyrin-Porphyrin Wechselwirkung (hydrophober Effekt) ist demnach schneller als die Aggregation über Wasserstoffbrückenbindungen.

Zur „Vervollständigung“ bzw. Anbindung an die Literatur zeigt Abbildung 26a eine STM-Aufnahme⁸⁴ und eine Kristallstruktur⁷⁷ des Tetrabenzoesäureporphyrin. Das protonierte TPP-Derivat hat eine vierzählig strukturierte Molekülperipherie. Dieses Porphyrin (voll-protoniert) ist auf Graphit so angeordnet, dass die maximal mögliche Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen über die Peripherie realisiert ist.

Die Resultate auf Graphit können zeigen, dass bei einem pH = 13 in der Tat Bedingungen gefunden sind, die ein kolumnares und rein eindimensionales Stapeln der vorliegenden Tetraphenylporphyrine ermöglichen (Abbildung 18). Deprotonierte und hydratisierte Phosphonatgruppen induzieren die gewünschte Segregation der peripheren Substituenten. Daher können segregierte Fasern mit monomolekularem Durchmesser gebildet werden, vergleichbar dünne Porphyrinfasern sind unbekannt. Die Faseroberfläche sollte demnach mit der eines gut wasserlöslichen Salzes bei Raumluft vergleichbar und hygroskopisch sein. Der Faserkern sollte hingegen durch starre und gestapelte Porphyrine gebildet werden. Um freistehende Säulen generieren zu können, müsste das Aggregat jedoch wesentlich starrer und von der Anmutung eines Stabes sein. Die Eigenaggregation der Phosphonatporphyrine ist durch den Graphit jedoch stark gestört (Abschnitt 2.3.1), eine günstigere Oberfläche zur Darstellung von Stäben, wäre demnach Glimmer (siehe dazu Abschnitt 2.3.2).

-
- ⁸¹ Okada, S.; Segawa, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125(9), 2793
- ⁸² Böttcher, C.; Ludwig, K.; Herrmann, A.; van Heel, M.; Stark, H.; *FEBS Letters*, **1999** 464, 255
- ⁸³ Richards, J. F.; *Mcs Thesis* **1997**, North Carolina State University (Rayleigh, USA)
- ⁸⁴ Lei, S.B.; Wang, C.; Yin, S.X.; Wang, H.N.; Xi, F.; Liu, H.W.; Xu, B.; Wan, J.; Bai, C.L.; *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 10838