

# Chirale Erkennung bei Trisdiimin – Metallkomplexen: 2. Sind Tonminerale prochirale Adsorbentien? [1]

J. Breu\* und K.-J. Range

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, D-93053 Regensburg,  
Bundesrepublik Deutschland

**Chiral Recognition Among Trisdiimine – Metal Complexes: 2.**  
**Are Clay Minerals Prochiral Adsorbents? [1]**

**Summary.** Based on a review of crystal structures we propose that with trisphenanthroline complexes the racemic layer is the preferred one, but with trischelate complexes of bipyridyl and related ligands it is the enantiomeric layer. Adsorption of complex cations is fast and kinetically controlled. Intercalation up to the bilayer arrangement is energetically only feasible if the monolayer corresponds to the energetically most favourable two-dimensional packing. Hence the reported chiral recognition power of clay minerals is founded solely in the lateral interactions of the guest-complexes. The clay mineral host is acting as an anion that, while strongly modifying the structure, does promote or merely does not prevent chiral recognition between the guests in the interlayer region. The achiral clay minerals themselves do not have any chiral recognition ability.

**Keywords.** Chiral recognition; Chiral discrimination; Clay minerals; Spontaneous resolution; Trisdiimine complexes; Crystal structures; Crystal packing.

## Einleitung

1981 veröffentlichte Yamagishi ein unerwartetes Phänomen chiraler Erkennung [2]. Während enantiomerenreines  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  ( $\text{phen} = 1,10\text{-Phenanthrolin}$ ) bis zur Kationenaustauschkapazität an Montmorillonit adsorbiert wurde, beobachtete er für racemische Komplexsalzlösungen, im Einklang mit früheren Untersuchungen von Mortland et al. [3–5], eine Intersalation\* bis zum Doppelten der Kationenaustauschkapazität. Auf diese Beobachtung aufbauend entwickelte Yamagishi eine Reihe erfolgreicher und interessanter Anwendungen [6, 7].

Nachdem Smectite achiral sind, gibt es bis heute keine befriedigende Erklärung für die Ursache und den Mechanismus dieser chiralen Erkennung [8, 9]. Aufgrund

---

\* Der Begriff Intersalation wird in dieser Arbeit für die Einlagerung von Kationen unter Mitnahme der Anionen in den Zwischenschichtraum von Smectiten verwendet

von Überlegungen an Kalottenmodellen und theoretischen Berechnungen postulierte Yamagishi, daß racemische Paare eine dichtere Packung realisieren können [6, 10, 43–45]. Mit dieser Hypothese lassen sich jedoch die experimentellen Befunde nur unzureichend deuten:

- Wie können kleine Unterschiede in der Packungsdichte einen so dramatischen Effekt auf die Adsorptionsisothermen haben?
- Selbst bei niedrigen Belegungsdichten (1–5% der Kationenaustauschkapazität) sind deutliche Unterschiede in den elektronischen Absorptions- und Emissionsspektren von racemischen und enantiomerenreinen Intercalaten zu beobachten [11].
- Die scheinbar analogen Metallkomplexe  $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$  und  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (*bpy* = 2,2'-Bipyridin) zeigen bei der Adsorption an Tonminerale ein geradezu diametrales Verhalten: Während bei  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  das Racemat eine 200–300% höhere Emission gegenüber dem Enantiomer aufweist, wird bei  $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$  für das Enantiomer eine 60% höhere Emission beobachtet [11]. Im Gegensatz zu  $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$  [12] und  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  [2] wird  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  [13, 14] als Racemat bis zur Kationenaustauschkapazität und als reines Enantiomer bis zum Doppelten der Kationenaustauschkapazität adsorbiert.
- Die Adsorptionskapazitäten sind stark abhängig von der Ionenstärke und dem jeweiligen Gegenion [4, 5, 13, 15].

Die Adsorption und Intercalation ist eine komplexe Mehrphasenreaktion. Die Grundvoraussetzung für das Verständnis dieser Wirt–Gast-Wechselwirkung ist eine genaue Kenntnis des Adsorbens (Smectit), des Adsorptivs (Metallkomplex) und der Gast–Gast-Wechselwirkung im Zwischenschichtraum. Den beiden letzten Gesichtspunkten wurde in der bisherigen Diskussion zu wenig Bedeutung beigemessen, sie sollen im folgenden näher erörtert werden.

### Thermodynamische Betrachtung der Intercalation

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<sup>2</sup> pro zweifach geladenem Kation. Trisphenanthrolin- und Trisbipyridylkomplexe benötigen bei optimaler zweidimensionaler Packung knapp 100 Å<sup>2</sup>. Folglich kann die Adsorption bis zum Doppelten der Kationenaustauschkapazität nur durch Ausbildung von durch das Anion getrennten Doppelschichten von Komplexkationen realisiert werden (Abb. 1). Dies wird durch die von Mortland et al. [4, 5], Yamagishi et al. [15], Villemure [16] und Petridis et al. [17] gemessenen Schichtabstände bestätigt.

Was verhindert aber die Ausbildung von Doppelschichten in einigen Fällen?

Nach der klassischen Betrachtungsweise findet so lange ein Ad-(bzw. De-)sorptionsprozeß statt, bis das heterogene Mehrphasensystem im Gleichgewicht ist. Das Gleichgewicht ist dann erreicht, wenn das chemische Potential  $\mu$  der gelösten Komponenten, der Adsorptive, in der Lösung gleich dem in der Adsorptionsschicht ist. Die Änderung der Gibbs'schen Freien Enthalpie, die mit der Intercalation von Komplexkationen in wasserhaltige Montmorillonite einhergeht,  $\Delta G$ , läßt sich in zwei Komponenten zerlegen: Die erste ist ein positiver Term,  $\Delta G_{\text{exp}}$ , die Änderung

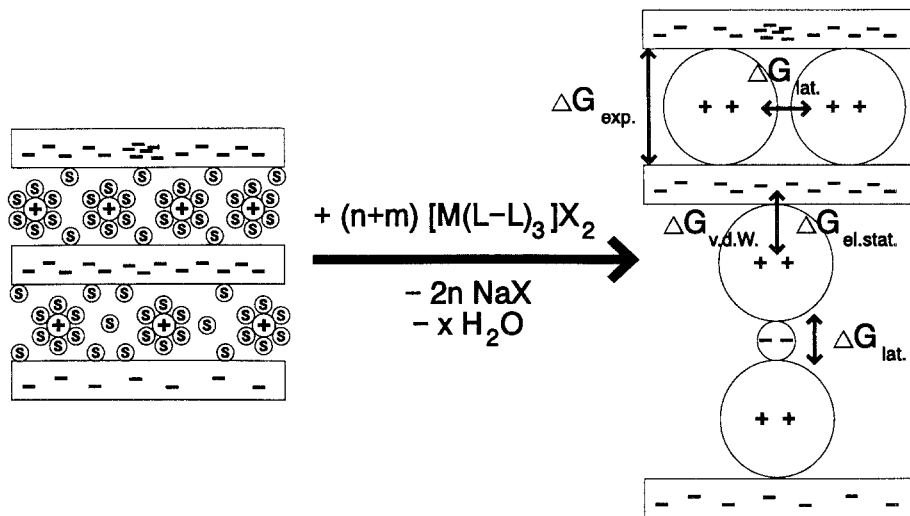


Abb. 1. Schematische Darstellung der Intercalation von Komplexkationen in Smectite

der Freien Enthalpie, die mit der Expansion vom Schichtabstand des Na-Montmorillonits (12.5 Å) zum wesentlich höheren Abstand der Komplexintercalationsverbindungen (17 Å–27 Å) verbunden ist. Der Zweite Term,  $\Delta G_1$ , ist eine negative Größe, die dem Energiegewinn, der mit dem Austausch des hydratisierten Zwischenschichtkations gegen das Komplexkation einhergeht, Rechnung trägt,

$$\Delta G = \Delta G_{exp} + \Delta G_1.$$

$\Delta G_1$  zerfällt in Energieterme für die elektrostatischen ( $\Delta G_{el.stat.}$ ) und die van der Waals-Wechselwirkungen ( $\Delta G_{v.d.w.}$ ) zwischen Adsorbens und Adsorbat und in weitere Terme, die Laterale Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle ( $\Delta G_{lat.}$ ) und Solvationseffekte ( $\Delta G_{sol.}$ ) berücksichtigen.

Ob überhaupt eine Einlagerung stattfindet und ob die Adsorption über die Monoschicht hinausgeht, hängt von der relativen Größe von  $\Delta G_{exp}$  und  $\Delta G_1$  ab [18]. Bereits sehr kleine Energieänderungen können so zur Verdoppelung der Adsorptionskapazitäten führen.

Wie kann man etwas über diese direkt nicht zugänglichen Energieterme erfahren? Allein schon die Tatsache, daß Intersalation beobachtet wird, unterstreicht die Bedeutung der Gast–Gast-Wechselwirkung gegenüber den Gast–Wirt-Wechselwirkungen. Es scheint deshalb legitim, die Adsorption von Komplexkationen an Smectiten alternativ zur normalen Sichtweise als Ionenaustauschreaktion, als einen Keimbildungsprozeß zu betrachten, freilich eine Keimbildung mit einem sehr ungewöhnlichen Anion: Ein polymeres Anion mit einer in erster Näherung starren scheibenförmigen Morphologie und einer sehr stark strukturmodifizierenden Wirkung, die die Kationen in eine bestimmte relative Anordnung zueinander zwingt.

Wir haben deshalb in der Literatur zugängliche Strukturen von homoleptischen Trischelat–Metallkomplexen des 1,10-Phenanthrolins, des 2,2'-Bipyridyls und analoger Liganden unter folgenden Gesichtspunkten näher untersucht:

– Gibt es gemeinsame, immer wiederkehrende Packungsmuster?

Tabelle 1. Kristallographische Daten

[Ru( <i>bpy</i> ) <sub>3</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> [29, 38]	[Ru( <i>bpyz</i> ) <sub>3</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·DMF·H <sub>2</sub> O [36]	[Ru( <i>bpy</i> ) <sub>3</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> CN [38]
P3c1	P2 <sub>1</sub> /c	P $\bar{1}$
Z = 2	Z = 4	Z = 2
<i>a</i> = 10.760(1) Å	<i>a</i> = 13.459(5) Å	<i>a</i> = 10.552(2) Å
<i>b</i> = 10.760(1) Å	<i>b</i> = 23.486(8) Å	<i>b</i> = 11.635(1) Å
<i>c</i> = 16.391(3) Å	<i>c</i> = 17.913(10) Å	<i>c</i> = 14.231(2) Å
$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 74.47(1)^\circ$
$\beta = 90^\circ$	$\beta = 139.85(1)^\circ$	$\beta = 81.41(1)^\circ$
$\gamma = 120^\circ$	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 75.08(1)^\circ$
<i>V</i> = 1644 Å <sup>3</sup>	<i>V</i> = 3651 Å <sup>3</sup>	<i>V</i> = 1620.4 Å <sup>3</sup>
<i>D<sub>x</sub></i> = 1.74 g cm <sup>-3</sup>	<i>D<sub>x</sub></i> = 1.74 g cm <sup>-3</sup>	<i>D<sub>x</sub></i> = 1.85 g cm <sup>-3</sup>
[Fe( <i>phen</i> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O [19]	[Co( <i>bpy</i> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O·EtOH [35]	[Ni( <i>bpdz</i> ) <sub>3</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [32]
P2 <sub>1</sub> /c	P6 <sub>3</sub> /2	P321
Z = 4	Z = 12	Z = 1
<i>a</i> = 10.623(2) Å	<i>a</i> = 13.403(2) Å	<i>a</i> = 10.225(3) Å
<i>b</i> = 16.402(2) Å	<i>b</i> = 13.403(2) Å	<i>b</i> = 10.225(3) Å
<i>c</i> = 20.375(4) Å	<i>c</i> = 62.566(10) Å	<i>c</i> = 8.047(3) Å
$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
$\beta = 104.48(1)^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$
$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 120^\circ$	$\gamma = 120^\circ$
<i>V</i> = 3437 Å <sup>3</sup>	<i>V</i> = 9734 Å <sup>3</sup>	<i>V</i> = 728.8 Å <sup>3</sup>
<i>D<sub>x</sub></i> = 1.71 g cm <sup>-3</sup>	<i>D<sub>x</sub></i> = 1.39 g cm <sup>-3</sup>	<i>D<sub>x</sub></i> = 1.67 g cm <sup>-3</sup>
[Fe( <i>BDMT</i> ) <sub>3</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [1]	[Fe( <i>BDT</i> ) <sub>3</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [1]	
P2 <sub>1</sub> 3	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	Z = 4
Z = 4	Z = 4	
<i>a</i> = 17.143(1) Å	<i>a</i> = 17.951(1) Å	$\alpha = 90^\circ$
<i>b</i> = 17.143(1) Å	<i>b</i> = 18.194(1) Å	$\beta = 90^\circ$
<i>c</i> = 17.143(1) Å	<i>c</i> = 27.556(1) Å	$\gamma = 90^\circ$
<i>V</i> = 5038.4 Å <sup>3</sup>	<i>V</i> = 8999.8(8) Å <sup>3</sup>	<i>D<sub>x</sub></i> = 1.36 g cm <sup>-3</sup>

- Welchen Einfluß haben die Anionen auf den verwirklichten Strukturtyp? Werden die Strukturen durch die „starken“ elektrostatischen oder die „schwachen“ van der Waals-Wechselwirkungen bestimmt? Müssen solche Verbindungen also als ionische Strukturen beschrieben werden oder eher als Molekulkristalle?
- Handelt es sich bei den nicht-bindenden kurzen Kation–Kation-Abständen um aktive oder racemische Kontakte?
- Sind zwischen Trisphenanthrolin- und Trisbipyridylkomplexen signifikante Unterschiede erkennbar?

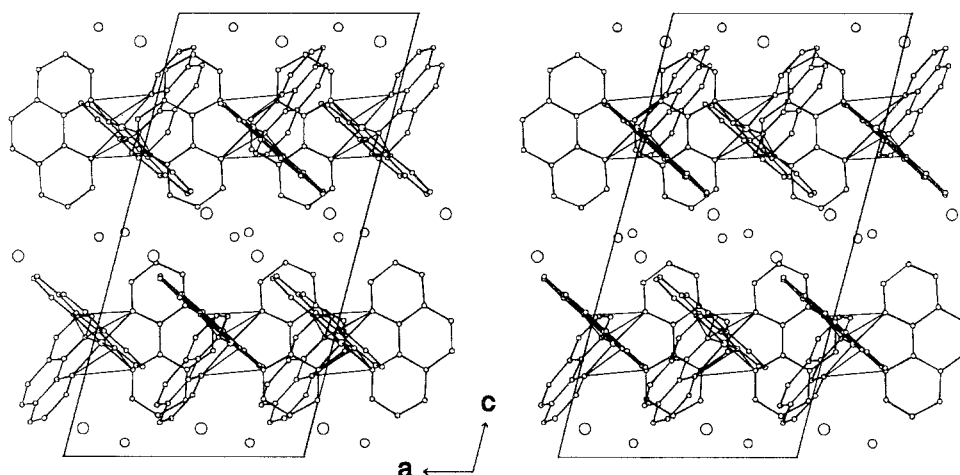
Die wichtigsten kristallographischen Daten der im Text erwähnten Komplexe sind in Tab. 1 angeführt.

### $[M(\text{phen})_3]^{n+}$ -Strukturen

Alle in der Literatur zugänglichen  $[M(\text{phen})_3]^{n+}$ -Strukturen sind aus den gleichen Bauteilen zusammengesetzt, unabhängig vom Zentralatom, dessen Oxidationsstufe und dem Gegenion [19–24]. Als typischer Vertreter soll die Struktur von  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [19] näher betrachtet werden.

Die Struktur ist aufgebaut aus zwei Schichten von Komplexkationen parallel zur *ab*-Ebene. Dazwischen liegen über Wasserstoffbrückenbindungen vernetzte Schichten aus Anionen und Kristallwasser (Abb. 2). In den Schichten sind zickzack-förmige Ketten in *a*-Richtung mit sich parallel überlappenden Phenanthrolin-Liganden benachbarter Moleküle im Abstand von 9.28 Å erkennbar. Die Verzahnung mit der benachbarten Kette (Fe–Fe = 10.27 Å) ist wieder über annähernd parallele Liganden gegeben (Abb. 3). Die Komplexkationen in einer Kette sind über die Gleitspiegelebene miteinander verknüpft, d.h. jeder Komplex ist in der Ebene von 4 nächsten Nachbarn mit entgegengesetzter Chiralität umgeben.

Die Pseudo- $C_3$ -Achsen, erkennbar durch die eingezeichneten orthogonalen Oktaederflächen, sind sowohl gegeneinander, als auch zur Schichtebene verkippt.



**Abb. 2.**  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Blick in Richtung der *b*-Achse (Stereobild). Zur Kennzeichnung der Pseudo- $C_3$ -Achse sind die trigonalen Flächen senkrecht dazu eingezeichnet

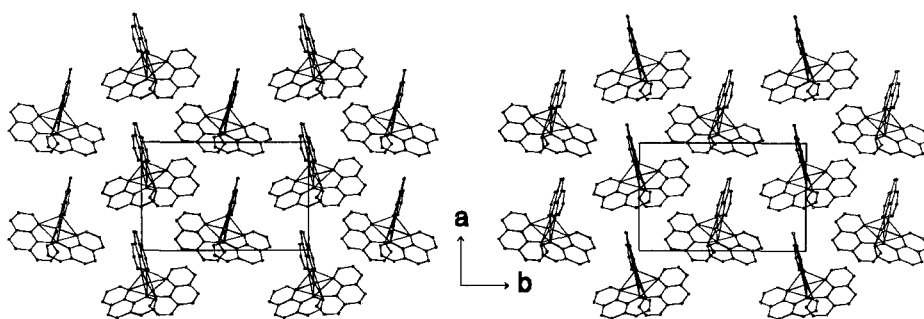


Abb. 3.  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Blick in Richtung der  $c$ -Achse (Stereobild)

Senkrecht zur Schicht beträgt der kürzeste Fe–Fe-Abstand  $9.65 \text{ \AA}$  wieder zu einem Komplexkation mit entgegengesetzter Konfiguration und zwar parallel, aber nicht ganz kollinear  $C_3$ -Achse.

Die bei der oktaedrischen Koordinierung von Metallen mit drei blattförmigen Chelatliganden entstehenden drei größeren Taschen werden von Liganden benachbarter Komplexe besetzt, was die Möglichkeit zu  $\pi$ – $\pi$ -Wechselwirkungen eröffnet.

Der Flächenbedarf pro  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  in dieser zweidimensionalen Packung ergibt sich aus den Zelldimensionen zu  $(ab)/2 = 87.1 \text{ \AA}^2$ .

Das realisierte Packungsmuster stimmt damit gut mit den von Kuroda und Mason [1, 25, 26] berechneten Energieminima überein.

### $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{n+}$ -Strukturen

So indifferent das Packungsmuster von  $[\text{M}(\text{phen})_3]^{3+}$ -Komplexen bezüglich dem Austausch des Zentralatoms und der Gegenionen ist, so komplex und differenziert sind die Ordnungsprinzipien in Trischelat–Metallkomplexen mit Liganden, die sich vom Biphenyl-Gerüst (Abb. 4) ableiten [1, 27–38]. Am eindringlichsten läßt sich dies durch einen Vergleich der Packungsmuster von  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{PF}_6]_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{PF}_6]_2 \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{Ru}(\text{bpym})_3][\text{PF}_6]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  verdeutlichen, deren Strukturen von Rillema et al. bestimmt wurden [29, 36, 38]. Während die Molekülstrukturen der drei Komplexe, wie Rillema feststellt [38], sehr ähnlich sind, unterscheiden sich die Packungsmuster grundlegend. Mit der Feststellung, daß dies die Folge des Einbaus von Kristallsolvens ist [36], verwechselt Rillema wohl aber Ursache mit Wirkung, nachdem alle drei Verbindungen aus Lösung

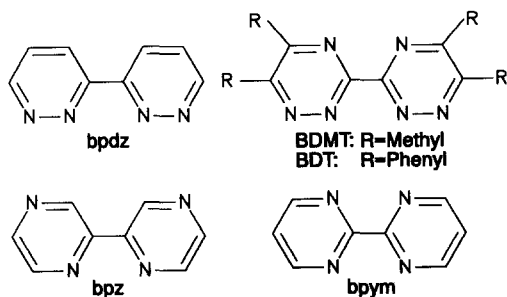


Abb. 4. Strukturformeln der im Text erwähnten symmetrischen Bidiazine und Bitriazine mit  $\alpha, \alpha'$ -Diimin-Struktur und verwendete Abkürzungen, 3,3'-Bipyridazin (*bpdz*), 3,3'-Bi-1,2,4-triazin, 5,5',6,6'-tetramethyl (*BDMT*), 3,3'-Bi-1,2,4-triazin, 5,5',6,6'-tetraphenyl (*BDT*), 2,2'-Bipyrazin (*bpz*) und 2,2'-Bipyrimidin (*bpym*)

kristallisiert wurden. Durch den Austausch von C durch N in den aromatischen Ringen ändern sich vielmehr die lateralen Wechselwirkungen zwischen den Komplexkationen. Auch wenn diese Änderungen absolut vielleicht nur minimal sind, ist deren Wirkung auf das realisierte Packungsmuster, das das Energieminimum darstellt, dramatisch.

Die Struktur von  $[\text{Ru}(\text{bpym})_3][\text{PF}_6]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  ist der von  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sehr ähnlich. Streng racemische Schichten von Komplexkationen parallel zur  $bc$ -Ebene wechseln sich mit Schichten aus Anionen und Kristallsolvens ab (Abb. 5, 6). Der Flächenbedarf pro Komplexkation in dieser zweidimensionalen Packung ergibt sich aus der Zelldimension zu  $(b \cdot c \cdot \sin \alpha)/2 = 79.8 \text{ \AA}^2$  und ist erwartungsgemäß etwas niedriger als für  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ . Entlang der Stapelachse für die Schichten ( $a$ ) sind jedoch Komplexe gleicher Konfiguration übereinander angeordnet.

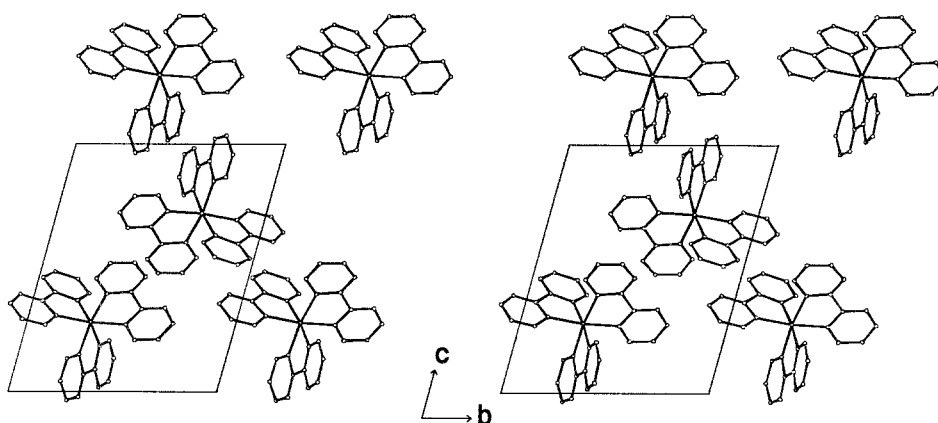


Abb. 5.  $[\text{Ru}(\text{bpym})_3][\text{PF}_6]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ , Blick in Richtung der  $a$ -Achse (Stereobild)

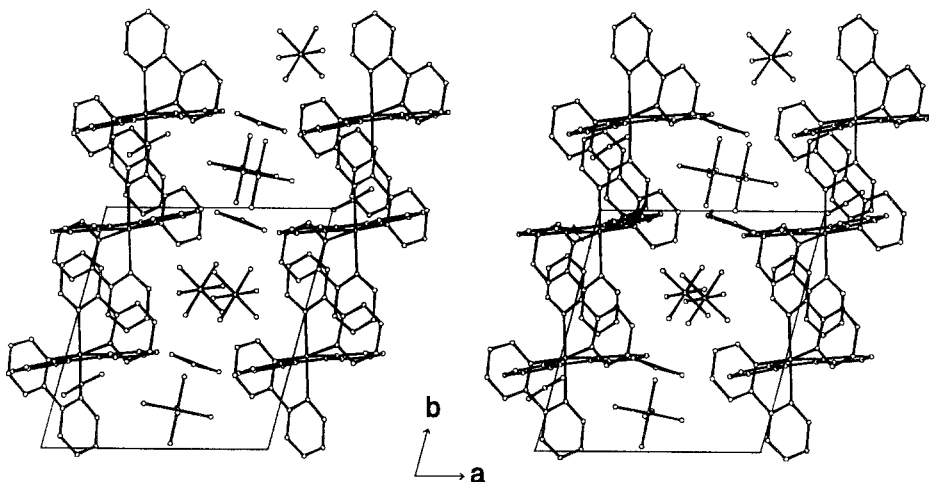


Abb. 6.  $[\text{Ru}(\text{bpym})_3][\text{PF}_6]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ , Blick in Richtung der  $c$ -Achse (Stereobild)

Bei der Struktur von  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{PF}_6]_2 \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  sind in der  $ac$ -Ebene senkrecht zu  $a$  homochirale Ketten mit kollinearer pseudo- $C_3$ -Achse zu erkennen. Zwischen den Komplexkationen einer Kette befindet sich ein Anion (Abb. 7). Jede Kette ist von drei dazu versetzten Ketten mit entgegengesetzter Chiralität umgeben. In der  $ab$ -Ebene ergibt sich ein pseudohexagonales Netz von Ketten. In den Kanälen sitzt das zweite Anion und die Solvensmoleküle (Abb. 8).

Die Struktur von  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{PF}_6]_2$  schließlich ist aufgebaut aus Ketten mit kollinearer  $C_3$ -Achse und alternierender Konfiguration entlang der  $c$ -Achse (Abb. 9). Der Ru–Ru-Abstand in der Kette beträgt  $c/2 = 8.20 \text{ \AA}$ . Parallel zur  $ab$ -Ebene laufen homochirale Schichten, allerdings mit relativ großem Ru–Ru-Abstand von  $a = 10.76 \text{ \AA}$ . Die Komplexanionen tauchen ganz in die Schicht ein und fungieren als eine Art Abstandshalter zwischen den Kationen gleicher Konfiguration.

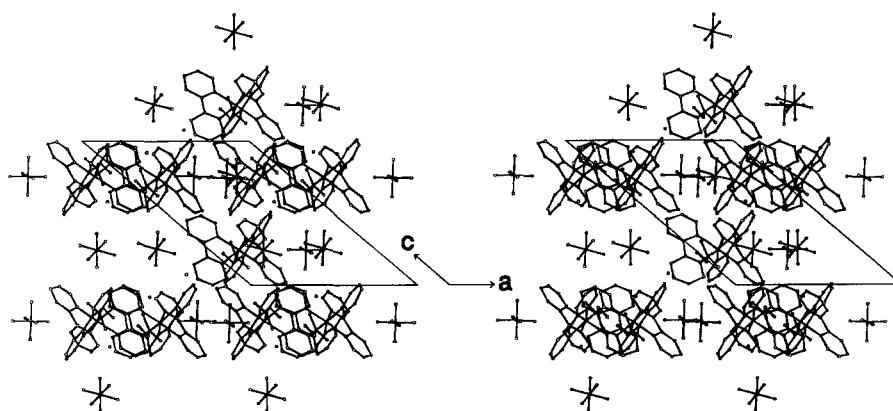


Abb. 7.  $[\text{Ru}(\text{bpz})_3][\text{PF}_6]_2 \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Blick in Richtung der  $b$ -Achse (Stereobild)

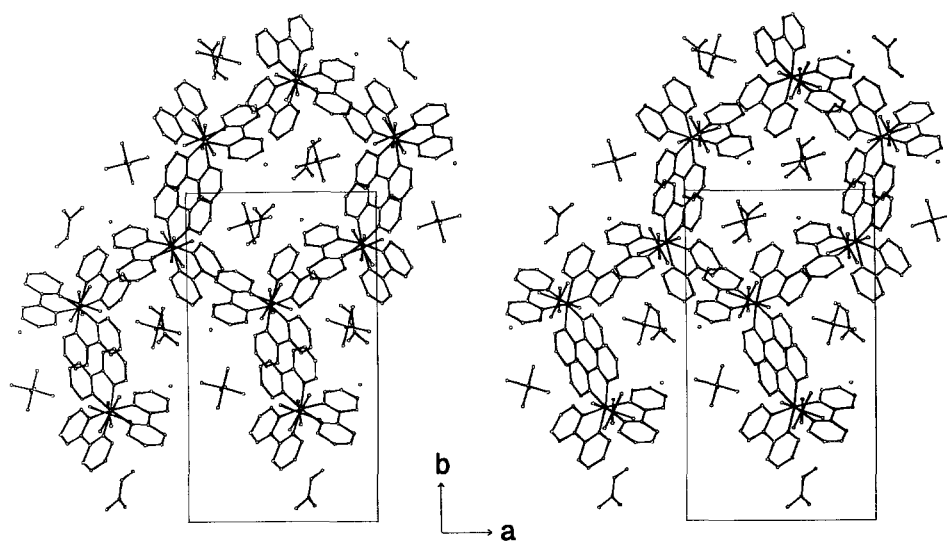


Abb. 8.  $[\text{Ru}(\text{bpz})_3][\text{PF}_6]_2 \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Blick in Richtung der  $c$ -Achse (Stereobild)



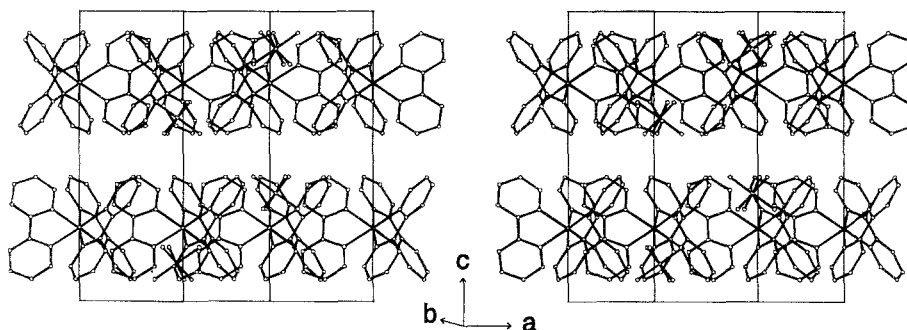


Abb. 9.  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{PF}_6]_2$ , Molekülpackung in der Elementarzelle (Stereobild)

Auch wenn sich bei den Strukturen von Trischelat–Metallkomplexen von Liganden, die sich vom Biphenylgerüst ableiten, keine allgemeinen Bauelemente erkennen lassen, so zeichnet sich eine klare Tendenz zur Ausbildung aktiver nichtbindender Kontakte ab. In einer Reihe von Fällen werden die homochiralen gegenüber den heterochiralen Wechselwirkungen so stark bevorzugt, daß es trotz des Entropiehandikaps von  $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  [1] zur spontanen Racemattrennung kommt.  $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3][\text{FeCl}_4]_2$  [1],  $[\text{Fe}(\text{BDT})_3][\text{FeCl}_4]_2$  [1],  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$  [35] und  $[\text{Ni}(\text{bpdz})_3][\text{ClO}_4]_2$  [32] kristallisieren in einer enantiomorphen Raumgruppe mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Bei  $[\text{Ni}(\text{bpdz})_3][\text{ClO}_4]_2$  verschafft sich die Entropie ihr Recht allerdings durch eine systematische Verzwilligung. Die beiden Zwillingsanteile sind nahezu gleich groß und über eine Gleitspiegelebene miteinander verknüpft.

Für  $[\text{Zn}(\text{bpy})_3][\text{BF}_4]_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{BF}_4]_2$  und  $[\text{Os}(\text{bpy})_3][\text{BF}_4]_2$  [39] und  $[\text{Zn}(\text{bpy})_3][\text{PF}_6]_2$  [40] konnte die spontane Racemattrennung über chiroptische Methoden belegt werden.

### Schlußfolgerungen

Die realisierten Baumuster der Verschiedenen Komplexsalze sind ein starkes Indiz dafür, daß die allgemein als „schwach“ bezeichneten intermolekularen Wechselwirkungen den realisierten Kristallstrukturtyp mindestens ebenso stark beeinflussen, wie die „starken“ elektrostatischen Wechselwirkungen.

Der Ansatz, die beobachteten Diskrepanzen zwischen Trisbipyridyl- und Trisphenanthrolin-Intercalaten allein auf unterschiedliche Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen zurückzuführen, hat deshalb sicher seine Berechtigung.

Die bisher zugrunde gelegte Annahme, daß Trisphenanthrolin- und Trisbipyridyl-Intercalate ähnliche Strukturen aufweisen, ist nach obiger Diskussion der Kristallstrukturen sicher nicht richtig.

Ohne über die Ursachen dafür spekulieren zu müssen, läßt sich bei Trischelat–Metallkomplexen, die sich vom Biphenylgerüst ableiten, eine Tendenz zur Bevorzugung aktiver lateraler Wechselwirkungen feststellen.

Die Stärke dieser Tendenz ist abhängig von der Elektronenstruktur des Liganden und des Zentralatoms und/oder der Größe des Zentralatoms und wird überlagert durch die strukturmodifizierende Wirkung des jeweiligen Gegenions.

Die Adsorption von Komplexkationen ist schnell [5,41,42] und weitgehend irreversibel, der Aufbau der Monoschicht ist deshalb kinetisch kontrolliert und entspricht nicht dem thermodynamischen Minimum. Der Energiegewinn, der mit dem Aufbau der zweiten Kristallisationsschicht verbunden ist, ist jedoch von der Packung der ersten Schicht, vom Gegenion, vom jeweiligen Komplexkation, von der Ionenstärke etc. abhängig. Bereits sehr kleine Energieunterschiede in diesen Wechselwirkungen können so zur Verdopplung der Adsorptionskapazität führen.

Ob die racemische oder die enantiomerenreine Monoschicht thermodynamisch günstiger ist, hängt vom jeweiligen Komplexkation ab. Für Trisphenanthrolin – Komplexe ist sicher die racemische Schicht bevorzugt. Bei Trisbipyridyl – Komplexen ist jedoch die enantiomerenreine Schicht aller Wahrscheinlichkeit nach energetisch günstiger.

Die lateralen Wechselwirkungen, mit allen Auswirkungen auf die Emissions- und Absorptionsspektren, sind bei racemischen  $[M(phen)_3]^{n+}$ - und bei aktiven  $[M(bpy)_3]^{n+}$ -Adsorbaten stärker. Die auf den ersten Blick verwirrenden experimentellen Befunde in der Literatur lassen sich auf dieser Basis weitgehend miteinander in Einklang bringen.

Die Befähigung zur Erkennung der Stereochemie der zu adsorbierenden Komplexe ist damit vollkommen in den lateralen Wechselwirkungen begründet. Dem achiralen Adsorbens fällt nur die Rolle eines stark strukturmodifizierenden Anions zu, das diese Erkennung fördert oder auch nur nicht verhindert. Tonminerale sind keine prochiralen Adsorbentien, die beobachteten „chiral recognition“-Phänomene können auch ohne die Postulierung einer art diastereomerer Intercalate erklärt werden.

## Literatur

- [1] 1. Mitteilung: Breu J., Range K.-J., Herdtweck E. (1993) *Monatsh. Chem.* **125**:119
- [2] Yamagishi A. (1981) *J. Am. Chem. Soc.* **103**:4640
- [3] Berkheiser V. E., Mortland M. M. (1977) *Clays Clay Min.* **25**:105
- [4] Traynor F. S. E. M. F., Mortland M. M., Pinnavaia T. J. (1978) *Clays Clay Min.* **26(5)**:318
- [5] Loeppert R. H., Mortland M. M., Pinnavaia T. J. (1979) *Clays Clay Min.* **27(3)**:201
- [6] Yamagishi A. (1987) *J. Coord. Chem.* **16**:131
- [7] Hikita T., Tamaru K., Yamagishi A., Iwamoto T. (1989) *Inorg. Chem.* **28**:2221
- [8] Kamat P. V., Gopidas K. R., Mukherjee T., Joshi V., Kotkar D., Pathak V. S., Ghosh P. K. (1991) *J. Phys. Chem.* **95**:10009
- [9] Villemure G. (1991) *Clays Clay Min.* **39(6)**:580
- [10] Nakamura Y., Yamagishi A., Iwamoto T., Koga M. (1988) *Clays Clay Min.* **36(6)**:530
- [11] Joshi V., Kotkar D., Ghosh P. K. (1990) *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **102(3)**:203
- [12] Yamagishi A. (1985) *Inorg. Chem.* **24**:1689
- [13] Villemure G. (1990) *Clays Clay Min.* **38(6)**:622
- [14] Villemure G., Bard A. J. (1990) *J. Electroanal. Chem.* **283**:403
- [15] Taniguchi M., Yamagishi A., Iwamoto T. (1991) *Inorg. Chem.* **30**:2462
- [16] Villemure G. (1991) *Clays Clay Min.* **39(6)**:580
- [17] Petridis D., Falaras P., Pinnavaia T. M. (1992) *Inorg. Chem.* **31**:115
- [18] Barrer R. M. (1989) *Pure & Appl. Chem.* **61(11)**:1903
- [19] Johannsson L., Molund M., Oskarsson Å. (1978) *Inorg. Chim. Acta* **31**:117
- [20] Fujiwara T., Iwamoto E., Yamamoto Y. (1984) *Inorg. Chem.* **23**:115
- [21] Baker J., Engelhardt L. M., Figgis B. N., White A. H. (1975) *J. Chem. Soc. Dalton*:530

- [22] Gillard R. D., Mitchell S. H. (1989) *Polyhedron* **22**(8):2649
- [23] Goodwin H. A., Kepert D. L., Patrick J. M., Skelton B. W., White A. H. (1984) *Aust. J. Chem.* **37**:1817
- [24] Reiff W. M., Witten E. H., Mottle K., Brennan T. F., Garafalo A. R. (1983) *Inorg. Chim. Acta* **77**:L83
- [25] Kuroda R., Mason S. F., Rodger C. D., Seal R. H. (1981) *Mol. Phys.* **19**:131
- [26] Mason S. F. (1982) *Molecular Optical Activity and the Chiral Discriminations*. Cambridge University Press, Cambridge
- [27] Healy P. C., Skelton B. W., White A. H. (1983) *Aust. J. Chem.* **36**:2057
- [28] Weiss H., Strähle J. (1984) *Z. Naturforsch.* **39b**:1453
- [29] Rillema D. P., Jones D. J. (1979) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*:849
- [30] Constable E. C., Raithby P. R., Smit D. N. (1989) *Polyhedr.* **8**(3):367
- [31] Stebler M., Gutiérrez A., Ludi A., Bürgi H.-B. (1987) *Inorg. Chem.* **26**:1449
- [32] Onggo D., Rae A. D., Goodwin H. A. (1990) *Inorg. Chim. Acta* **178**:151
- [33] Hauser A., Mäder M., Robinson W. T., Murugesan R., Ferguson J. (1987) *Inorg. Chem.* **26**:1331
- [34] Goodwin K. V., Pennington W. T., Petersen J. D. (1989) *Inorg. Chem.* **28**:2016
- [35] Szalda D. J., Creutz C., Mahajan D., Sutin N. (1983) *Inorg. Chem.* **22**:2372
- [36] Lai H., Jones D. S., Schwind D. C., Rillema D. P. (1990) *J. Crist. Spectr. Tes.* **22**:321
- [37] Posse M. E. G., Juri M. A., Agmonino P. J., Piro O. E., Negri H. A., Castellano E. E. (1984) *Inorg. Chem.* **23**:948
- [38] Rillema D. P., Jones D. S., Woods C., Levy H. A. (1992) *Inorg. Chem.* **31**:2935
- [39] Ferguson J., Herren F., McLaughlin G. M. (1982) *Chem. Phys. Lett.* **89**(5):376
- [40] Ferguson J., Herren F. (1983) *Chem. Phys.* **76**:45
- [41] Villemure G., Bazan G., Kodama H., Szabo A. G., Detellier C. (1987) *Appl Clay Sci.* **2**:241
- [42] Taniguchi M., Kaneyoshi M., Nakamura Y., Yamagishi A., Iwamoto T. (1990) *J. Phys. Chem.* **94**:5896
- [43] Sato H., Yamagishi A., Kato S. (1990) *Clay Sci.* **8**:147
- [44] Sato H., Yamagishi A., Kato S. (1992) *J. Phys. Chem.* **96**:9382
- [45] Sato H., Yamagishi A., Kato S. (1992) *J. Am. Chem. Soc.* **114**:10933

*Eingegangen 5. Juli 1993. Angenommen 14. Juli 1993*