

Effekte könnten zur Strukturaufklärung zahlreicher biologisch wichtiger Peptide und Proteine beitragen.

Eingegangen am 7. Oktober 1998,
veränderte Fassung am 5. Mai 1999 [Z12502]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2543–2547

Stichwörter: Aminosäuren • Molekulare Erkennung • Peptide • Supramolekulare Chemie • Wasserstoffbrücken

- [1] A. D. Ellington, *Curr. Biol.* **1993**, *3*, 375–377.
- [2] G. Variani, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 189–195.
- [3] B. J. Calnan, B. Tidor, S. Biancalana, D. Hudson, A. D. Frankel, *Science* **1991**, *252*, 1167–1171.
- [4] A. Mujeeb, T. G. Parslow, Y.-C. Yuan, T. L. James, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **1996**, *13*, 649–659.
- [5] J. L. Battiste, H. Mao, N. S. Rao, R. Tan, D. R. Muhandiram, L. E. Kay, A. D. Frankel, J. R. Williamson, *Science* **1996**, *273*, 1547–1551.
- [6] R. N. De Guzman, Z. R. Wu, C. C. Stalling, L. Pappalardo, P. N. Borer, M. F. Summers, *Science* **1998**, *279*, 384–388.
- [7] D. Fourmy, M. I. Recht, S. C. Blanchard, J. D. Puglisi, *Science* **1996**, *274*, 1367–1371.
- [8] F. Hamy, V. Brondani, A. Flörsheimer, W. Stark, M. J. J. Blommers, T. Klimkait, *Biochemistry* **1998**, *37*, 5086–5095.
- [9] J.-M. Lehn, P. Vierling, R. C. Hayward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 296–298.
- [10] A. V. Eliseev, M. I. Nelen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1147–1148.
- [11] T. Schrader, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1537–1541.
- [12] K. Madan, D. J. Cram, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 427–428.
- [13] E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S. S. Moore, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2564–2571.
- [14] J. A. A. de Boer, J. W. H. M. Uiterwijk, J. Gevers, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4821–4830.
- [15] J. W. H. M. Uiterwijk, C. J. van Staveren, D. N. Reinhoudt, H. J. den Hertog, Jr., L. Kruise, S. Harkema, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1575–1587.
- [16] F. J. B. Kremer, G. Chiosis, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 677–681.
- [17] T. W. Bell, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3673–3674.
- [18] W. F. van Straaten-Nijenhuis, F. de Jong, D. N. Reinhoudt, R. P. Thummel, T. W. Bell, J. Liu, *J. Membr. Sci.* **1993**, *82*, 277–283.
- [19] T. W. Bell, J. Liu, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 931–933; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 923–925.
- [20] T. W. Bell, V. J. Santora, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8300–8302.
- [21] T. W. Bell, Z. Hou, Y. Luo, M. G. B. Drew, E. Chapoteau, B. P. Czech, A. Kumar, *Science* **1995**, *269*, 671–674.
- [22] T. W. Bell, Z. Hou, S. C. Zimmerman, P. A. Thiessen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2321–2324; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2163–2165.
- [23] T. W. Bell, Z. Hou, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1601–1603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1536–1538.
- [24] F. W. Vierhapper, E. L. Eliel, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2729–2734.
- [25] J. J. Pappas, W. P. Keaveney, E. Gancher, M. Berger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 4273–4278.
- [26] H. Bredereck, G. Simchen, H. Traut, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3664–3670.
- [27] Kristallstrukturanalyse von $[4 \cdot 2 \text{EtNHC}(\text{NH}_2)_2^+]$: $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{O}_8$, $M_r = 670.74$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.974(11)$, $b = 11.412(10)$, $c = 14.128(15)$ Å, $\alpha = 70.56(1)$, $\beta = 79.36(1)$, $\gamma = 88.51(1)^\circ$, $V = 1639$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho = 1.359$ Mg m $^{-3}$, $F(000) = 712$. Insgesamt 5828 unabhängige Reflexe wurden mit einem Marresearch-Image-Plate-Diffraktometer unter Verwendung von Mo $K\alpha$ -Strahlung gemessen. Ermittelte Abstände: O(18)-N(36) 2.829(6), O(18)-O(54) 2.710(7), O(21)-N(35) 2.871(5), O(21)-N(45) 2.912(5), O(22)-N(46) 2.848(6), N(33)-O(54) 3.037(7), N(43)-O(52) 2.886(7), N(46)-O(51) 2.890(7), O(51)-O(52) 3.167(10), N(35)-Ni(15) 3.060(5), N(36)-N(16) 2.999(4) Å. Die einzelnen Wirt- und Gasteinheiten sind durch intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen O(19) und N(45) ($1 - x, -y, 2 - z$), Abstand 2.936(6) Å, zu einer Helix verknüpft. Die Elementarzelle enthält außerdem andere Wasserstoffbrücken zu Wassermolekülen (O(18)...

O(52) ($2 - x, -y, 2 - z$) 2.882(8), O(19)–O(53) ($x, y, 1 + z$) 2.753(6), O(19)–O(51) ($x - 1, y + 1, z$) 2.936(7), O(21)–O(53) ($1 - x, -y, 1 - z$) 2.817(6) Å sowie Wasserstoffbrücken zwischen Wassermolekülen. – Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-103868“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[28] H. P. Stephenson, H. Sponer, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2050–2056.

[29] S. M. Ngola, P. C. Kearney, S. Mecozzi, K. Russell, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1192–1201.

NMR-Mikroskopie und Bildverarbeitung zur Charakterisierung von Polyurethan-Weichschaum

Malgorzata Szayna, Lutz Zedler und Rüdiger Voelkel*
Professor Quadbeck-Seeger zum 60. Geburtstag gewidmet

Bildgebung über NMR^[1] ist im medizinischen Bereich inzwischen eine etablierte Technik. In der Materialforschung dagegen steht die Verwendung der Kernresonanz zur Bildzeugung noch am Anfang,^[2] insbesondere wenn es um ihre Nutzung in der industriellen Forschung geht. Die Möglichkeit, mittels NMR-Mikroskopie „poröse“ Systeme zu charakterisieren, wurde bereits mit der Bestimmung von Porenradien von Glasfiltern^[3] und der Untersuchung chromatographischer Füllungen^[4] demonstriert. Wir haben die NMR-Mikroskopie auf offenzellige Schäume angewendet, im vorliegenden Beispiel handelt es sich um Polyurethan-Weichschäume, wie sie in Sitzpolstern, z.B. im Auto, weit verbreitet sind. Die Nutzung von NMR-Bilddaten zur Charakterisierung solcher Schäume in der Produktentwicklung erscheint insofern reizvoll, als NMR-Bilder digital vorliegen und damit einer Weiterverarbeitung leicht zugänglich sind. Es sollte deshalb möglich sein, die große Datenmenge eines Bildes auf einige wenige relevante Größen zu reduzieren, um diese mit Produkteigenschaften zu korrelieren. Eine wesentliche Voraussetzung ist hierbei, daß die erzielbare Ortsauflösung für die interessierenden Strukturen ausreicht.

In der NMR-Bildgebung werden geschaltete Magnetfeldgradienten dazu benutzt, den Ort in die Frequenz zu kodieren.^[1] Das nach einer Fourier-Transformation erhaltene „Spektrum“ ist das Profil der Probe entlang der Gradientenrichtung, d.h. die Projektion der Probe auf diese Richtung.

[*] Dr. R. Voelkel
ZKMG201, Kunststofflaboratorium
BASF AG, D-67056 Ludwigshafen
Fax: (+49) 621-60-92281
E-mail: ruediger.voelkel@basf-ag.de

Dr. M. Szayna
National Institutes of Health, Baltimore MD 21234 (USA)
L. Zedler
Gesellschaft für Angewandte Informatik, Berlin

Die dreidimensionale Abbildung wird in der „3D-Spin-Echo-Technik“ durch Verwendung von drei orthogonalen Gradien-ten und einer Verarbeitung der Daten wie bei der mehr-dimensionalen NMR-Spektroskopie erreicht.

Eine Besonderheit der NMR-Bildgebung ist es, daß die drei Raumrichtungen vom Experiment her gleichberechtigt sind. Es werden also nicht Bildebene abgerastert und nachträglich durch Zusammenbau von Bildstapeln auf 3D erweitert (wie z.B. bei der Laser-Scan-Mikroskopie), sondern sofort 3D-Information akkumuliert. Jede Akkumulation nimmt Signal aus der gesamten Probe auf, d.h., man nutzt den Vorteil der Fourier-Technik einer erst nachträglichen Zerlegung in die Frequenzkomponenten, wie in der NMR-Spektroskopie auch. Das Resultat einer solchen Messung nach der dreifachen Fourier-Transformation ist eine dreidimensionale Datenmatrix, in der die Signalintensität für jeden Bildpunkt („Voxel“) steht.

Bei Polymerschäumen kann wegen der Linienbreite des ^1H -Signals bisher nicht das Polymer selbst mit der hier notwendigen Auflösung von besser 20 μm sichtbar gemacht werden. Man füllt deshalb den Schaum mit Flüssigkeit und bildet diese ab.^[2a, 5] Durch Invertieren des Bildes erhält man die Schaumstruktur. Abbildung 1 zeigt ein solches Schaumbild nach dem letzten Verarbeitungsschritt, der Oberflächenrekonstruktion. Die erwähnten Intensitätsdaten sind als Farbabstufungen in einem 2D-Schnitt in Abbildung 2 zu sehen. Die 3D-Schaumbilder (Abbildung 1) geben einen guten visuellen Eindruck von der Schaumstruktur, der durch die Möglichkeit der Bildanimation auf dem Rechner noch verstärkt wird.

Zur weiteren Bildverarbeitung sind mehrere Zielrichtungen möglich. Zur Beurteilung der Bildqualität und der lokalen Dichte des Schaums bietet sich eine Statistik der Intensitätseinträge pro Voxel an. Wie im folgenden gezeigt

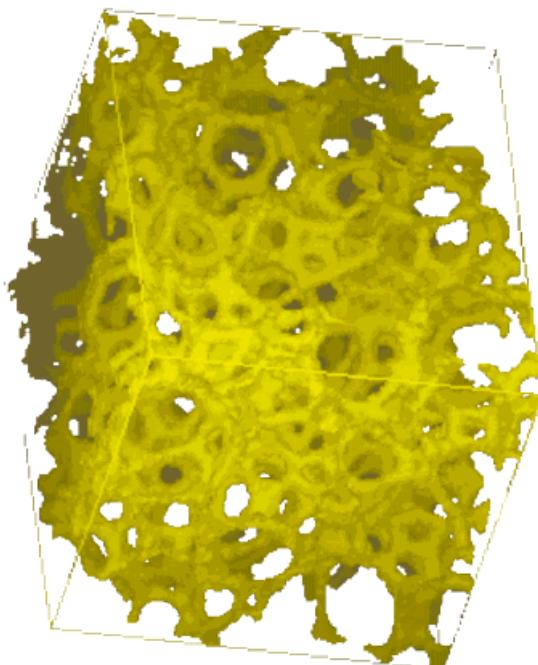


Abbildung 1. 3D-Oberflächenrekonstruktion eines Polyurethan-Weichschaums (invertiertes Bild, Ausschnitt 2 mm \times 2 mm \times 2 mm, 128³ Bildpunkte aus 256³, Auflösung 15.6 μm).

wird, kann man aus einer solchen Voxelstatistik auch die lokale Dichte des Schaums berechnen. Die Umwandlung der Zellstege in Vektoren liefert Aussagen über die Zellgeometrie.^[5] Schließlich kann durch Objektanpassung die Verteilung der Zelldurchmesser bestimmt werden. Unsere Ergebnisse entsprechender Auswerteroutinen bezüglich der Voxelstatistik und der Zelldurchmesser werden im folgenden dargestellt.

Die Bilddaten liegen nach der Fourier-Transformation als Abfolge von Intensitätseinträgen für die einzelnen Bildpunkte vor. Das Polymersignal ist bei den üblichen Echozeiten von einigen ms zum Zeitpunkt der Detektion vollständig abgeklungen, so daß die Signalintensität des Voxels den „Füllgrad“ des betreffenden Voxels mit Wasser beschreibt. Die Intensitätswerte können als Falschfarben in einem 2D-Schnittbild dargestellt werden, wie dies in Abbildung 2 für zwei Auflösungen geschehen

ist (die Stege sind dunkel).

Der Querschnitt der Stege wird nur bei der Auflösung von 8 μm (Kantenlänge des kubischen Voxels) gut wiedergegeben, für eine Abbildung der Schaummorphologie (siehe Abbildung 1) reicht aber die schlechtere Auflösung (15 μm). Die notwendige Meßzeit limitiert bei der Abbildung von Flüssigkeiten die erzielbare Auflösung, denn eine Verbesserung um einen Faktor 2 in der Auflösung verringert das Voxelvolumen auf 1/8, was durch die 64fache Meßzeit kompensiert werden muß. Neben kürzeren Meßzeiten vergrößert ein größeres Voxel bei gleicher Zahl von Bildpunkten den erfaßten

Bildbereich, was für eine statistische Auswertung z.B. der Zellgröße von Vorteil ist. Derzeit sind für eine 3D-Aufnahme mit einer Auflösung von 8 μm noch erhebliche Meßzeiten notwendig (typischerweise zwei bis drei Tage), schnelle Abbildungssequenzen aus der Medizintechnik sollten hier aber eine erhebliche Zeitsparnis ermöglichen.

Zur Bestimmung der Zelldurchmesser verwenden wir 2D-Schnitte aus dem 3D-Datensatz, in Abbildung 2 ist ein Ausschnitt zu sehen. Bei der Auswertung werden die helleren Bereiche des Zellinneren durch Ellipsen gefüllt, die durch die dunklen Stege begrenzt werden (Abbildung 3). Weil alle 2D-Schichten vorhanden sind, ist eine Plausibilitätsprüfung möglich, d.h., eine große Zelle muß sich in der nächsten Schicht fortsetzen, ein Steg kann nicht unvermittelt enden etc. Wir nutzen insofern die vorhandene 3D-Information, auch wenn eine direkte Anpassung von Ellipsoiden an die 3D-Daten bisher wegen fehlender Software nicht möglich ist. Die 2D-Anpassung von Ellipsoiden führt zu einer Verteilung von äquivalenten Zellradien (mit gleicher Kreisfläche wie die

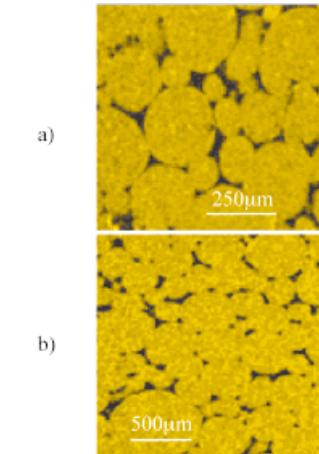


Abbildung 2. 2D-Querschnitt durch einen 3D-Datensatz (Ausschnitt). Die Stege (dunkel) werden nur bei 8- μm -Auflösung (oben) richtig wiedergegeben. Die Auflösung beim unteren Bild beträgt 15.6 μm . Gesamtbild jeweils 256³ Datenpunkte.

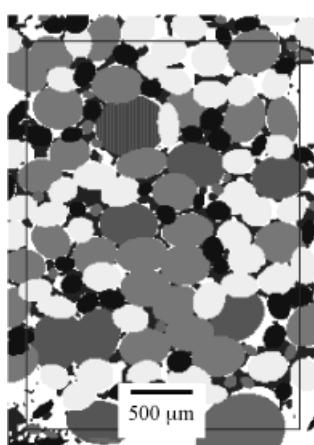


Abbildung 3. An die Zellen angepaßte Ellipsen, Kodierung der Flächen in Grautönen, Auflösung $15.6 \mu\text{m}$, 256^2 Bildpunkte je Ebene.

entsprechende Ellipse), die in Abbildung 4 gezeigt ist. Zur Kontrolle wurden Aufnahmen aus der optischen Mikroskopie mit dem gleichen Programm ausgewertet. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Methoden (Abbildung 4).

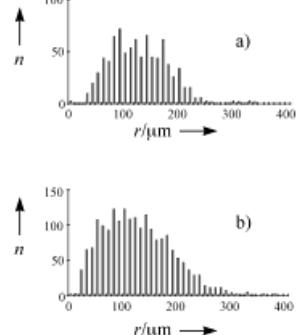


Abbildung 4. Verteilung (Anzahl n) der flächenäquivalenten Zellradien r aus NMR-Daten und optischer Mikroskopie. a) NMR-Daten: Auflösung $15.6 \mu\text{m}$, Auswertung von 2×4 hintereinander liegenden Schichten (je $15.6 \mu\text{m}$ dick), Ausschnitt je $2.4 \text{ mm} \times 3.2 \text{ mm}$, zusammen 874 Ellipsen, mittlerer Radius $132 \mu\text{m}$ (Standardabweichung $s = 55 \mu\text{m}$). b) Lichtmikroskopie-Daten: drei Bilder, je $8.6 \text{ mm} \times 6.6 \text{ mm}$, 1931 Ellipsen, Mittelwert $130 \mu\text{m}$ ($s = 66 \mu\text{m}$).

Zur Beurteilung der Bildqualität (Signal-Rausch-Verhältnis) dienen Histogramme mit den Intensitätsdaten (Abbildung 5 A, Kurven a und b). Die Intensitätswerte I sind als Abszisse aufgetragen, die Anzahl oder Häufigkeit H , mit der der betreffende Wert auftritt, entlang der Ordinate. Der Anfangsverlauf ist vergrößert dargestellt (Abbildung 5 A, Kurve b, rechte Ordinate). Die auftretenden Intensitätswerte liegen zwischen einem leeren Voxel (keine Flüssigkeit, in Abbildung 5 A ein „Grauwert“ von 7 Einheiten) und einem ganz mit Flüssigkeit gefüllten Bildpunkt (Abbildung 5 A, 57 Einheiten) und definieren den dynamischen Bereich. Vollständig mit Flüssigkeit gefüllte Volumenpunkte stammen beim Schaum aus dem Inneren der Schaumzellen und sind entsprechend häufig. Der deshalb eigentlich zu erwartende Spike (in Abbildung 5 A bei 57 Einheiten) wird durch das Rauschen zu einer Gauß-Linie verbreitert. Das Verhältnis von dynamischem Bereich (Intensitäts- bzw. „Grauwerte“, in Abbildung 5 A die Werte zwischen 7 und 57) zur Breite der Gauß-Kurve charakterisiert das Signal-Rausch(S/N)-Verhältnis des Bildes ($S/N \approx 5$ in Abbildung 5). Durch eine Entfaltung (Deconvolution) unter Verwendung der Gauß-Verbreiterung der wassergefüllten Voxel kann das Intensitätshistogramm „entschmiert“ werden (Ab-

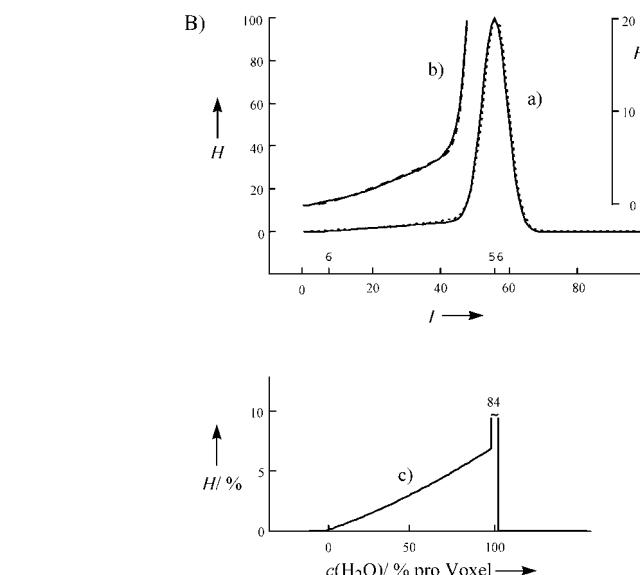
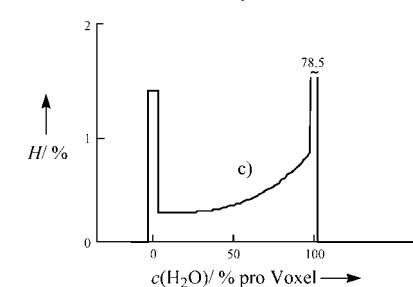
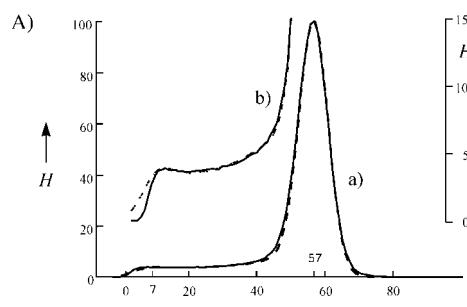


Abbildung 5. Statistik der Signalintensitäten in den Bildpunkten. A: Auflösung $(8 \mu\text{m})^3$ pro Voxel, Ausschnitt von 128^3 Bildpunkten (Gesamtbild 256^3). B: Auflösung $(15.6 \mu\text{m})^3$ pro Voxel, Ausschnitt von 144^3 Bildpunkten (aus 256^3); a) Verteilung der Voxelintensitäten (linke Ordinate). Die auftretenden Intensitätswerte liegen zwischen einem leeren Voxel (keine Flüssigkeit, in Abbildung 5 A ein „Grauwert“ von 7 Einheiten) und einem ganz mit Flüssigkeit gefüllten Bildpunkt (Abbildung 5 A, 57 Einheiten) und definieren den dynamischen Bereich. Es ist jeweils die Meßkurve (—) und die Anpassung (---) gezeigt, Maximum auf 100 normiert. c) Entschmierte Verteilung, Häufigkeit gegen Flüssigkeitsfüllgrad c [% pro Voxel] (x-Achse renormiert).

bildung 5 A, Kurve c). Die zu dieser Intensitätsstatistik (Kurve c) zugehörige verschmierte Kurve ist in Abbildung 5 A neben den Kurven a und b gestrichelt gezeichnet und stimmt gut mit den experimentellen Werten (durchgezogene Kurven) überein.

Ist die Auflösung ausreichend gut zur Beschreibung der vorliegenden Strukturen, so sind im mittleren dynamischen Bereich alle Intensitätswerte etwa gleich häufig (Abbildung 5 A, Kurven a und b), mit einer zusätzlichen Häufung beim Intensitätswert der „leeren“ und „vollen“ Bildpunkte,

besonders gut zu erkennen in der entschmierten Kurve (Abbildung 5A, Auflösung 8 µm, Kurve c). Ist aber der einzelne Bildpunkt ähnlich groß wie oder größer als die kleinste Struktur, hier die Verbindungsstellen der Schaumstege, dann gibt es keine „leeren“ Voxel mehr, und die Häufigkeit teilgefüllter Bildpunkte steigt vom leeren zum vollen Bildpunkt mit dem „Füllgrad“ an Flüssigkeit (Abbildung 5B, Auflösung 15 µm). In diesem Fall wird zwar die Morphologie des Schaums (Abbildung 1), nicht aber der Querschnitt des einzelnen Steges (Abbildung 2 unten) richtig wiedergegeben.

Eine Integration des entschmierten Histogramms (z.B. Abbildung 5B, Kurve c) unter Gewichtung mit dem „Füllgrad“ an Polymer ergibt den Volumenanteil an Polymer (5.1%) und kann in die lokale Dichte umgerechnet werden (5.7 g cm⁻³).

Von der NMR-Mikroskopie nicht erfaßt werden Reste der Zellmembranen, weil sie mit einer Dicke von typischerweise 0.1 µm den Füllgrad eines ansonsten von Flüssigkeit gefüllten Bildpunktes (Größe (8 µm)³) nur um ca. 1% absenken. Dies ist weniger als die Schrittweite von typischerweise 2% im dynamischen Bereich (vgl. Abbildung 5). Mit anderen Worten, ein Bildpunkt trägt nach der Entfaltung zum Intensitätswert „100% Wasser“ bei, unabhängig davon, ob er neben Flüssigkeit noch Zellmembran enthält oder nicht. Die NMR-Mikroskopie erfaßt unter diesen Bedingungen die sehr dünnen Membranreste nicht. Bei bekanntem Volumenanteil des Polymers am Schaum (d.h. bekannter makroskopischer Dichte) könnte dieser Effekt genutzt werden, um aus der Differenz von NMR-Volumenanteil und makroskopischem Volumenanteil den Anteil an Polymer zu bestimmen, der in den Membranen lokalisiert ist. Wieviel Material in den Membranen lokalisiert ist, hat Einfluß auf das mechanische Verhalten des Schaums: Ein Schaum mit Membranen weist im Zugversuch eine höhere Steifigkeit und Festigkeit auf als ein reiner Stegschaum gleicher Dichte;^[6] der Membrananteil ist für die Interpretation der mechanischen Daten deshalb eine wichtige Information.

Experimentelles

Die Schäume wurden im Labor aus einem Polyol auf der Basis von Polypropylenoxid (Starter: Glycerin, 14 Gew.-% Ethylenoxid Endverpackung, $M=2000$ pro OH-Gruppe), Methylendiisocyanat (MDI; Gemisch aus Zweikern- und Mehrkern-MDI) bei einem NCO/OH-Verhältnis von 1.0 und mit 3.7 Gew.-% Wasser (bezogen auf Polyol) als Treibmittel sowie Hilfsstoffen (Zellöffner, Stabilisator, Katalysator) hergestellt. Dichte des Schaums ca. 50.75 g L⁻¹, Dichte des kompakten Polymers 1.12–1.13 g cm⁻³. Die offenzelligen Schäume wurden evakuiert und mit CuSO₄-haltigem Wasser oder Siliconöl gefüllt.

Die Bilder wurden auf einem Wide-bore-Bruker-Avance-DSX400-NMR-Gerät mit Micro-Imaging-Probenkopf (narrow-bore, Gradient max. 3 × 2 T m⁻¹) aufgenommen. Echozeit 4 ms; Wartezeit 125 ms–250 ms; Gradient $\leq 50\% / 1.4$ ms (Auflösung 8 µm), $\leq 60\% / 1.9$ ms (Auflösung 15 µm); Bildbereich 2 × 2 × 2.5 mm³ (Auflösung 8 µm), (4 mm)³ (Auflösung 15 µm), Datenmatrix 256³ Datenpunkte; Aufnahmzeit ≤ 72 h. Die Datenverarbeitung bis zum Bild erfolgte mit dem Programm Paravision der Fa. Bruker, die Ellipsen wurden mit selbst entwickelter Software (GFaI) angepaßt, und für die Voxelstatistik wurde das Programm Mathcad verwendet.

Eingegangen am 4. Dezember 1998
veränderte Fassung am 20. Mai 1999 [Z12748]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2551–2553

Stichwörter: Materialwissenschaften • Mikroskopie • NMR-Spektroskopie • Polyurethan • Schäume

- [1] W. Kuhn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1–20; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1–19.
- [2] a) *Magnetic Resonance Microscopy* (Hrsg.: B. Blümich, W. Kuhn), VCH, Weinheim, **1992**, Kap. 2; b) *Spatially Resolved Magnetic Resonance* (Hrsg.: P. Blümlein, P. Blümich, R. Botto, E. Fukushima), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**.
- [3] J. Pauli, G. Scheying, C. Mügge, A. Zunschke, P. Lorenz, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, *357*, 508–513.
- [4] E. Bayer, W. Müller, M. Ilg, K. Albert, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1033–1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1029–1032.
- [5] a) K. Kose, *J. Magn. Reson. A* **1996**, *118*, 195–201; b) K. Kashiwagi, K. Kose, *NMR Biomed.* **1997**, *10*, 13–17.
- [6] L. J. Gibson, M. F. Ashby, *Cellular Solids: Structure & Properties*, 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, **1997**, Kap. 5.

Ein mikroporöses Gerüst aus Lanthanoid-Ionen und organischen Bausteinen**

Theresa M. Reineke, Mohamed Eddaoudi,
M. O’Keeffe und Omar M. Yaghi*

Die in letzter Zeit in rascher Folge erschienenen Berichte über offene Gerüste aus Metallzentren und organischen Bausteinen sind eindeutige Belege dafür, daß Strukturen mit ungewöhnlichen Porenformen, -größen, -zusammensetzungen und -funktionen gezielt entworfen und hergestellt werden können.^[1] Um das Potential dieser Materialien bei Wirt-Gast-Wechselwirkungen – Erkennung, Trennung, Katalyse – nutzen zu können, müssen die Gerüste eine permanente Mikroporosität aufweisen, auch wenn keine Gäste vorhanden sind. Bei Zeolithen wird dies routinemäßig untersucht,^[2] bei den analogen Materialien aus Metallen und organischen Bausteinen hingegen blieb dies weitgehend unerforscht.^[3] Wir versuchten daher, neuartige Gerüste mit stabilen mikroporösen Strukturen herzustellen. Wir berichten hier über die Synthese und Struktur von Tb(bdc)NO₃·2DMF (bdc = 1,4-Benzoldicarboxylat; DMF = *N,N*-Dimethylformamid) und zeigen, daß dessen solvensfreies Derivat Tb(bdc)NO₃ ein

[*] Prof. O. M. Yaghi,^[+] T. M. Reineke,^[+] Dr. M. Eddaoudi,^[+] Prof. M. O’Keeffe
Materials Design and Discovery Group
Department of Chemistry and Biochemistry
Arizona State University, Box 871604, Tempe, AZ 85287 (USA)

[+] Neue Adresse:
Department of Chemistry
University of Michigan
Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)
Fax: (+1) 734-763-2307
E-mail: oyaghi@umich.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9522303) und vom Department of Energy (Division of Chemical Sciences, Office of Basic Energy Sciences, DE-FG03-98ER14903) gefördert. Wir danken Dr. Fred Hollander (University of California, Berkeley) für die Durchführung der Kristallstrukturanalyse.