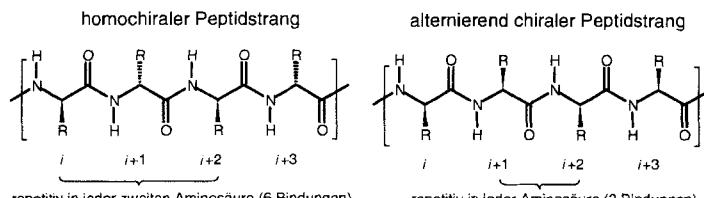


Paarungseigenschaften von Alanyl-Peptidnucleinsäuren mit alternierend konfigurierten Aminosäureeinheiten als Rückgrat^{**}

Ulf Diederichsen*

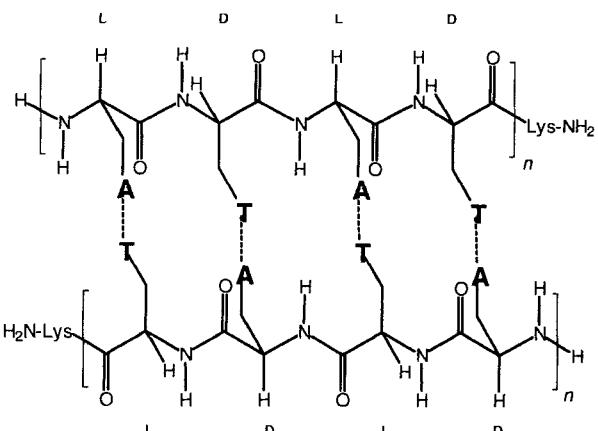
Peptidnucleinsäuren (PNAs) bestehen aus einem Peptid- oder Polyamidrückgrat und Seitenketten, die mit den Nucleobasen der DNA oder RNA verknüpft sind^[1]. Diese Verbindungsklasse ist wegen ihres Antisense- sowie Antigen-Potentials von erheblicher Bedeutung^[2]. In einem zu DNA und RNA isomorphen PNA-Rückgrat entsprechen den sechs Zucker-Phosphat-Rückgratbindungen in der Länge genau zwei Aminosäureeinheiten. Die Wiederholungseinheit einer potentiellen Antisense-PNA besteht folglich aus einem Aminosäurepaar^[3], das aus einer basensubstituierten und einer proteinogenen Aminosäure^[4] zusammengesetzt ist. Nach Möglichkeit wird in einem Paarungskomplex der für Stapelungswchselwirkungen ideale Basenpaarabstand von etwa 3.5 Å eingenommen, und die Ganghöhe eines Doppelstranges wird beispielsweise durch Helikalisierung moduliert^[5]. Hält man den Basenpaarabstand konstant und verkürzt das Rückgrat, so wirkt sich das im Aufwinden der Helix aus – bis hin zum linearen Doppelstrang, wenn der Abstand der Basenebenen mit der Länge der Rückgrateinheit identisch ist. Eine PNA mit regulärem Peptidstrang würde in der β -Faltblatt-Konformation die Voraussetzungen für einen linearen Paarungskomplex erfüllen, wenn die aufeinander folgenden Seitenketten nicht antiperiplanar ausgerichtet wären (Schema 1). Durch alternierende Konfigurationen der Aminosäureeinheiten lässt sich die Orientierung aller Seitenketten auf einer



Schema 1. Eine zur DNA isomorphe Antisense-PNA benötigt sechs Rückgratbindungen, wie in einem Aminosäurepaar verwirklicht. Ein PNA-Strang mit alternierendem Chiralitätssinn ist in β -Faltblatt-Konformation in jeder Seitenkette repetitiv.

Seite des β -Faltblatt-Rückgrats^[6] und damit eine in jeder Monomerseinheit repetitive PNA erreichen. Am Beispiel der Alanyl-PNA mit alternierendem Chiralitätssinn möchten wir hier neuartige PNA-PNA-Paarungskomplexe vorstellen, die auf der Erkennung der Basen Adenin und Thymin beruhen.

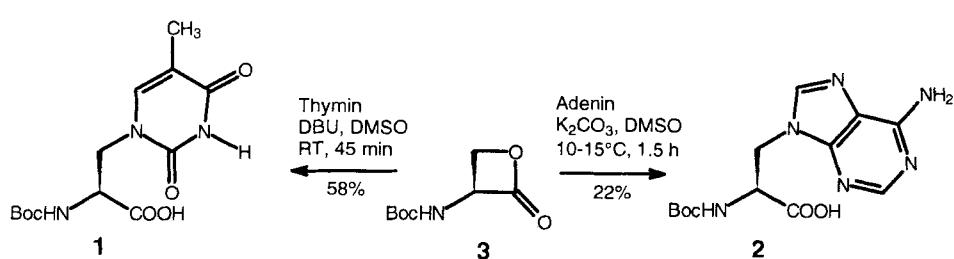
Am Anfang unserer Arbeiten stand als Arbeitshypothese das in Schema 2 wiedergegebene PNA-



Schema 2. Modell eines linearen Paarungskomplexes aus den enantiomeren Alanyl-PNA-Oligomeren $H-(\underline{\text{Ala}}\text{A}-\underline{\text{Ala}}\text{T})_n\text{-Lys-NH}_2$ und $H-(\underline{\text{Ala}}\text{A}-\underline{\text{Ala}}\text{T})_n\text{-Lys-NH}_2$. $\text{AlaA} = \beta$ -(Adenin-9-yl)alanin, $\text{AlaT} = \beta$ -(Thymin-1-yl)alanin, D -konfigurierte Aminosäuren sind unterstrichen. Die Strände des Doppelstranges sind bei homochiraler Basenpaaraufhängung spezifisch antiparallel orientiert. Das C-terminale Lysinamid wurde aus Löslichkeitsgründen eingefügt.

Modell: Ein regulärer Alanylpeptidstrang, dessen Seitenketten mit den Nucleobasen Adenin und Thymin β -substituiert sind, ist in β -Faltblatt-Konformation bei alternierender Konfiguration der Aminosäurebausteine repetitiv. Ein auf Basenpaarung beruhendes PNA-Duplex ist durch colineare Strände und dazu orthogonale Basenpaarebenen im Abstand von etwa 3.5 Å gekennzeichnet. Weitere Strukturmerkmale sind fehlende Ladungsrepulsion, parallel/antiparallele Strangorientierung sowie hetero-/homochirale Basenpaaraufhängung. Es wurden PNA-Oligomere mit dem Ziel synthetisiert, anhand von Paarungsstabilitäten mögliche Doppelstränge zu erkennen, die auf A-T- oder auch A-A-, T-T-Paarung beruhen.

Die Herstellung der für die Oligomerisierung erforderlichen enantiomerenreinen Aminosäuren^[7] Thymyl-N-Boc-Alanin **1** und Adenyl-N-Boc-Alanin **2** wurde von Eschenmoser und Lohse beschrieben^[8] ($\text{Boc} = \text{tert-Butyloxycarbonyl}$). Durch nucleophile Ringöffnung des *N*-Boc-Serin- β -lactons **3**^[9] mit Thymin und Adenin wurden **1** bzw. **2** mit einer Enantiomerenreinheit von >98 % (HPLC von Aminosäuredimeren) erhalten (Schema 3). Die PNA-Oligomere wurden durch Festphasensyn-



Schema 3. Herstellung der basensubstituierten L-Alanyl-Monomere **1** und **2** durch Ringöffnung des L-Serinlactons **3** (mit freundlicher Genehmigung von A. Eschenmoser [8]). RT = Raumtemperatur; DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en; DMSO = Dimethylsulfoxid.

these an einem mit L- oder D-Lysin(Z)-OH ($Z = \text{Benzylxyloxy-carbonyl}$) beladenen 4-Methylbenzhydrylamin(MBHA)-Polystyrolharz unter Aktivierung mit *o*-(7-Azabenzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyluroniumhexafluorophosphat (HATU)^[10] in Kupplungsausbeuten von >98 % erhalten. Nach Abspalten vom Träger wurden sie durch HPLC (RP-C18) gereinigt (11–25 % Ausbeute) und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch sowie durch matrixunterstützte Laserdesorptions/ionisations-

[*] Dr. U. Diederichsen

Institut für Organische Chemie und Biochemie der
Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/170-8294

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie durch ein Liebig-Stipendium gefördert. Ich danke Professor H. Kessler für großzügige Unterstützung. Den Professoren A. Eschenmoser, A. Vasella und C. Leumann gilt mein Dank für die Möglichkeit zur Aufnahme von UV- und CD-Spektren sowie für die Charakterisierung der Oligomere durch MALDI-TOF-MS.

Flugzeit-Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS) charakterisiert.

Eine mögliche Paarung der Oligomere wurde anhand der Temperaturabhängigkeit der UV-Absorption untersucht. Das kooperative Entpaaren eines auf Wasserstoffbrückenbindungen und Stapelung der Basen beruhenden Doppelstranges lässt sich, wie bei DNA-Schmelzkurven, anhand eines sigmoiden Anstiegs der UV-Absorption $A_{\text{rel.}}$ mit der Temperatur (Hyperchromie) erkennen. Alle hier vorgestellten Meßkurven wurden unter identischen Bedingungen aufgenommen (0.1 M NaCl, 0.01 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$, pH = 7), wobei die Proben vor dem Aufheizen bis zum Erreichen eines konstanten Absorptionswertes 30 Minuten bei 0 °C gehalten wurden. Beim Abkühlen wurde bei allen Schmelzkurven wieder der Wert der Ausgangsabsorption erreicht; der Paarungsvorgang setzte allerdings erst unterhalb von 5 °C ein. Die Schmelzkurve des Oligomers H-(AlaA-AlaT)₄-Lys-NH₂ (D-konfigurierte Aminosäuren sind unterstrichen) weist bei $T_m = 14$ und 25 °C zwei kooperative Übergänge auf (Abb. 1), die auf eine Selbstpaarung im Doppelstrang sowie

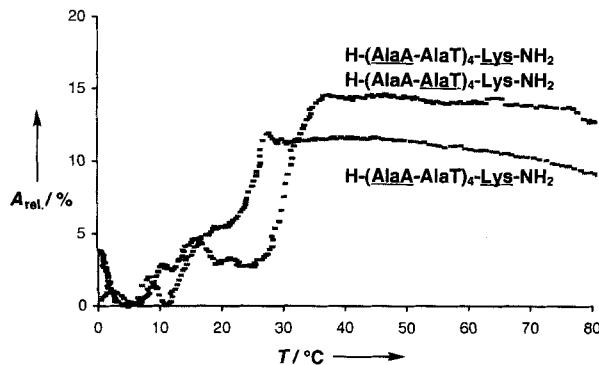


Abb. 1. Schmelzkurven von H-(AlaA-AlaT)₄-Lys-NH₂ (6 mM) und einer äquimolaren Mischung aus den Enantiomeren H-(AlaA-AlaT)₄-Lys-NH₂ und H-(AlaA-AlaT)₄-Lys-NH₂ (je 3 mM; 260 nm, 0.1 M NaCl, 0.01 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$, pH = 7).

auf eine zusätzliche Koordination hindeuten. Die äquimolare Mischung aus diesem Oligomer und der enantiomeren Verbindung H-(AlaA-AlaT)₄-Lys-NH₂ gab eine UV-Schmelzkurve mit $T_m = 31$ °C. Die Paarung der enantiomeren Oligomere ist im Vergleich zur Selbstpaarung eines Enantiomers bei nahezu doppelt so großer Hyperchromie stabiler. Die auf weitere Assoziationen hindeutende nichtlineare Abhängigkeit der Absorption von der Temperatur unterhalb von 20 °C wurde stets bei Schmelzkurven der A/T-alternierenden Octamere festgestellt. Die CD-Spektren von H-(AlaA-AlaT)₄-Lys-NH₂ und des enantiomeren Oligomers zeigen jeweils den Entpaarungsvorgang bei $T_m = 14$ °C (Abb. 2). Auf möglicherweise hohe Symmetrie des Paarungskomplexes deutet hin, daß die zu 0 °C gehörenden Meßkurven einen geringen Cotton-Effekt aufweisen, während die Intensitäten der Kurven bei 10 und 25 °C zunehmen. Daß die A/T-alternierenden Octamere bei tiefer Temperatur einen Paarungskomplex bilden, wird auch beim Vergleich mit dem CD-Spektrum des als Einzelstrang vorliegenden (UV-Absorption temperaturunabhängig) Tetramers H-(AlaA-AlaT)₂-Lys-NH₂ deutlich (Abb. 3). Während bei 0 °C ein deutlicher Unterschied zwischen den Kurven des Tetramers und des Octamers zu erkennen ist, sind sich die CD-Kurven bei 60 °C, wo H-(AlaA-AlaT)₂-Lys-NH₂ entstapelt und H-(AlaA-AlaT)₄-Lys-NH₂ entpaart vorliegt, sehr ähnlich.

Für die Paarung der A/T-alternierenden Oligomere kommen der A-T- und der A-A-, T-T-Paarungstyp in Frage. Nach Modellbetrachtungen kann eine A-T-Watson-Crick-paarende Ala-

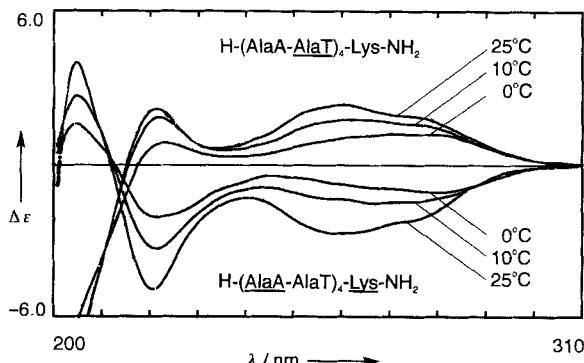


Abb. 2. CD-Spektren der unabhängig voneinander vermessenen Oligomere H-(AlaA-AlaT)₄-Lys-NH₂ und H-(AlaA-AlaT)₄-Lys-NH₂ (je 6 mM; 0.1 M NaCl, 0.01 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$, pH = 7).

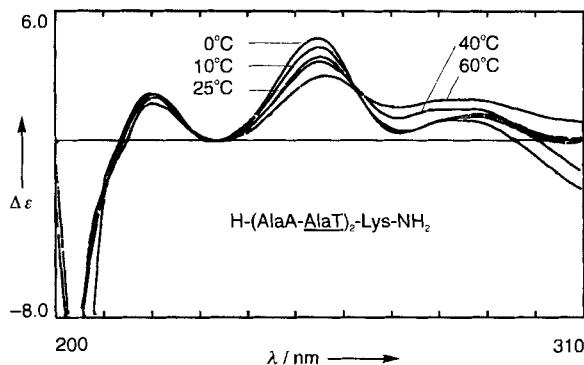
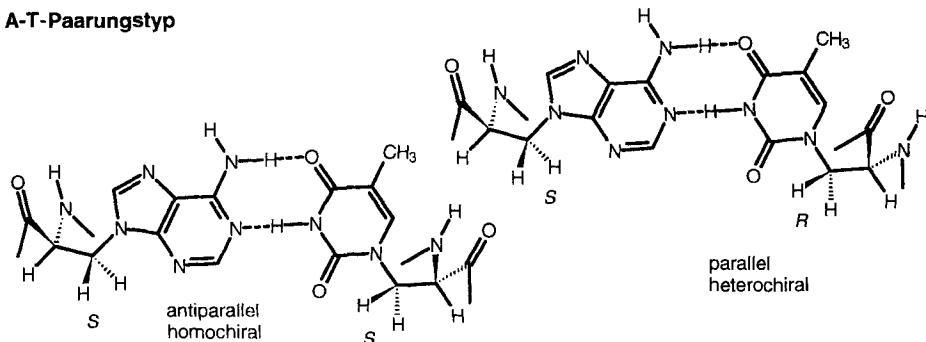


Abb. 3. CD-Spektrum von H-(AlaA-AlaT)₂-Lys-NH₂ (12 mM; 0.1 M NaCl, 0.01 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$, pH = 7).

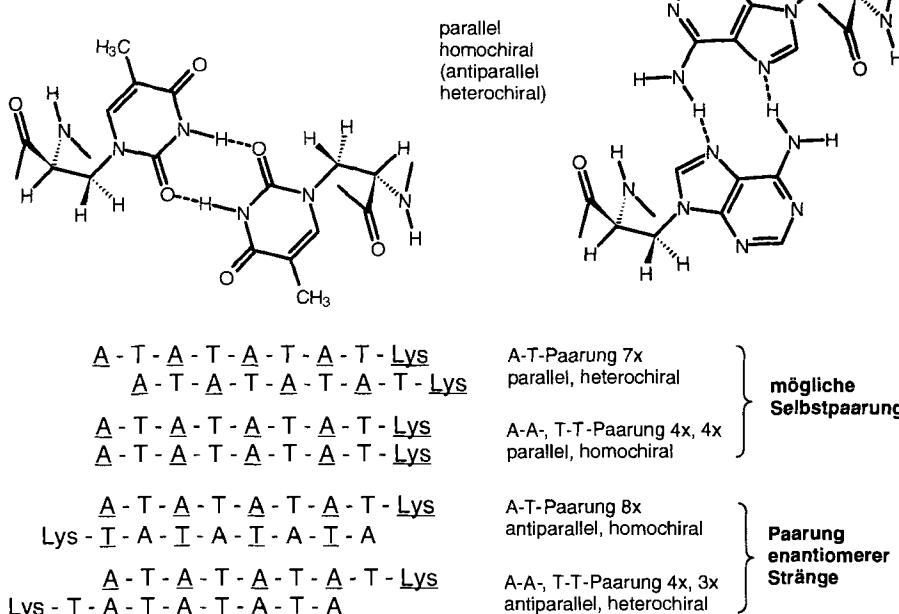
nyl-PNA antiparallel bei homochiraler Basenpaaraufhängung gebildet werden (Schema 4). Die Umorientierung eines Stranges zu einem parallelen Paarungskomplex ist gleichbedeutend mit einer Konfigurationsumkehr an C- α (heterochirale Basenpaaraufhängung). Der A-A-, T-T-Paarungstyp wird unabhängig vom Paarungsmodus mit parallel (antiparallel) orientierten Strängen bei homochiraler (heterochiraler) Basenpaaraufhängung gebildet. Nach Modellvorstellungen müssen für beide Paarungstypen bei Selbstpaarung des Oligomers H-(AlaA-AlaT)₄-Lys-NH₂ die Stränge parallel und bei Paarung der enantiomeren Oligomere antiparallel orientiert sein. Trotz zum Strang orthogonaler Basenpaare gäbe es also eine Selektivität hinsichtlich der Strangorientierung. Die festgestellte höhere Stabilität des Mischkomplexes aus den Enantiomeren wäre demnach in Einklang mit einer antiparallelen Strangorientierung. Die Ladungstrennung der bei pH 7 protonierten Lysinseitenketten und eine zusätzlich mögliche A-T-Paarung sollten die antiparallele Strangorientierung begünstigen.

Als weiteres Beispiel für einen A/T-Paarungskomplex wurden die Oligomere H-(AlaA-AlaA)₃-Lys-NH₂ und H-(AlaA-AlaT)₃-Lys-NH₂ hergestellt. H-(AlaA-AlaT)₃-Lys-NH₂ liegt als Einzelstrang vor; sowohl die UV-Absorption als auch die wenig ausgeprägten CD-Kurven sind von der Temperatur unabhängig. Die in Abbildung 4 wiedergegebene Schmelzkurve von H-(AlaA-AlaA)₃-Lys-NH₂ zeigt hingegen zwei kooperative Übergänge ($T_m = 9, 31$ °C). Das Modell lässt die Koordination von einem oder besser von zwei energetisch gleichwertig gebundenen Adenin-Hexameren an einen Doppelstrang zu, auch wenn Wasserstoffbrückenbindungen nur mit jedem übernächsten Adenin-Kern gebildet würden. Der Modus dieser Adenin-Selbstpaarung wird derzeit untersucht. Daß dem Adenin-Hexamer ein stabiler,

A-T-Paarungstyp



A-A-, T-T-Paarungstyp



Schema 4. Die Selbstpaarung im A-T-Paarungstyp ist nach Modellvorstellungen nur bei paralleler, die Paarung von enantiomeren Strängen nur bei antiparalleler Strangorientierung möglich. Die Paarung unter Bildung von A-A- und T-T-Basenpaaren ist eine interessante Alternative, da beide hier formulierten Basenpaare bei nahezu gleichem Abstand des Rückgrats C_2 -symmetrisch sind.

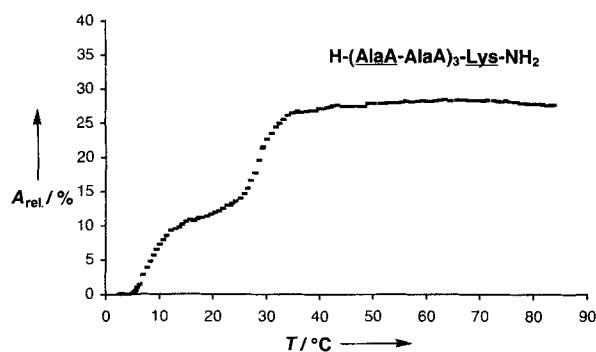


Abb. 4. Schmelzkurve von $\text{H-(AlaA-AlaA)}_3\text{-Lys-NH}_2$ (17 mM; 260 nm, 0.1 M NaCl, 0.01 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$, pH = 7).

basenspezifischer Paarungskomplex zugeordnet werden kann, muß als ein Indiz für die β -Faltblatt-Konformation der Peptidkette gewertet werden. Für die repetitive Strangkonformation^[11] einer 3_{10} -Helix werden 3.0 Aminosäuren pro Umdrehung benötigt, so daß eine alternierend konfigurierte PNA nur in jeder siebten Aminosäureeinheit repetitiv wäre. Würde der

sigmoide Verlauf der Schmelzkurven allein auf der Desorganisation z. B. einer Peptidhelix-Konformation beruhen, dann dürfte sich die Schmelzkurve des einen A-T-Octamer-Enantiomers nicht von der des Racemates unterscheiden.

Die UV-Schmelzkurve einer äquimolaren Mischung aus $\text{H-(AlaA-AlaA)}_3\text{-Lys-NH}_2$ und $\text{H-(AlaT-AlaT)}_3\text{-Lys-NH}_2$ (Abb. 5) zeigt, daß der auf Adenin-Selbstpaarung beruhende Doppelstrang durch Zugabe eines Thymin-Hexamers nicht entpaart. Der Schmelzpunkt bei $T_m = 31^\circ\text{C}$ bleibt bei gleich großer Hyperchromie erhalten, womit sich die A-A-Paarung gegenüber der A-T-Paarung als stabiler erweist. Die Zugabe von $\text{H-(AlaT-AlaT)}_3\text{-Lys-NH}_2$ macht sich in einem Hyperchromie-Effekt bei der Temperatur bemerkbar, bei der $\text{H-(AlaA-AlaA)}_3\text{-Lys-NH}_2$ den zweiten Schmelzpunkt aufweist. Das CD-Spektrum einer äquimolaren Mischung aus $\text{H-(AlaA-AlaA)}_3\text{-Lys-NH}_2$ und $\text{H-(AlaT-AlaT)}_3\text{-Lys-NH}_2$ unterscheidet sich nur unwesentlich von dem des Hexamers $\text{H-(AlaA-AlaA)}_3\text{-Lys-NH}_2$ und kann als Überlagerung der Einzelspektren gewertet werden. Dieser Befund unterstreicht die höhere Stabilität der A-A- im Vergleich zur A-T-Paarung.

Alternierend konfigurierte Alanyl-Peptidnucleinsäuren bilden in Abhängigkeit von der Art und der sequentiellen Anordnung der Nucleobasen definierte Paarungskomplexe. Die Paarungsregeln der DNA gelten für die hier untersuchten PNA-Komplexe nicht: Die A-A-Paarung ist im Vergleich zur A-T-Paarung stabiler.

Das ungeladene Peptidrückgrat, von dem wir annehmen, daß es im Paarungskomplex als linearer Strang vorliegt, sollte eine im Vergleich zum helicalen Rückgrat in DNA oder RNA dichtere Packung im Dimer oder in höher koordinierten Komplexen un-

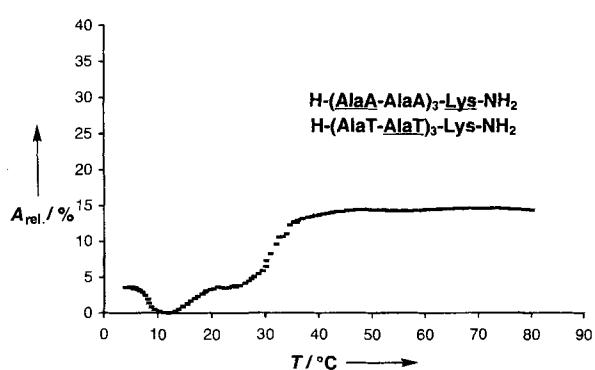


Abb. 5. Schmelzkurve einer äquimolaren Mischung aus $\text{H-(AlaA-AlaA)}_3\text{-Lys-NH}_2$ und $\text{H-(AlaT-AlaT)}_3\text{-Lys-NH}_2$ (je 6 mM; 260 nm, 0.1 M NaCl, 0.01 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$, pH = 7).

ter Bildung auch von nichtnatürlichen Basenpaaren ermöglichen. Zur Bestimmung der Paarungsmodi bedarf es weiterer Untersuchungen, beispielsweise mit der ausschließlich Watson-Crick-paarungsfähigen Base 7-Carbaadenin. Darüber hinaus sind Strukturuntersuchungen zur Konformation mit mehrdimensionaler NMR-Spektroskopie geplant.

Eingegangen am 22. September,
veränderte Fassung am 14. November 1995 [Z8418]

Stichworte: β -Faltblattstrukturen · Peptidnucleinsäuren · Selbstorganisation

- [1] a) P. E. Nielsen, M. Egholm, O. Buchardt, *Bioconjugate Chem.* **1994**, *5*, 3; b) U. Diederichsen, H. W. Schmitt, *Tetrahedron Lett.*, eingereicht.
- [2] a) P. E. Nielsen, M. Egholm, R. H. Berg, O. Buchardt, *Science* **1991**, *254*, 1497; b) K. L. Dueholm, M. Egholm, C. Behrens, L. Christensen, H. F. Hansen, T. Vulpius, K. H. Petersen, R. H. Berg, P. E. Nielsen, O. Buchardt, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5767; c) P. Wittung, P. E. Nielsen, O. Buchardt, M. Egholm, B. Norden, *Nature* **1994**, *368*, 561.
- [3] a) H. Moser, A. Fliri, A. Steiger, G. Costello, J. Schreiber, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1224; b) M. T. Doel, A. S. Jones, R. T. Walker, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2755.
- [4] a) P. Garner, J. U. Yoo, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1275; b) A. Lenzi, G. Reginato, M. Taddei, E. Trifili, *ibid.* **1995**, *36*, 1717.
- [5] J. Hunziker, H.-J. Roth, M. Böhringer, A. Giger, U. Diederichsen, M. Göbel, R. Krishnan, B. Jaun, C. Leumann, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 259.
- [6] M. R. Ghadiri, K. Kobayashi, J. R. Granja, R. K. Chadha, D. E. McRee, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 93.
- [7] a) M. T. Doel, A. S. Jones, N. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2285; b) J. D. Buttrey, A. S. Jones, R. T. Walker, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 73.
- [8] a) P. Lohse, Dissertation, ETH Zürich, **1992**, Nr. 9937; b) P. Lohse, B. Oberhauser, B. Oberhauser-Hofbauer, A. Eschenmoser, *Croat. Chim. Acta*, im Druck.
- [9] a) L. D. Arnold, T. H. Kalantar, J. C. Vederas, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7105; b) L. D. Arnold, R. G. May, J. C. Vederas, *ibid.* **1988**, *110*, 2237.
- [10] L. A. Carpino, A. El-Faham, C. A. Minor, F. Albericio, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 201.
- [11] A. Eschenmoser, M. Dobler, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 218.

Synthese von stabilen, hexagonal gepackten, mesoporösen Molekularsieben aus Nioboxid mittels eines neuartigen, Ligand-unterstützten Templatmechanismus**

David M. Antonelli und Jackie Y. Ying*

Obgleich es Hinweise darauf gibt, daß mesoporöse Materialien aus Übergangsmetallociden durch die molekulare Selbstorganisation organischer Template und anorganischer Oxide zugänglich sein sollten^[1, 2], wurde bisher nicht über ein auf diese Art hergestelltes Material berichtet, das auch nach dem Entfernen der organischen Micellen noch eine stabile mesoporöse Struktur hat. Mesoporöse Materialien wie das aluminosilicatische MCM-41^[3, 4] weisen Poren mit Durchmessern von 20 bis 100 Å auf; bei Zeolithen hingegen sind die Poredurchmesser kleiner 15 Å. Mesoporöse Oxide interessieren als feste Elektrolyte, als Sorbentien und in katalytischen Prozessen, bei denen große Oberflächen, schnelle Diffusion und große Porenweiten not-

[*] Prof. J. Y. Ying, D. M. Antonelli

Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology Cambridge, MA 02139 (USA)
Telefax: Int. + 617/258-8224

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CTS-9257223, CTS-9411901 und DMR-9400334) unterstützt. Wir danken Dr. A. Nakahira für die Hilfe bei der Transmissionselektronenmikroskopie und Dr. T. Sun für hilfreiche Diskussionen.

wendig sind, um hohe Leistungen zu erreichen. Die Synthese eines stabilen, mesoporösen Übergangsmetallocids sollte die Herstellung heterogener Katalysatoren für eine Reihe technisch wichtiger Prozesse ermöglichen. Vor kurzem beschrieben wir die Synthese von Ti-TMS1, dem ersten hexagonalen, mesoporösen Übergangsmetallocid. Wir haben dabei ein modifiziertes Sol-Gel-Verfahren unter Verwendung von Phosphattensiden und Titanalkoxiden genutzt^[5, 6]. Ein wichtiges Merkmal dieses Synthesewegs war der Einsatz von Acetylaceton, das die Kondensation des Titanalkoxids so weit verlangsamt, daß die Titanatome mit den Phosphat-Kopfgruppen der in Micellen angeordneten Tensidmoleküle reagieren konnten. Dieses Material aber erlitt bei der Templatentfernung durch Calcinieren einen partiellen Zusammenbruch der Mesostruktur. So ergaben sich nur Oberflächen von ca. $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Wir beschreiben nun die Synthese des Nioboxid-Molekularsiebes Nb-TMS1, eines hexagonal gepackten, mesoporösen Übergangsmetallocids mit extrem großer Oberfläche. Es ist das erste Material dieser Art, das auch nach der Templatentfernung vollständig stabil ist, und wurde über die Kondensation eines organischen Reste enthaltenden Vorläufers erhalten. Die durch die fortschreitende Kondensation sich vergrößernde Niobalkoxid-Einheit ist chemisch über Nb-N-Bindungen mit einem langkettigen Amin-Tensidmolekül verbunden. Die Anfangsreaktion zwischen dem Amin und $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ wurde in Abwesenheit von Wasser durchgeführt, um sicherzustellen, daß die Anbindung des Nb an das Tensid vor der Kondensationsreaktion stattfand. Auf diese Art wird der Einsatz von Acetylaceton oder anderen chelatisierenden Agentien, um die Kondensationsreaktion zu steuern, vermieden. Die kovalente Anbindung des Tensids an die anorganische Phase ist ein Unterschied zu den bisher bekannten Arten der Wechselwirkung zwischen diesen Bestandteilen, die auf Wasserstoffbrückenbindungen^[8] oder Coulomb-Kräften beruhen^[1–4].

Frühere Versuche, hexagonale, mesoporöse Oxide herzustellen, konzentrierten sich auf einen Flüssigkristalltemplat-Mechanismus, bei dem der pH-Wert so eingestellt und das anorganische Vorläufermolekül sowie die Tensid-Kopfgruppe so ausgewählt wurden, daß der elektrostatische Ladungsausgleich zwischen der organischen und der anorganischen Phase während des Aufbaus der Mesostruktur optimal war^[7]. Auch wenn behauptet wurde, daß so mesoporöse Materialien gewünschter Zusammensetzung durch die wohlüberlegte Einstellung der Parameter allgemein zugänglich wären, haben doch die meisten Versuche zu Schichtstrukturen geführt. Die hexagonalen, mesoporösen Oxide von Wolfram, Antimon, Blei und Eisen, die auf diesem Wege erhalten wurden, erwiesen sich als thermisch nicht stabil^[7]. Große Oberflächen und wohldefinierte Porositäten ließen sich in ihnen anders als bei den auf Aluminiumoxid^[10] oder Siliciumdioxid^[11] basierenden Materialien während der Tensidentfernung nicht konservieren.

Gab man zu einer Lösung von 5.0 g Niob(v)-ethoxid $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ in 10 mL 2-Propanol 0.25–1 Äquivalent Tetradecylamin, so bildete sich ein Amino(ethoxy)niob-Komplex. Die Reaktion von $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ mit Donorliganden wie Aminen ist eingehend beschrieben^[9]. Wurde diese Lösung anschließend mit 10–20 mL Wasser behandelt, so erfolgte eine schnelle Reaktion, bei der ein weißer, gelartiger Niederschlag ausfiel. Altern dieses Gels bei 100–180 °C über sieben Tage ergab ein weißes Pulver (Nb-TMS1) mit einem charakteristischen, hexagonalen Pulver-Röntgenbeugungsmuster (Abb. 1a). Es ähnelt denen von MCM-41, nur sind die (110)- und (200)-Peaks nicht gut aufgelöst. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ergab ebenfalls, daß die Struktur dieses Materials der von MCM-41 analog ist (Abb. 2a). Auch wenn Bereiche lokaler Fehlordnung