

3.4 Rekonstruktion der molekularen Faser- bzw. Stabstruktur

Die Ergebnisse der Untersuchung auf Graphit und Glimmer ermöglichen eine Rekonstruktion der molekularen Struktur. Die Ergebnisse sind noch einmal zusammengefasst.

- 1.) Bei $\text{pH} = 13$ ist das Phosphonatporphyrin deprotoniert und die Moleküleperipherie ist von näherungsweise vierzähliger Symmetrie. Die Phosphonatanionen sind hydratisiert, die Ausbildung unmittelbarer Wasserstoffbrückenbindungen ist daher nicht möglich.
- 2.) Auf Graphit sind die Fasern nur stabil, wenn ausreichend Hydratationswasser vorhanden ist.
- 3.) Die bei $\text{pH} = 11,5$ gebildeten Mono- und Dimerreihenstrukturen sind räumlich segregiert und haben eine Distanz von ca. $r = 2$ nm. Zwischen benachbarten Molekülreihen verbleibt scheinbar nicht besetzter Raum
- 4.) Die Wechselwirkung der Phosphonatporphyrine bei $\text{pH} = 13$ mit der hydrophilen Spitze ist grösser als die Wechselwirkung der Porphyrine mit der Graphitoberfläche, die Monoschicht löste sich daher beim Rastern auf.
- 5.) Auf Glimmer sind die Fasern starr und stabartig, sie sind monomolekular dünn und haben den theoretisch maximal möglichen Durchmesser nur eines Porphyrins bzw. von $d = 2,8$ nm.
- 6.) Die Oberfläche der Stäbchen ist hydratisiert und zeigt daher eine ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung von Flüssigkeitsbrücken.

Die Faser ist ein Oberflächenkristall, die Faseroberfläche ist mit der von Natriumphosphonat (Natriumphosphit) vergleichbar. Die Faserbildung wird durch weitere und kooperativ wirkende Kräfte begünstigt bzw. zusätzlich stabilisiert: hydrophober Effekt, Van der Waals-Wechselwirkung, $\pi \rightarrow \pi$ Wechselwirkung. Eine vermutlich kristalline Hydrathülle inhibiert die seitliche bzw. zwei- oder dreidimensionale Kristallisation (Abbildung 38).

Da die Molekülperipherie symmetrisch ist, sind alle Phosphonatgruppen äquivalent. Die Separationsdistanz zwischen den deprotonierten und ionischen Gruppen beträgt auf Graphit ca. $r = 2$ nm. Die Separationsdistanz der Phosphonatgruppen, die fester Bestandteil der Faseroberfläche sind, sollten ähnlich separiert sein. Aus Symmetriegründen sollte jede Phosphonatgruppe in gleicher Weise koordiniert sein. Zwischen den Gruppen verbleibt Platz, der durch hydratisierte Natriumkationen ausgefüllt sein sollte. Auf diese Weise würde ein Ionengitter entstehen, dessen Zwischenräume durch immobilisiertes Wasser ausgekleidet sind.

Die Gegenwart von Wasser wirkt auf die Stabilität der Faser günstig und dem Auseinandergleiten der Porphyrine entgegen.

Da die Phenylgruppen näherungsweise senkrecht zum Porphyrin orientiert sind⁸¹, können die kernbildenden Porphyrine nicht beliebig gegeneinander drehbar sein. Vor dem Hintergrund, dass die Phosphonatgruppen separiert und gleichwertig sind, sollte die Faser eine zweizählige Schraubdrehachse aufweisen. So können sich die Phenylgruppen benachbarter Moleküle sterisch nicht behindern und die Porphyrine in festen Positionen zueinander einrasten. Die Phosphonatgruppen, die sich auf der Faseroberfläche befinden, würden sich homogen verteilen und könnten so den maximal möglichen Abstand zueinander einnehmen.

Der Abstand zwischen benachbarten Porphyringerüsten ist gegenwärtig unbekannt. Tetraphenylporphyrine gehen gewöhnlich keine starke $\pi - \pi$ Wechselwirkung ein⁵¹. Der Abstand zwischen benachbarten und gestapelten Porphyrinen sollte in einer Größenordnung

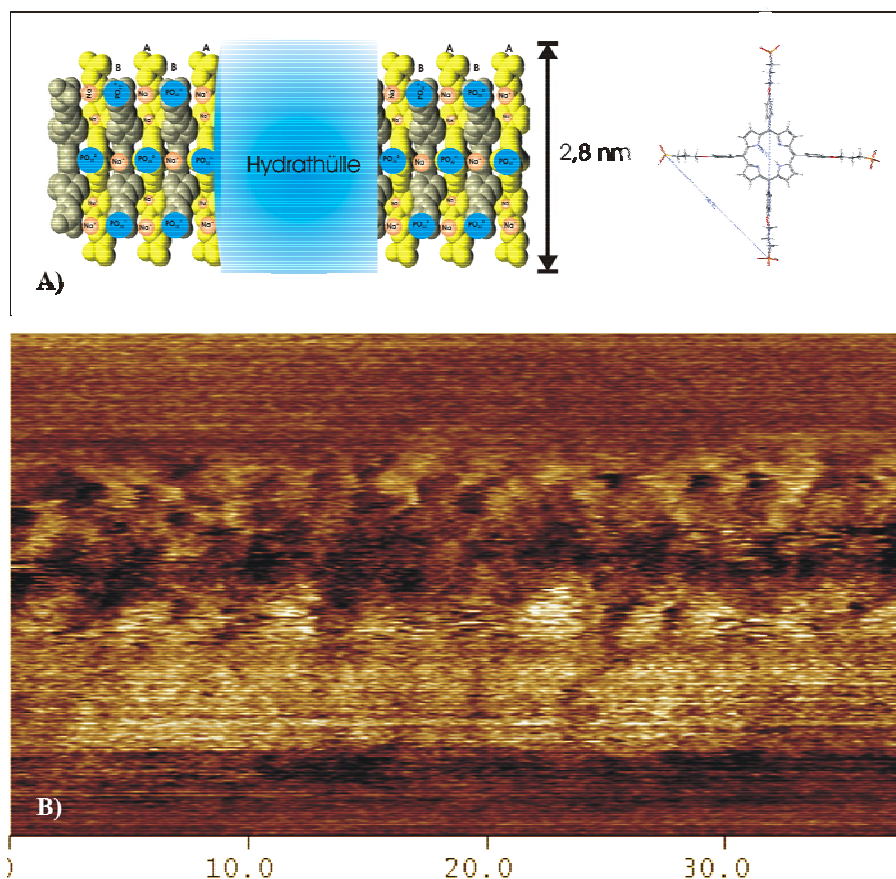


Abbildung 38: Struktur der Phosphonatfasern:

a) ist ein Strukturmodell. Die Faser sollte eine zweizählige Schraubdrehachse aufweisen. Die peripheren Substituenten wären dann gleichmäßig über die Oberfläche verteilt. Sie würden außerdem den maximal möglichen Separationsabstand einnehmen. **b)** ist eine ungefilterte Phasenkontrastaufnahme eines Faserabschnitts. Eine Entfaltung der Aufnahme ist zur Zeit unmöglich.

von $r = 0,31$ bis $0,36$ nm liegen. Es wurden Versuche unternommen die molekulare Struktur der Faseroberfläche mikroskopisch aufzulösen. In Phasenkontrastaufnahmen konnten erste Erfolge erzielt werden. Die Oberfläche hat charakteristische und reproduzierbare Korrugationen. Die Auswertung ist hier jedoch schwierig und unsicher, da Spitze und Oberfläche gekrümmt sind (Abbildung 38).