

4. Danksagung

Die vorgestellten Ergebnisse wurden im Rahmen eines von der AiF und der DECHEMA geförderten Projektes (Nr. 383 D) erhalten. Wir danken für die gewährte Unterstützung bei der Bearbeitung des Vorhabens.

5. Literatur

- Cross JT 1965 The identification and determination of cationic surface-active agents with sodium tetraphenylboron. *The Analyst* 90: 315
- Eigen H 1992 Wechselwirkung von Anilinderivaten mit homoionischen Montmorilloniten. DTTG Hannover, S. 139
- Hauser EA 1939 *Colloidal phenomena*, New York, Mc Graw Hill Book
- Hofmann H 1988 DD 270058
- Hofmann H, Hohmuth H 1992 Umsetzung von aktivierten Schichtsilicaten mit ausgewählten Tensiden und Farbstoffen. DTTG Hannover, S. 45
- Hohmuth H 1994 Synthese und Charakterisierung ausgewählter Organo-Clays. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg
- Jasmund K, Lagaly G 1993 *Tonminerale und Tone*. Steinkopf Verlag Darmstadt
- Löbel U 1989 Herstellung und Charakterisierung von Organo-Clay-Verbindungen aus Bentonit der Lagerstätte Jelsovy Potok. Diplomarbeit, Bergakademie Freiberg
- Masar J et al. 1987 Hydrothermal synthesis of montmorillonit containing iron in structure. *Chem Papers* 41: 343
- Schwarz J 1988 Umsetzung ausgewählter Tonrohstoffe mit organischen Ammoniumverbindungen. Diplomarbeit, Bergakademie Freiberg
- Weißbrodt E 1993 persönliche Mitteilung

Chirale Erkennung in Smectiten

Josef Breu

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg,
D-93047 Regensburg

Zusammenfassung

Smectit-Einlagerungsverbindungen stellen ideale Systeme dar, um molekulare Erkennung von Kationen in zweidimensionaler Anordnung zwischen den starren, strukturierten Oberflächen des Silicat-Wirtsgitters zu untersuchen. Die Ergebnisse von Gitterenergieminimierungen für eine Monoschicht chiraler Komplexkationen (Tris(2,2'-Bipyridin)ruthenium(II)) intercaliert in Saponit belegen zweierlei: Die Struktur der Zwischenschicht wird durch ein Zusammenspiel von Wirt-Gast- und Gast-Gast-Wechselwirkungen bestimmt. Die Oberflächenstruktur der Silicatschichten modifiziert die Struktur der Zwischenschicht. Das Energieminimum für racemische Schichten und für enantiomerenreine Schichten wird mit verschiedenen zweidimensionalen Packungsmustern beobachtet. Die chirale Erkennung ist in den lateralen Wechselwirkungen zwischen den Gastmolekülen begründet.

1. Einleitung

Oktaedrische Trischelatkomplexe wie Tris-(1,10-Phenanthrolin)- oder Tris-(2,2'-Bipyridin)-Komplexe ($[M(\text{phen})_3]^{n+}$, $[M(\text{bpy})_3]^{n+}$, $M = \text{Fe}^{2+}, \text{Ru}^{2+}, \text{Ni}^{2+} \dots$) haben eine helikale Struktur. Blickt man entlang der C_3 -Achse des Oktaeders dann beschreiben die drei Brücken gebildet von den zweizähligen Liganden eine Rechts- bzw. eine Linkshelix (Abb. 1). Solche Komplexe sind somit chiral, sie treten in zwei Stereoisomeren, Λ und Δ , auf, die sich wie Bild und Spiegelbild oder wie linke und rechte Hand zueinander verhalten.

1981 veröffentlichte YAMAGISHI ein unerwartetes Phänomen chiraler Erkennung (YAMAGISHI und SOMA, 1981). Während enantiomerenreines $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ nur bis zur Kationenaustauschkapazität an Montmorillonit adsorbiert wurde, beobachtete er für racemische Komplexsalzlösungen, im Einklang mit früheren Untersuchungen (BERKHEISER und MORTLAND, 1977; TRAYNOR et al., 1978; LOEPPERT et al., 1979), eine Intersalation¹ bis zum Doppelten der Kationenaustauschkapazität.

Nachdem Smectite achiral sind, gibt es keine einfache Erklärung für die Ursache und den Mechanismus dieser chiralen Erkennung (KAMAT et al., 1991; VILLEMURE, 1991;

¹ Der Begriff Intersalation wird hier für die Einlagerung von Kationen unter Mitnahme der Anionen in den Zwischenschichtraum von Smectiten verwendet.

BREU und RANGE, 1994a). Aufgrund von Überlegungen an Kalottenmodellen postulierte YAMAGISHI, daß racemische Paare eine dichtere Packung realisieren können (YAMAGISHI, 1987; NAKAMURA et al., 1988). Mit dieser Hypothese lassen sich jedoch die experimentellen Befunde nur unzureichend deuten. Insbesondere das geradezu diametrale Verhalten der scheinbar analogen Metallkomplexe $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ und $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ läßt sich damit nicht erklären: Im Gegensatz zu $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ (YAMAGISHI, 1985) und $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (YAMAGISHI und SOMA, 1981) wird $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (VILLEMURE und BARD, 1990; VILLEMURE, 1990) als Racemat bis zur Kationenaustauschkapazität und als reines Enantiomer bis zum Doppelten der Kationenaustauschkapazität adsorbiert.

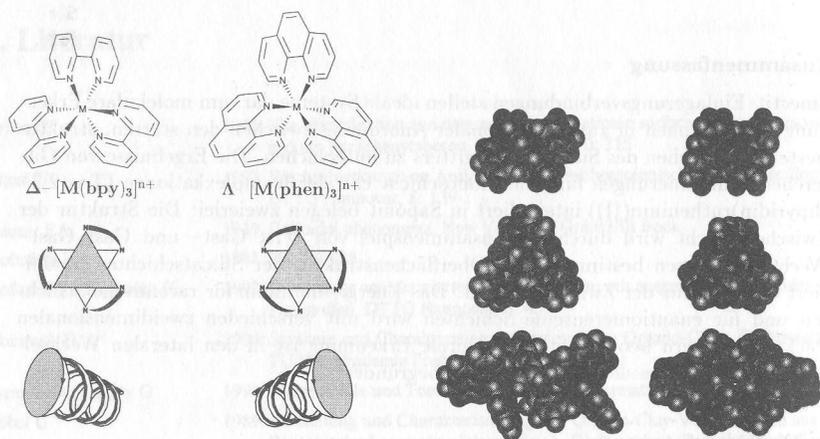


Abb. 1: Strukturformeln von Trisbipyridin- und Trisphenanthrolin-Komplexen ($[\text{M}(\text{bpy})_3]^{n+}$ und $[\text{M}(\text{phen})_3]^{n+}$) und Ableitung der absoluten Konfiguration von $[\text{M}(\text{L}-\text{L})_3]$ -Komplexen

Abb. 2: Kalottenmodelle von Trisbipyridin- (rechts) und Trisphenanthrolin-Komplexen (links); oben: C_3 -Achse in der Papierebene, Mitte: C_3 -Achse senkrecht zur Papierebene, unten: dichte Packung eines Paares mit (nahezu) parallelen, senkrecht zur Papierebene stehenden C_3 -Achsen

Aus der für Montmorillonit üblichen Schichtladung von 0,33-0,39 Ladungen pro Formeleinheit ($\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), errechnen sich Äquivalentflächen von 120-140 Å^2 pro zweifach geladenem Kation. Trisphenanthrolin- und Trisbipyridin-Komplexe benötigen bei optimaler zweidimensionaler Packung knapp 100 Å^2 (BREU und RANGE, 1994a). Folglich kann die Adsorption bis zum Doppelten der Kationenaustauschkapazität nur durch Ausbildung von durch das Anion getrennten Doppelschichten von Komplexkationen realisiert werden (Abb. 3). Der Übergang von der Mono- zur Doppelschicht von Komplexkationen im Zwischenschichtraum bei einer signifikanten Überschreitung der

Kationenaustauschkapazität wird durch die röntgenographisch bestimmten Schichtabstände bestätigt (TRAYNOR et al., 1978; LOEPPERT et al., 1979; TANIGUCHI et al., 1991; VILLEMURE, 1991; PETRIDIS et al., 1992).

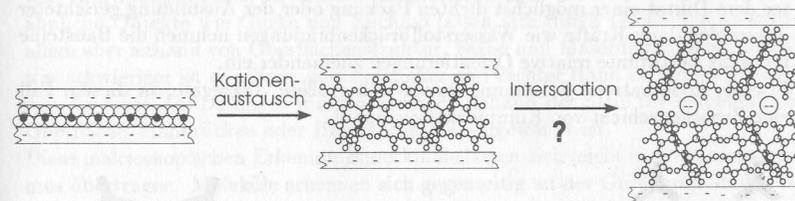


Abb. 3: Schematische Darstellung der Adsorptionsstufen von $[\text{M}(\text{L}-\text{L})_3]$ -Komplexen

Für Systeme, bei denen die Aufweitung zur Doppelschicht nicht beobachtet wird, unterscheiden sich die Adsorptionskapazitäten für Enantiomere und Racemate auch nicht (KANEYOSHI et al., 1993; BREU und RANGE, 1994b; YAMAGISHI et al., 1994; YAMAGISHI, 1993).

Die Adsorption und Intersalation ist eine komplexe Mehrphasenreaktion. Bei thermodynamischer Kontrolle der Reaktion findet solange eine Ad- (bzw. De-)sorptions statt, bis das heterogene Mehrphasensystem im Gleichgewicht ist. Die Änderung der Gibbs'schen Freien Enthalpie, die mit der Intersalation von Komplexkationen zur Doppelschicht einhergeht, ΔG , läßt sich im Gedanken in zwei Komponenten zerlegen: Die erste ist ein positiver Term, ΔG_{exp} , die Änderung der Freien Enthalpie, die mit der Expansion des Zwischenschichtraumes von 17 Å auf 27 Å gegen die elektrostatische Anziehung verbunden ist. Der zweite Term, ΔG_1 , ist eine negative Größe, die Energie, die das System durch die Intersalation der zweiten Komplexkationenschicht gewinnt. Ob die Adsorption über die Monoschicht hinausgeht, hängt von der relativen Größe von ΔG_{exp} und ΔG_1 ab (BARRER, 1989). Bereits sehr kleine Energieänderungen können so zur Verdoppelung der Adsorptionskapazitäten führen.

ΔG_1 wird wesentlich von der Struktur der Monoschicht bestimmt. Die Erklärung der starken Abhängigkeit der Adsorptionskapazitäten von der Stereochemie der Gastmoleküle ist eng mit der Frage verknüpft, welchen Einfluß die vorgegebene Stereochemie auf die Struktur einer zweidimensionalen Packung von Komplexkationen im Zwischenschichtraum hat.

2. Selbstorganisation von Molekülen im Zwischenschichtraum

Die Struktur des Zwischenschichtraumes, d.h. die Art und Weise wie sich molekulare Baueinheiten wie Komplexkationen zu dem supramolekularen Gebilde einer Monoschicht intercaliert zwischen Silicatschichten organisieren, wird bestimmt durch die nicht kovalenten, zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen den Gastmolekülen und zwischen Gästen und Wirtsgitter.

Selbstorganisation von Materie wird von drei Dingen bestimmt (LEHN, 1994):

- * Die Bausteine, hier negativ geladene Silicatschichten und Komplexkationen, enthalten in irgendeiner Weise Informationen über den Bauplan, z.B. eine bestimmte Molekülgestalt oder Oberflächenstruktur.
- * Die Bausteine erkennen sich, d.h. die angelegte Information wird ausgelesen. Unter dem Diktat einer möglichst dichten Packung oder der Ausbildung gerichteter intermolekularer Kräfte wie Wasserstoffbrückenbindungen nehmen die Bausteine nur ganz bestimmte relative Orientierungen zueinander ein.
- * In einer kooperativen Erkennung bauen sich größere Aggregate, in diesem Fall eine Zwischenschicht von Komplexkationen, auf.

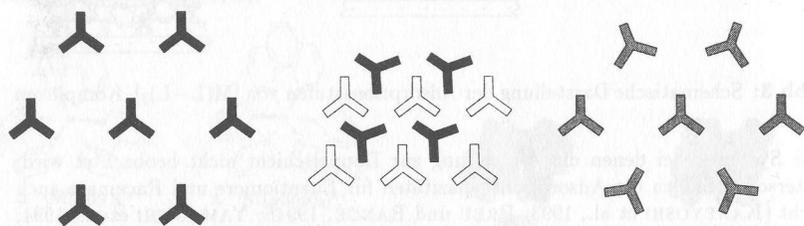


Abb.4: Schematische Darstellung möglicher Strukturen der Zwischenschicht von Intercalationsverbindungen

Für die Selbstorganisation von Molekülkationen im Zwischenschichtraum sind bei homogener Ladungsverteilung in der Silicatschicht drei Grenzfälle denkbar :

- * Die Wirt-Gast-Wechselwirkungen sind vernachlässigbar. Die Gast-Gast-Wechselwirkungen reduzieren sich auf die elektrostatische Abstoßung (Abb. 4, links). Die Zwischenschichtkationen werden sich möglichst weit voneinander entfernt in einem hexagonalem Gitter anordnen. Die Gitterkonstante, der Abstand zwischen den Gastmolekülen, ist eine Funktion der Belegdichte und damit der Kationenaustauschkapazität.
- * Die Wirt-Gast-Wechselwirkung spielt ebenfalls keine Rolle, die Gast-Gast-Wechselwirkung ist aber so stark, daß sich die Gastmoleküle zu dichtgepackten Inseln clustern (Abb. 4, Mitte).
- * Die Wirt-Gast-Wechselwirkung erlaubt nur bestimmte Anordnungen der Gastmoleküle im Zwischenschichtraum. Diese molekulare Erkennung zwischen Wirtsgitter und Gast modifiziert schließlich die molekulare Erkennung zwischen den Gästen (Abb. 4, rechts).

Sowohl für den ersten (CHEN et al., 1994; TSVETKOV und WHITE, 1988), als auch für den zweiten Fall (THOMAS, 1988; GHOSH und BARD, 1984) gibt es Belege in der Literatur.

3. Molekulare Erkennung

Chirale Erkennung ist nur ein Spezialfall molekularer Erkennung, molekulare Erkennung zwischen chiralen Molekülen. Molekulare Erkennung funktioniert ganz ähnlich wie Erkennungsprozesse in unserer makroskopischen Welt: Auf den ersten Blick ähnliche Objekte wie Gurke und Zuchino lassen sich durch Größe und Gestalt, vor allem aber anhand von Oberflächenstruktur, Farbe und Maserung, differenzieren. Etwas schwieriger ist es schon, zwischen linker und rechter Hand zu unterscheiden. Neben der Lage des Daumens müssen wir noch anhand der Struktur erkennen, welche Oberfläche, Handrücken oder Handfläche, uns zugewandt ist.

Diese makroskopischen Erkennungsmerkmale lassen sich leicht in den atomaren Kosmos übertragen. Moleküle erkennen sich gegenseitig an der Größe und an der Grob- und Feinstruktur ihrer van der Waals-Oberfläche. Das Farbmuster entspricht dem elektrostatischen Potential an der Oberfläche, das sich aus der Elektronenverteilung im Molekül ableitet.

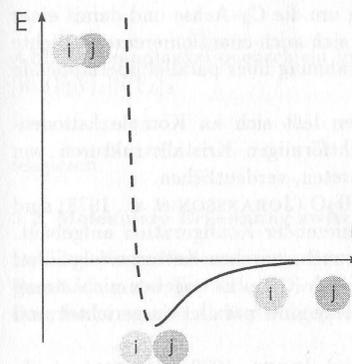


Abb.5: Allgemeine Form einer interatomaren Potentialkurve

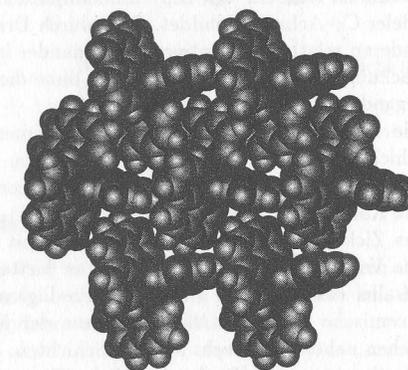


Abb.6: Komplexkationenschicht in $[\text{Fe}(\text{phen})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Physikalische Grundlage molekularer Erkennung ist die Energiehyperfläche, die die Wechselwirkungsenergien zweier oder mehrerer Moleküle in einem Cluster, einem Kristall oder eben auch im Zwischenschichtraum repräsentiert. Im einfachsten Fall sphärischer Atome ist die Energie nur eine Funktion des Abstandes (Abb. 5). Im Zusammenspiel von van der Waals-Anziehung und Pauli-Abstoßung resultiert ein Energieminimum am Gleichgewichtsabstand. Für Moleküle ist die Energie jedoch ein komplexes Funktional von relativer Orientierung, Abstand, Konformation und Konfiguration. Die Energiehyperfläche wird multidimensional und unüberschaubar.

3.1. Molekulare Erkennung zwischen Gästen

Trisphenanthrolin- und Trisbipyridinmetallkomplexe haben eine propellerförmige Gestalt, wenn man entlang der C_3 -Achse der Komplexe blickt (Abb. 2, Mitte). Die Moleküle sind also bei weitem nicht sphärisch. Es befinden sich drei größere Taschen zwischen den Liganden und zwei Mulden oben und unten.

Folglich können sich Komplexmoleküle in einer dichten Packung gegenseitig durchdringen, d.h. sie können sich an der Gestalt ihrer van der Waals-Oberflächen erkennen und werden bestimmte relative Orientierungen zueinander einnehmen.

Unten sind zwei dichtgepackte Paare, beides Ausschnitte aus Kristallstrukturen, abgebildet, um den Effekt der Chiralität auf die Packung/Erkennung zu verdeutlichen. Links ein racemisches Paar von Trisphenanthrolin-Komplexen. Das Paar ist verzahnt über zwei parallel angeordnete Phenanthrolin-Liganden. Diese Art von Durchdringung ist bei paralleler C_3 -Achse nur für ein racemisches Paar möglich, so wie sich nur linke und rechte Hand in der üblichen Weise falten lassen.

Rechts ist ein Paar von Bipyridin-Komplexen mit gleicher Händigkeit und wieder paralleler C_3 -Achse abgebildet. D.h. durch Drehung um die C_3 -Achse und damit einer anderen relativen Orientierung zueinander lassen sich auch enantiomerenreine dichte Packungen realisieren, jedoch dann ohne die Verzahnung über parallel überlappende Liganden.

Die kooperative Erkennung in zwei Dimensionen läßt sich an Komplexkationenschichten, die als Baueinheiten in vielen schichtförmigen Kristallstrukturen von Trisbipyridin- und Trisphenanthrolin-Salzen auftreten, verdeutlichen.

Die Komplexkationenschichten in $[\text{Fe}(\text{phen})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JOHANSSON et al., 1978) sind aus Zick-Zack-Ketten von Komplexen mit alternierender Konfiguration aufgebaut. Die Verzahnung sowohl innerhalb der Kette, wie auch zwischen Ketten erfolgt über parallel überlappende Phenanthrolin-Liganden (Abb. 6). Es ergeben sich streng racemische Schichten, die C_3 -Achsen der Komplexe sind parallel ausgerichtet und stehen nahezu senkrecht auf den Schichten.

Die Struktur von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{PF}_6]_2$ (RILLEMA und JONES, 1979; RILLEMA et al., 1992) ist aus enantiomerenreinen Schichten aufgebaut (Abb 7). Λ - und Δ -Schichten wechseln sich entlang der Stapelachse ab.

Die C_3 -Achsen stehen exakt senkrecht zur Schicht, alle Moleküle haben die gleiche Orientierung.

$[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (WADA et al., 1976) ist ebenfalls aus enantiomerenreinen Schichten (Abb. 8) aufgebaut. Die C_3 -Achsen stehen wiederum nahezu senkrecht zu den Schichten.

Die Moleküle sind nun aber um ihre C_3 -Achse gegeneinander verdreht und rücken aufeinander zu. In der Mitte sitzt ein Kristallwasser. Mit Sulfat als Gegenion ergibt sich also ein vollkommen anderes zweidimensionales Packungsmuster bei nahezu identischer Gestalt der Komplexkationen.

Zusammenfassend kann man festhalten, daß die Struktur einer Komplexkationenschicht also nicht nur von der vorliegenden Stereochemie und dem Ligandensystem, sondern auch von der relativen Orientierung, Anordnung und dem Abstand der Komplexkationen bestimmt wird. Orientierung, Anordnung und Abstand wiederum sind Parameter, die sensibel auf die durch das jeweilige Gegenion modifizierte Umgebung

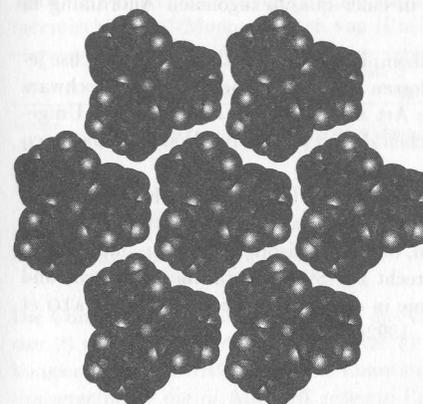


Abb.7: Komplexkationenschicht in $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{PF}_6]_2$

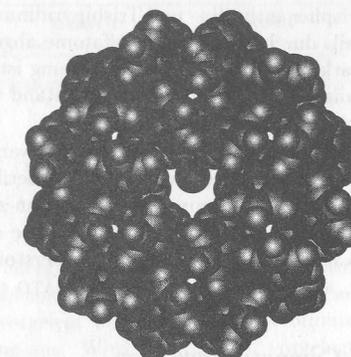


Abb.8: Komplexkationenschicht in $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$

reagieren.

3.2. Molekulare Erkennung zwischen Wirtsgitter und Gastkomplexen

Der Zwischenschichtraum von Smectiten wird auf beiden Seiten begrenzt durch die Basisflächen der Tetraeder. Diese Sauerstoffatome spannen ein Kagome-Netz auf, die Oberfläche ist also nicht dichtgepackt, sondern strukturiert (Abb. 9).

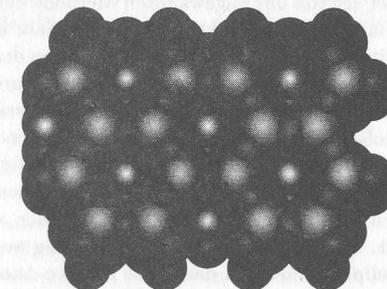
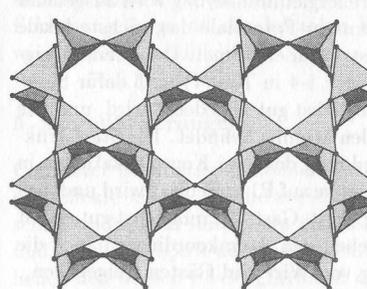


Abb. 9: Oberfläche von 2:1 Silicatschichten: links: Kagome-Netze der Tetraeder-schichten; rechts: Kalottenmodell mit ditrigonalen Vertiefungen in einer quasihexagonalen Anordnung

Sie ist gekennzeichnet durch Vertiefungen in einer quasihexagonalen Anordnung in einem Abstand von 5.3 Å.

Trisphenanthrolin- und Trisbipyridinmetallkomplexe werden entlang der C₃-Achse jeweils durch drei Wasserstoffatome abgeschlossen (in Abb. 2 oben und Mitte schwarz markiert). Ihre relative Anordnung ist eine Art Abbildung der oktaedrischen Umgebung des Zentralatoms. Der Abstand zwischen diesen peripheren Wasserstoffatomen beträgt 6.2 Å.

Aufgrund dieser Feinstruktur ihrer van der Waals-Oberfläche können Komplexkationen im Zwischenschichtraum die Oberflächenstruktur des Silicatwirtsgitters erkennen. Monte-Carlo-Computersimulationen zeigen, daß sich Trisphenanthrolin- und Trisbipyridinkomplexe mit ihrer C₃-Achse senkrecht zur Silicatoberfläche anordnen, und zwar so, daß die peripheren Wasserstoffatome in die Vertiefungen einrasten (SATO et al., 1992a; SATO et al., 1992b; SATO et al., 1992c; SATO et al., 1991).

4. Computersimulation

Selbst eine eingehende Betrachtung möglicher Gast-Gast- und Wirt-Gast-Wechselwirkungen erlaubt keinerlei Schlußfolgerungen wie beide bei der Selbstorganisation von Komplexkationen im Zwischenschichtraum zusammenspielen werden.

Nachdem Smectite und deren Intercalationsverbindungen mikrokristallin und turbostratisch sind, ist es notorisch schwierig, experimentell strukturelle Details der Zwischenschicht zu belegen. D.h. der normale Weg um das globale Minimum auf der Energiehyperfläche für eine enantiomerenreine bzw. racemische Monoschicht von Komplexkationen intercaliert in einen Smectit zu finden, thermodynamische Produktkontrolle mit anschließender Strukturaufklärung, ist versperrt.

Wo dies der Fall ist, sind Modellierungstechniken sehr wertvolle Hilfsmitteln. Bei der Computer-Simulation wird die Energiehyperfläche, die in der Regel durch klassische Potentiale beschrieben wird, mit verschiedenen Methoden auf Minima abgetastet. Bei der von uns angewandten Methode der Gitterenergieminimierung wird ausgehend von einer Startstruktur und einem Satz interatomarer Potentiale das nächste lokale Gitterenergieminimum durch Variation der Startstruktur errechnet. Durch eine geeignete Auswahl verschiedener Startstrukturen (Muster 1-4 in Tab. 1) muß dafür Sorge getragen werden, das der Konfigurationsraum möglichst gut abgedeckt wird, und das globale Minimum sich unter den gefundenen lokalen Minima befindet. Die Startstrukturen unterscheiden sich durch die relative Anordnung der zwei Komplexkationen in einer 2a2b-Überzelle von Phlogopit, dessen Symmetrie auf P1 erniedrigt wird und dessen α und β Winkeln so angepaßt werden, daß der Wirt-Gast-Fit möglichst gut erfüllt ist. Bei der Gitterenergieminimierung werden neben den Atomkoordinaten auch die Zellparameter und damit die relative Anordnung von Wirt und Gästen freigegeben.

Details der Computer-Simulation einer Monoschicht von [Ru(bpy)₃]²⁺ intercaliert in einen Saponit mit einer relativ hohen Schichtladung von 0.5 e⁻ pro Formeleinheit sind in (BREU und CATLOW, 1995) näher beschrieben, im Folgenden sollen nur die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt werden (Tab. 1).

Tab. 1: Berechnete Gitterenergien für verschiedene enantiomerenreine (en.) und racemische (rac.) Monoschichten von [Ru(bpy)₃]²⁺ intercaliert in einen Saponit

	Muster 1		Muster 2		Muster 3		Muster 4	
	en.	rac.	en.	rac.	en.	rac.	en.	rac.
Gitterenergie [eV]	-4960.9597	-4960.2635	-4959.6444	-4961.4802	-4960.0786	-4960.4813	-4960.1044	-4960.7352
E _{en.} - E _{rac.} [kJ/mol]	-67.174		177.130		38.903		60.864	
ΔE [*] [kJ/mol]	50.221	117.395	177.130	0.0	135.236	96.381	132.746	71.883

[*] Energie relativ zur stabilsten Konfiguration

Die Computer-Simulation zeigt, daß das Gitterenergieminimum für racemische (Muster 2) und enantiomerenreine (Muster 1) Zwischenschichten bei verschiedenen Packungsmustern auftritt. Wird ein Enantiomer vorgelegt bildet sich laut der Simulationsergebnisse die in Abb. 10 gezeigte Packung aus. Wird ein Racemat vorgelegt, hat die Monoschicht der Komplexkationen die Struktur wie sie in Abb. 11 gezeigt ist. Die Packung für das enantiomerenreine Minimum ist den Schichten wie sie in [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ (Abb. 7) und in der homoeotypen Struktur von [Ni(bpdz)₃](ClO₄)₂ auftreten zum Verwechseln ähnlich. Das Auftreten dieses Packungsmusters in schichtförmigen Kristallstrukturen belegt, daß sich Komplexkationenschichten mit dieser Struktur energetisch günstig stapeln lassen, was im Einklang steht mit der Beobachtung, daß für enantiomerenreines [Ru(bpy)₃]²⁺ die Adsorption bis zum 1.5-2.5-fachen der Kationenaustauschkapazität unter Ausbildung von Doppelschichten verläuft (VILLEMURE, 1990; VILLEMURE, 1991).

Sowohl für das racemische wie auch das enantiomerenreine Minimum ist der Wirt-Gast-Fit optimal. Die Komplexe stehen mit ihrer C₃-Achse senkrecht zu den Silicatschichten. Alle peripheren Wasserstoffatome greifen in die Vertiefungen der Silicatoberflächen (Abb. 10,11). D.h. die Wirt-Gast-Wechselwirkung bevorzugt nur bestimmte relative Orientierungen und Anordnungen der Komplexkationen. Die chirale Erkennung aufgrund der lateralen Wechselwirkungen zwischen den Gastmolekülen wird dadurch modifiziert.

5. Schlußfolgerungen

Computer-Simulationen können wertvolle Beiträge zum Verständnis der grundlegenden Effekte leisten, die die zweidimensionale Anordnung von Gastmolekülen im Zwischenschichtraum unter dem strukturmodifizierenden Einfluß der Silicatoberflächen und in Abhängigkeit der Stereochemie kontrollieren. Computer-Simulationen können helfen den weißen Fleck, „Struktur der Zwischenschicht parallel zu den Silicatschichten“ mit Wissen zu füllen.

Die Simulationsergebnisse zeigen, daß zumindest für das betrachtete System die Struktur der Zwischenschicht sowohl von den Wirt-Gast-, als auch von den Gast-Gast-Wechselwirkungen bestimmt wird.

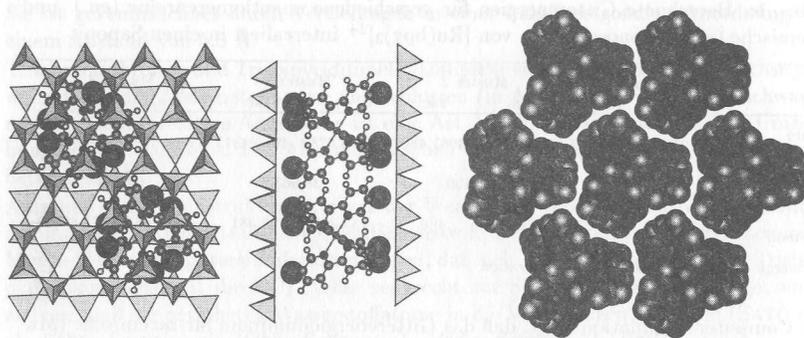


Abb. 10: Gitterenergieminimum einer enantiomerenreinen Monoschicht von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ intercaliert in einen Saponit; links: Wirt-Gast-Fit, rechts: Packung der Komplektionen

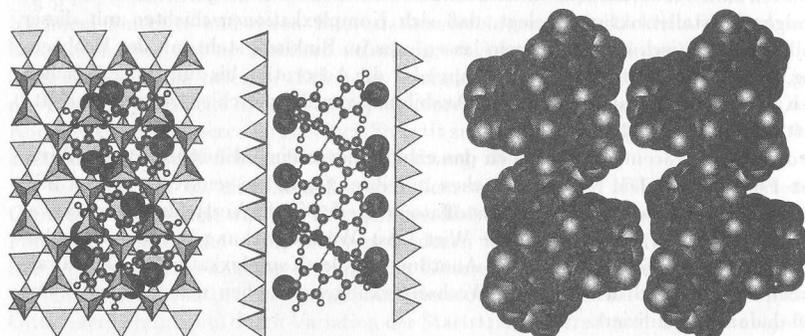


Abb. 11: Gitterenergieminimum einer racemischen Monoschicht von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ intercaliert in einen Saponit; links: Wirt-Gast-Fit, rechts: Packung der Komplektionen

Literatur

- Barrer, R.M. 1989: Clay Minerals as Selective and Shape-Selective Sorbents. *Pure & Appl. Chem.* **61**, 1903-1912.
- Berkheiser, V.E., Mortland, M.M. 1977: Hectorite Complexes with Cu(II) and Fe(II)-1,10-Phenanthroline Chelates. *Clays Clay Miner.* **25**, 105-112.
- Breu, J., Catlow, C.R.A. 1995: Chiral Recognition Among Trisdiimine-Metal Complexes: Atomistic Computer Modelling of a Monolayer of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ intercala-

ted into a Smectite Clay. eingereicht bei *Inorg. Chem.*

- Breu, J., Range, K.-J. 1994a: Chirale Erkennung bei Trisdiimin – Metallkomplexen: 2. Sind Tonminerale prochirale Adsorbentien? *Monatsh. Chem.* **125**, 141-151.
- Breu, J., Range, K.-J. 1994b: Chirale Erkennung bei Trisdiimin – Metallkomplexen: 3. Adsorption von Tris-(3,3'-bi-1,2,4-triazin)eisen(II)-Komplexen an Montmorillonit. *Monatsh. Chem.* **125**, 153-165.
- Chen, B.Y., Kim, H., Mahanti, S.D., Pinnavaia, T.J., Cai, Z.X. 1994: Percolation and Diffusion in Two-Dimensional Microporous Media - Pillared Clays. *J. Chem. Phys.* **100**, 3872-3880.
- Ghosh, P.K., Bard, A.J. 1984: Photochemistry of Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) in Colloidal Clay Suspensions. *J. Phys. Chem.* **88**, 5519-5526.
- Johansson, L., Molund, M., Oskarsson, Å. 1978: Compounds with Intermediate Spin. II. The Crystal Structure of Tris(1,10-phenanthroline)iron(II) Iodide Dihydrate. *Inorg. Chim. Acta.* **31**, 117-123.
- Kamat, P.V., Gopidas, K.R., Mukherjee, T., Joshi, V., Kotkar, D., Pathak, V.S., Ghosh, P.K. 1991: Spectral Differences between Enantiomeric and Racemic $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ on Layered Clays: Probable Causes. *J. Phys. Chem.* **95**, 10009-10018.
- Kaneyoshi, M., Yamagishi, A., Taniguchi, M., Aramata, A. 1993: Adsorption and Spectroscopic Studies on the Interactions of Cobalt(III) Chelates with Clays. *Clays Clay Miner.* **41**, 1-16.
- Lehn, J.M. 1994: Perspectives in Supramolecular Chemistry - From Molecular Recognition Towards Self-Organisation. *Pure. Appl. Chem.* **66**, 1961-1966.
- Loeppert, R.H., Mortland, M.M., Pinnavaia, T.J. 1979: Synthesis and Properties of Heat-Stable Expanded Smectite and Vermiculite. *Clays Clay Miner.* **27**, 201-208.
- Nakamura, Y., Yamagishi, A., Iwamoto, T., Koga, M. 1988: Adsorption Properties of Montmorillonite and Synthetic Saponite as Packing Materials in Liquid-Column Chromatography. *Clays Clay Miner.* **36**, 530-536.
- Petridis, D., Falaras, P., Pinnavaia, T.J. 1992: Self-Assembly of Ion-Paired Electron-Transfer Centers in a Clay-Modified Electrode. *Inorg. Chem.* **31**, 3530-3533.
- Rillema, D.P., Jones, D.J. 1979: Structure of Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) Hexafluorophosphate $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{PF}_6]_2$, X-Ray Crystallographic Determination. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 849-851.
- Rillema, D.P., Jones, D.S., Woods, C., Levy, H.A. 1992: Comparison of the Crystal Structures of Tris Heterocyclic Ligand Complexes of Ruthenium(II). *Inorg. Chem.* **31**, 2935-2938.
- Sato, H., Yamagishi, A., Kato, S. 1991: Theoretical Studies on the Interactions between a Metal Complex and a Clay. *Clay Sci.* **8**, 147-168.
- Sato, H., Yamagishi, A., Kato, S. 1992a: Theoretical Study on the Interactions between a Metal Chelate and a Clay: Monte Carlo Simulations. *J. Phys. Chem.* **96**, 9377-9382.
- Sato, H., Yamagishi, A., Kato, S. 1992b: Monte Carlo Simulations for the Interactions of Metal Complexes with the Silicate Sheets of a Clay: Comparison

- of Binding States between Tris(1,10-phenanthroline)metal(II) and Tris(2,2'-bipyridyl)metal(II) Chelates. *J. Am. Chem. Soc.* **114** , 10933-10940.
- Sato, H., Yamagishi, A., Kato, S. 1992c: Theoretical Studies on Racemic Adsorption of Tris(1,10-phenanthroline)metal(II) by a Clay: Monte Carlo Simulations. *J. Phys. Chem.* **96** , 9382-9387.
- Taniguchi, M., Yamagishi, A., Iwamoto, T. 1991: X-ray Diffraction and Electric Dichroism Studies on the Adsorption of Metal Complexes by a Clay. *Inorg. Chem.* **30** , 2462-2467.
- Thomas, J.K. 1988: Photophysical and Photochemical Processes on Clay Surfaces. *Acc. Chem. Res.* **21** , 275-280.
- Traynor, M.F., Mortland, M.M., Pinnavaia, T.J. 1978: Ion Exchange and Intersalination Reactions of Hectorite with Tris-Bipyridyl Metal Complexes. *Clays Clay Miner.* **26** , 318-326.
- Tsvetkov, F., White, J. 1988: Aggregation of Organometallic Complex Pillars in Synthetic Fluorhectorite and Montmorillonite. *J. Am. Chem. Soc.* **110** , 3183-3187.
- Villemure, G. 1990: Effects of Negative Surface-Charge Densities of Smectite Clays on the Adsorption Isotherms of Racemic and Enantiomeric Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) Chloride. *Clays Clay Miner.* **38** , 622-630.
- Villemure, G. 1991: X-Ray Diffraction Patterns of Montmorillonite Oriented Films Exchanged with Enantiomeric and Racemic Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II). *Clays Clay Miner.* **39** , 580-585.
- Villemure, G., Bard, A.J. 1990: Clay Modified Electrodes, Part 10. Studies of Clay-Adsorbed Ru(bpy)₃²⁺ Enantiomers by UV-Visible Spectroscopy and cyclic Voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* **283** , 403-420.
- Wada, A., Katayama, C., Tanaka, J. 1976: The Crystal Structure of Tris(2,2'-bipyridyl)nickel(II) Sulphate Hydrate, [Ni(C₃₀H₈N₂)₃]SO₄ · 7.5H₂O. *Acta Cryst. B*, **32** , 1121-1127.
- Yamagishi, A. 1985: Racemic Adsorption, Antiracemization, and Induction of Optical Activity of Metal Chelates in the Presence of a Colloidal Clay. *Inorg. Chem.* **24** , 1689-1695.
- Yamagishi, A. 1987: Optical Resolution and Asymmetric Synthesis by Use of Adsorption on Clay Minerals. *J. Coord. Chem.* **16** , 131-211.
- Yamagishi, A. 1993: Chirality Recognition by a Clay Surface Modified with an Optically Active Metal Chelate. S. 307-347 in: *Fundamental and Applied Catalysis*. Plenum Press, New York.
- Yamagishi, A., Soma, M. 1981: Optical Resolution of Metal Chelates by Use of Adsorption on a Colloidal Clay. *J. Am. Chem. Soc.* **103** , 4640-4642.
- Yamagishi, A., Taniguchi, M., Takahashi, M., Asada, C., Matsushita, N., Sato, H. 1994: Electric Dichroism Studies on Adsorption of Tris(5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) by a Colloidally Dispersed Clay. *J. Phys. Chem.* **98** , 7555-7561.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung durch ein Postdoktorandenstipendium und Herrn Prof. Dr. K.-J. Range für die Bereitstellung von Institutsmittel.