

## Die molekulare Zusammensetzung des flüssigen Schwefels\*\*

Ralf Ludwig,\* Jörg Behler, Björn Klink und Frank Weinhold

Die Bestimmung der Struktur von Flüssigkeiten ist immer noch eine große Herausforderung. Dies gilt besonders für flüssigen Schwefel.<sup>[1–4]</sup> Dieser zeigt bei wechselnden Temperaturen eine umfangreiche Palette von Farben und Strukturen.<sup>[5]</sup> Im festen Zustand liegt Schwefel in drei allotropen Modifikationen des cyclischen Octaschwefels  $S_{8c}$  vor, die als orthorhombischer  $\alpha$ -Schwefel, monokliner  $\beta$ -Schwefel und monokliner  $\gamma$ -Schwefel wohlbekannt sind. Es ist möglich, dass diese Strukturen auch in der flüssigen Phase vorliegen. Für die molekulare Zusammensetzung des flüssigen Schwefels wurden im Wesentlichen zwei Strukturvorschläge gemacht: Ein Modell geht vornehmlich von  $S_{8c}$ -Ring aus,<sup>[6]</sup> das andere hauptsächlich von Kettenstrukturen.<sup>[7]</sup> Trotz umfangreicher experimenteller Daten gibt es kaum eindeutige Resultate, die eine Überprüfung der beiden Strukturmodelle ermöglichen. Ein detailliertes Verständnis des flüssigen Schwefels ist auch deshalb wünschenswert, weil es bei 432 K zu einer eigentümlichen  $\lambda$ -Phasenumwandlung kommt, die mit einer drastischen Änderung von physikalischen Eigenschaften wie der Viskosität und der Struktur einhergeht.<sup>[6]</sup> Bei den meisten experimentellen Untersuchungen lassen sich die thermodynamischen und spektroskopischen Eigenschaften der verschiedenen linearen und cyclischen Moleküle nicht signifikant unterscheiden und/oder in der flüssigen Phase schlecht auseinander halten. Daher können Schlussfolgerungen auf die vorliegenden Strukturen nur schwer gezogen werden. In ausführlichen experimentellen Untersuchungen haben Steudel et al.<sup>[5,6]</sup> den flüssigen Schwefel zunächst in flüssigem Stickstoff abgeschreckt und anschließend die molekularen Spezies in Schwefelkohlenstoff ( $CS_2$ ) gelöst und extrahiert. Durch anschließende HPLC-Analyse und Raman-Spektroskopie konnten die Autoren verschiedene Ringstrukturen ( $S_{6c}$  bis  $S_{20c}$ ) nachweisen. Dabei stellt sich die Frage: Sind die nachgewiesenen Strukturen tatsächlich in flüssigem Schwefel vorhanden oder entstehen sie erst während der Präparationsphase?

Neutronenstreuexperimente<sup>[7]</sup> liefern unterschiedliche Strukturfaktoren für flüssigen und schnell abgeschreckten

flüssigen Schwefel, was auf eine unterschiedliche molekulare Zusammensetzung beider Systeme schließen lässt. Hierbei hat flüssiger Schwefel in der Paarkorrelationsfunktion  $1.8 \pm 0.1$  nächste Nachbarn. Da für Ringstrukturen 2.0 nächste Nachbarn erwartet werden, ist eine solche Zahl nächster Nachbarn nur möglich, wenn als Hauptkomponente des flüssigen Schwefels kurzkettige Moleküle angenommen werden. Auf der anderen Seite haben Elektronenspinresonanz-(ESR)-Untersuchungen an flüssigem Schwefel gezeigt, dass die Konzentration von freien Radikalen über den gesamten Temperaturbereich der flüssigen Phase sehr gering und somit die Existenz polymerer S-Ketten wahrscheinlich ist.<sup>[8,9]</sup> Aus experimenteller Sicht ist die molekulare Zusammensetzung des flüssigen Schwefels also durchaus widersprüchlich.

Generell sollten theoretische Methoden in der Lage sein, die Struktur des flüssigen Schwefels zu bestimmen und damit eines der Modelle auszuschließen. Mit klassischen Moleküldynamik(MD)-Simulationen lässt sich jedoch kein geeignetes semiempirisches Wechselwirkungspotential entwickeln, das die zahlreichen verschiedenen Strukturen und Valenzzustände des Schwefels beschreiben kann.<sup>[10]</sup> Für die Bestimmung der komplizierten Struktur des flüssigen Schwefels eignen sich deshalb besonders First-Principle-Methoden. Tse et al. haben folglich Simulationen auf Basis der Car-Parrinello-Moleküldynamik (CPMD)<sup>[11]</sup> durchgeführt, um die Struktur, das Schwingungsspektrum und die Dynamik des flüssigen Schwefels über weite Temperaturbereiche zu berechnen.<sup>[12]</sup> Das simulierte System enthält jedoch nur 72 Atome, und der Simulationslauf ist auf nur 5 ps beschränkt. Daher können nur qualitative Aussagen über die Existenz von cyclischen und/oder linearen Strukturen getroffen werden.

Um ein detailliertes Bild von der molekularen Zusammensetzung und den thermodynamischen Eigenschaften des flüssigen Schwefels zu gewinnen, setzen wir in der vorliegenden Arbeit das sogenannte Quanten-Cluster-Gleichgewicht (QCE)-Modell ein.<sup>[13]</sup> Ursprünglich wurde dieses Modell zur Beschreibung von wasserstoffbrücken gebundenen Flüssigkeiten entwickelt und wird hier zum ersten Mal zur Berechnung eines kovalent gebundenen Systems eingesetzt. Die QCE-Theorie beruht auf quantenmechanisch berechneten Symmetrien, Bindungsenergien und Schwingungsfrequenzen molekularer Strukturen, die als Konstituenten der gasförmigen und flüssigen Phase betrachtet werden. Mit den Informationen aus Ab-initio- oder Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen wird zunächst die Zustandssumme für jede Struktur bestimmt. Die Gleichgewichtsbedingung zwischen den molekularen Spezies und damit deren Zusammensetzung in einer Phase erhalten wir dann durch strikte Anwendung der quantenstatistischen Thermodynamik im kanonischen Ensemble.

Zunächst haben wir molekulare Strukturen des Schwefels  $S_n$  mit unkorrelierten Hartree-Fock(HF)- ( $n=2-20$ ) und Dichtefunktional-Methoden (B3LYP,  $n=2-20$ ) sowie Störungsrechnungen zweiter Ordnung nach Möller-Plesset (MP2,  $n=2-8$ ) berechnet. Dabei wurde für alle Methoden der in GAUSSIAN 94<sup>[14]</sup> implementierte 6-31 + G\*-Basissatz eingesetzt. Für sämtliche optimierten Strukturen wurden Frequenzrechnungen durchgeführt. Kürzlich berechnete Wong<sup>[15]</sup> die Schwingungsspektren für eine Reihe von Molekülen, zu

[\*] Priv.-Doz. Dr. R. Ludwig, J. Behler, B. Klink  
Physikalische Chemie, Fachbereich Chemie  
Universität Dortmund  
Otto-Hahn-Straße 6, 44221 Dortmund (Deutschland)  
Fax: (+49)231-755-3937  
E-mail: ludwig@pc2a.chemie.uni-dortmund.de  
Prof. Dr. F. Weinhold  
Theoretical Institute and Department of Chemistry  
University of Wisconsin  
Madison, WI 53706 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken dem John-von-Neumann-Institut für Computing, Forschungszentrum Jülich, für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

denen auch Schwefelverbindungen gehörten, mit verschiedenen Methoden und einem kleineren Basissatz (6-31G\*). Der Vergleich zwischen den B3LYP- und MP2-Resultaten fiel deutlich zugunsten der Hybriddichtefunktionale aus. Wir glauben deshalb, dass sich das von uns gewählte Dichtefunktional B3LYP und der ausgewogene 6-31 + G\*-Basissatz für die Berechnung von Schwefelclustern eignen.

Grundsätzlich ist der Einsatz eines größeren Basissatzes wünschenswert. Deshalb möchten wir darauf hinweisen, dass wir sämtliche Strukturen ( $n=2-20$ ) auf dem gleichen Niveau rechnen müssen und damit die größte Struktur die Qualität der Methode und des Basissatzes bestimmt. Beispielsweise sind Frequenzrechnungen auf dem MP2/6-31 + G\*- oder noch höherem Niveau für größere Cluster ( $n=9-20$ ) nicht durchführbar.

Die bisher durchgeführten theoretischen Untersuchungen an Schwefelstrukturen reichen von semiempirischen bis zu Ab-initio-Rechnungen. Die meisten Arbeiten haben nur bestimmte molekulare Spezies in Betracht gezogen, sodass nur wenige systematische Untersuchungen vorliegen, die verschiedene Molekülgrößen berücksichtigen.<sup>[10,16-21]</sup> Die umfangreichsten und akkuratesten Untersuchungen sind die Dichtefunktional-Rechnungen von Hohl et al.<sup>[19]</sup> und die Ab-initio-Rechnungen an RHF/3-21G\*-energieminimierten Strukturen bis zum cyclischen Dodecaschwefel von Raghavachari et al.<sup>[20]</sup> Kürzlich haben Cioslowski et al.<sup>[21]</sup> Konformationen und thermodynamische Eigenschaften von kleinen Schwefelmolekülen,  $S_{5c}$ ,  $S_{6c}$ ,  $S_{7c}$  und  $S_{8c}$ , auf höheren theoretischen Niveaus (B3LYP/6-311G\* und MP2/6-311G\*) berechnet. Hierbei wurden jedoch keine Frequenzen berechnet. Die Rechnungen auf beiden Niveaus unterschieden sich nur geringfügig, was unsere Wahl für B3LYP als geeignetes Funktional bestätigt. Zum Vergleich mit unseren Ergebnissen wurden nur die Ergebnisse solcher Untersuchungen herangezogen, in denen für eine Vielzahl von Strukturen auch die Schwingungsfrequenzen berechnet wurden.

Zu den von uns optimierten 34 Strukturen gehören Ketten im Singulett-Zustand  $S_{ns}$  und Triplett-Zustand  $S_{nt}$  sowie cyclische Schwefelmoleküle  $S_{nc}$ . Die energetisch stabilsten Strukturen sind in Abbildung 1 gezeigt. Für sämtliche energieminierten Strukturen konnten wir positive Frequenzen berechnen. Die oligomeren Ketten sind zu Helices geschraubt und ähneln der bekannten helicalen Struktur von Schwefel  $S_{\mu}$ . Die Struktur und das Schwingungsspektrum des isolierten  $S_{8c}$ -Moleküls und der anderen kleinen Ringstrukturen befinden sich in guter Übereinstimmung mit gemessenen Werten<sup>[1-5,22,23]</sup> und Ergebnissen früherer theoretischer Untersuchungen.<sup>[16-21]</sup> In Tabelle 1 werden die von uns berechneten Schwingungsfrequenzen für  $S_{8c}$  den Resultaten aus Experiment und Theorie gegenübergestellt. Die gute Übereinstimmung zeigt, dass die Wahl von Methode und Basissatz wohlgeeignet ist, um die Strukturen des Schwefels zu berechnen. Als cyclischen Octadecascchwefel haben wir die bekannten Strukturen von  $\alpha$ - $S_{18}$  und  $\beta$ - $S_{18}$  im Kristall berechnet. Das  $\alpha$ - $S_{18}$ -Molekül weist  $C_{2h}$ -Symmetrie auf, ist die bei weitem stabilste Struktur und wird deshalb weiter berücksichtigt.

Die mit beiden theoretischen Methoden berechneten mittleren Energien pro Schwefelatom für alle Strukturen sind in den Abbildungen 2a und 2b gezeigt. Dabei werden die

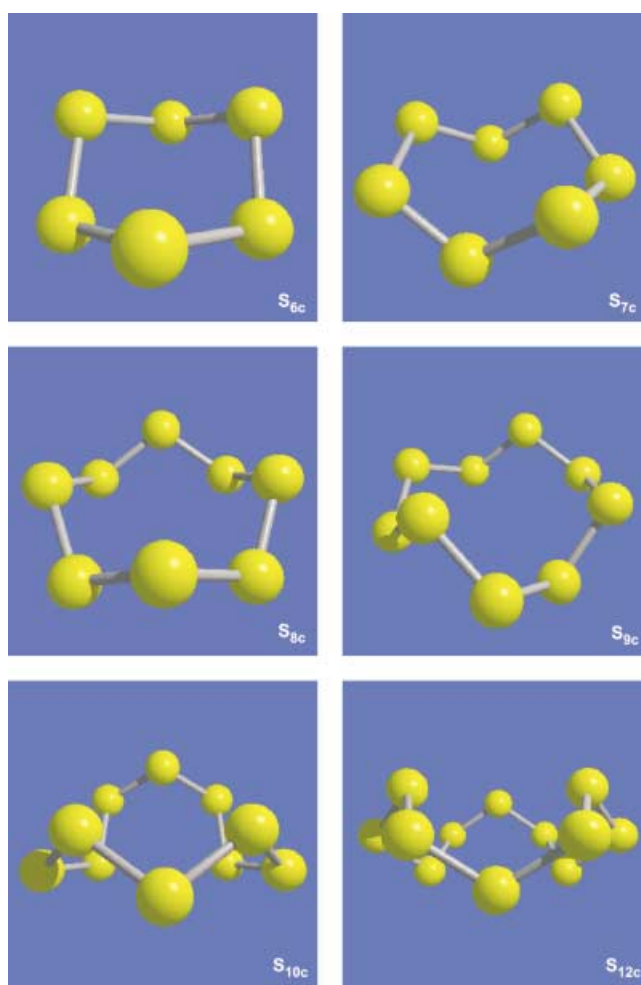


Abbildung 1. Enthalpisch und entropisch bevorzugte cyclische Schwefelmoleküle.

Tabelle 1. Gemessene und skalierte berechnete Schwingungsfrequenzen  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] des Ringmoleküls  $S_{8c}$ .

HF/3-21G*[a]	HF/6-31 + G*[b]	B3LYP/6-31 + G*	MP2/6-31 + G*[c]	AIMD[d]	Exp.[23]
468	484	459	464	480	475
465	482	451	462	476	437
462	481	448	420	474	415
454	460	446	411	435	475
450	459	397	427	408	471
256	252	245	239	247	239
243	240	240	237	243	248
214	212	212	196	218	218
192	189	190	187	187	186
156	153	143	144	140	152
61	62	73	68	59	86

[a] Skalierungsfaktor 0.89; nach Lit. [19]. [b] Skalierungsfaktor 0.89. [c] Skalierungsfaktor 0.95. [d] Nach Lit. [12]. AIMD = Ab-initio-Moleküldynamik.

Energien auf den energetisch stabilsten Schwefelring  $S_{8c}$  bezogen. Abgesehen von der Trimerstruktur sind sämtliche Kettenmoleküle im Triplett-Zustand energetisch günstiger als im Singulett-Zustand. Aber selbst die längste Kettenstruktur mit 17 Schwefelatomen hat eine höhere Energie als  $S_{8c}$ . Die Ringstrukturen wurden für die Moleküle  $S_{5c}$  bis  $S_{20c}$  berechnet. Die Ringe  $S_{6c}$ ,  $S_{7c}$ ,  $S_{9c}$ ,  $S_{10c}$  und  $S_{12c}$  sind etwas schwächer, während  $S_{14c}$  und  $S_{20c}$  etwas stärker gebunden sind als  $S_{8c}$ . Für

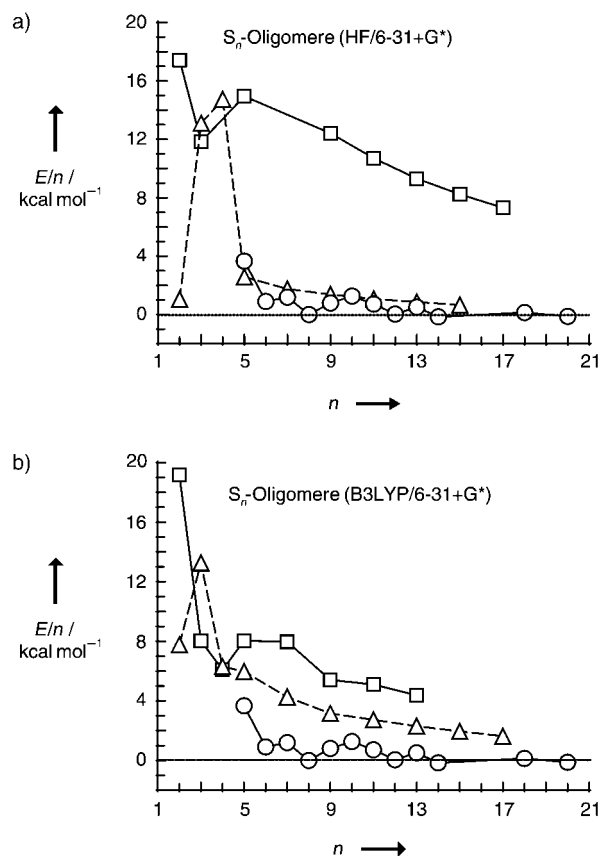


Abbildung 2. a) Berechnete (HF/6-31 + G\*) mittlere Bindungsenergien pro Schwefelatom von S-Ketten im Singulett-Zustand ( $\square$ ) und im Triplett-Zustand ( $\triangle$ ) sowie von cyclischen Schwefelmolekülen  $S_n$  ( $\circ$ ;  $n=2-20$ ). b) Berechnete (B3LYP/6-31 + G\*) mittlere Bindungsenergien pro Schwefelatom von S-Ketten im Singulett-Zustand ( $\square$ ) und im Triplett-Zustand ( $\triangle$ ) sowie von cyclischen Schwefelmolekülen  $S_n$  ( $\circ$ ;  $n=2-20$ ).

beide Methoden betragen die Energieunterschiede relativ zu  $S_{8c}$  zwischen  $-0.2$  und  $5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dies liegt nahe an den Werten, die für diese Spezies<sup>[5]</sup> aus gemessenen Bildungsenthalpien und Gleichgewichtskonstanten bestimmt wurden (zwischen  $1$  und  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , Tabelle 2).

Tabelle 2. Berechnete mittlere Bindungsenergien  $E_{\text{Bin}}$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] pro Atom für ausgesuchte cyclische Cluster  $S_{nc}$  gegenüber den aus gemessenen Reaktionsenthalpien bestimmten Bindungsenergien  $E_{\text{Bin}}$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ].

Cluster	HF/6-31 + G*	B3LYP/6-31 + G*	MP2/6-31 + G*	Exp. <sup>[5]</sup>
$S_{6c}$	3.775	6.799	6.265	3.7
$S_{7c}$	5.009	4.462	5.067	3.0
$S_{9c}$	3.350	3.328	2.280	3.1
$S_{10c}$	5.283	3.756	4.458	3.0
$S_{12c}$	-0.187	0.468	-1.423	1.0

Die Gleichgewichtspopulationen der Cluster für die flüssige Phase wurden für Temperaturen zwischen  $389.5$  (Schmelzpunkt) und  $717.6 \text{ K}$  (Siedepunkt) berechnet und sind in den Abbildungen 3a,b und 4a,b gezeigt. Im gesamten Temperaturbereich dominieren die cyclischen Ringe  $S_{8c}$ . Für die QCE(34)/RHF/6-31 + G\*- und QCE(34)/B3LYP/6-31 + G\*-Modelle erhalten wir Gewichtsprozent von  $98.2$  bzw.  $99.8$ , die nur geringfügig über dem experimentellen Wert von  $93.6$

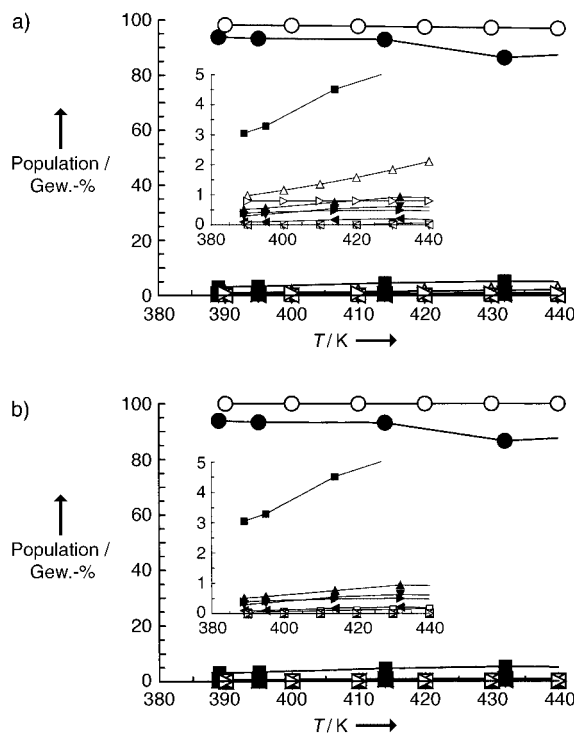


Abbildung 3. a) QCE(34)/HF/6-31 + G\*- und b) QCE(34)/B3LYP/6-31 + G\*-Molekülpopulationen von Schwefel in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich zwischen  $380$  und  $440 \text{ K}$ .  $\triangle$ :  $S_{6c}$ ;  $\square$ :  $S_{7c}$ ;  $\circ$ :  $S_{8c}$ ;  $\nabla$ :  $S_{9c}$ ;  $\ltimes$ :  $S_{10c}$ ;  $\star$ :  $S_{12c}$ . Zum Vergleich werden die gemessenen Populationen von Schwefelmolekülen (ausgefüllte Symbole) gezeigt (Lit. [6]).  $\blacktriangle$ :  $S_{6c}$ ;  $\blacksquare$ :  $S_{7c}$ ;  $\bullet$ :  $S_{8c}$ ;  $\blacktriangledown$ :  $S_{9c}$ ;  $\blackltimes$ :  $S_{10c}$ ;  $\blackstar$ :  $S_{12c}$ .

oberhalb des Schmelzpunkts liegen. Berücksichtigt man, dass im Experiment wegen ungelöster Spezies und Wägefählern etwa  $5\%$  aller Moleküle nicht nachgewiesen werden, ist dieses Resultat beachtlich. Auch aus theoretischer Sicht ist dieses Ergebnis nicht selbstverständlich. Benutzt man kleinere Basissätze wie etwa  $3-21\text{G}$ , so erhält man einen  $S_{8c}$ -Anteil von nur  $50\%$  sowie entsprechend größere Beiträge der anderen Ringmoleküle von  $S_{6c}$  bis  $S_{12c}$  (siehe Hintergrundinformationen). Offensichtlich wird ein  $6-31 + \text{G}^*$ -Basissatz benötigt, um geeignete Bindungsenergien und Schwingungsfrequenzen zu berechnen.

Bis zur  $\lambda$ -Umwandlung bei  $432 \text{ K}$  nimmt die Population von  $S_{8c}$  in Übereinstimmung mit dem Experiment nur geringfügig ab. Neben den dominanten  $S_{8c}$ -Molekülen treten weitere Ringstrukturen,  $S_{6c}$ ,  $S_{7c}$ ,  $S_{9c}$ ,  $S_{10c}$  und  $S_{12c}$ , auf. Diese Moleküle wurden auch von Steudel et al. gefunden, der den flüssigen Schwefel abgeschreckt, in  $\text{CS}_2$  gelöst und anschließend durch HPLC und Raman-Spektroskopie nachgewiesen hat.<sup>[5, 6]</sup> Aus unseren DFT-Untersuchungen erhalten wir die gleichen Populationsrelationen:  $S_{7c}$ ,  $S_{6c}$  sowie Spuren von  $S_{9c}$ ,  $S_{10c}$  und  $S_{12c}$ . In den HF-Studien wird  $S_{6c}$  gegenüber  $S_{7c}$  bevorzugt. Die bei den HF-Rechnungen erhaltene Struktur  $S_{7c}$  hat eine geringere Symmetrie ( $C_2$ ) und eine höhere Energie als das experimentell gefundene Molekül ( $C_6$ ),<sup>[24,25]</sup> das auch die Minimumstruktur bei den DFT-Rechnungen ist.

Warum aber wird  $S_{7c}$  gegenüber allen anderen cyclischen Strukturen  $S_{6c}$ ,  $S_{9c}$ ,  $S_{10c}$  und  $S_{12c}$  bevorzugt, obwohl diese eine höhere Symmetrie und eine größere Bindungsenergie auf-

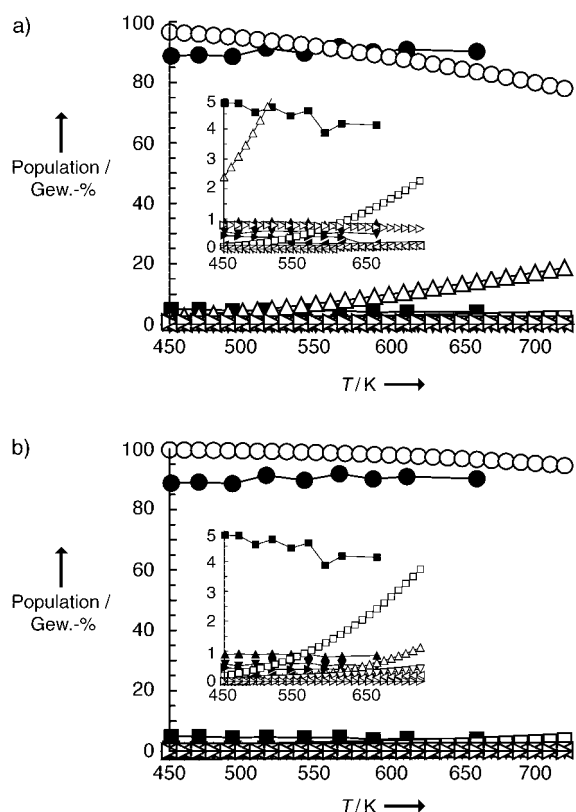


Abbildung 4. a) QCE(34)/HF/6-31 + G\*- und b) QCE(34)/B3LYP/6-31 + G\*-Molekülpopulationen von Schwefel in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich zwischen 450 und 720 K.  $\Delta$ :  $S_{6c}$ ;  $\square$ :  $S_{7c}$ ;  $\circ$ :  $S_{8c}$ ;  $\nabla$ :  $S_{9c}$ ;  $\triangleleft$ :  $S_{10c}$ ;  $\triangleright$ :  $S_{12c}$ . Für diesen Temperaturbereich liefert das QCE-Modell keine linearen Moleküle. Zum Vergleich mit den experimentellen Populationen der Schwefelmoleküle (Lit. [6], gefüllte Symbole) wurden die gemessenen Beiträge von  $S_{8c}$  und  $S_{\mu}$  zu einem Gesamtbeitrag  $S_{8c}$  addiert:  $\blacktriangle$ :  $S_{6c}$ ;  $\blacksquare$ :  $S_{7c}$ ;  $\bullet$ :  $S_{8c}$ ;  $\blacktriangledown$ :  $S_{9c}$ ;  $\blacktriangleleft$ :  $S_{10c}$ ;  $\blacktriangleright$ :  $S_{12c}$ .

weisen? Die berechneten Schwingungsfrequenzen geben eine Antwort. Die in Tabelle 3 aufgelisteten fünf kleinsten Wellenzahlen der cyclischen Spezies zeigen deutlich, dass  $S_{7c}$  entropisch bevorzugt wird. Eine größere Anzahl von kleinen Frequenzen bestimmt die vibratorische Zustandsumme in unserem Modell und damit die Gleichgewichtsverteilung der Moleküle. Geringfügige Änderungen der Energien in den verschiedenen Ringstrukturen und Kettenkonformationen des Schwefels sind eng verknüpft mit der Torsionsabhängigkeit von hyperkonjugativen Wechselwirkungen (vicinale Delokalisierung aus freien Elektronenpaaren in vicinale antibindende Schwefel-Schwefel-Orbitale).<sup>[26–28]</sup> Es ist bekannt, dass  $S_{7c}$  für die dunkelgelbe Färbung des flüssigen Schwefels verantwortlich ist.<sup>[5]</sup>

Tabelle 3. Niedrige Schwingungsfrequenzen  $\tilde{\nu}_{1-5}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] und Nullpunktsenergien  $E_{\text{NPE}}$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] pro Atom für ausgesuchte cyclische Moleküle  $S_{nc}$  (B3LYP/6-31 + G\*).

Cluster	$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}_2$	$\tilde{\nu}_3$	$\tilde{\nu}_4$	$\tilde{\nu}_5$	$E_{\text{ZPE}}$
$S_{6c}$	161.7	162.5	198.7	199.1	258.6	3.796
$S_{7c}$	56.2	124.1	150.7	165.4	190.8	3.761
$S_{9c}$	51.5	59.3	62.8	94.4	150.7	3.798
$S_{10c}$	39.3	56.5	58.2	74.2	113.5	3.822
$S_{12c}$	42.6	43.4	43.9	45.0	68.7	3.913

Für den Temperaturbereich zwischen 389.5 und 432 K zeigen die QCE-Populationen keine Hinweise auf die Existenz von linearen Molekülen, wie sie anhand der Ergebnisse aus Neutronenstreuexperimenten postuliert werden. Die Zahl nächster Nachbarn von  $1.8 \pm 0.1$  würde im Mittel die Existenz von reinen Schwefelketten mit 10 Atomen oder sogar kürzerer linearer Strukturen nahe legen, wenn gleichzeitig größere Ringstrukturen oder längere Ketten vorliegen.

Oberhalb des  $\lambda$ -Punkts (432 K) finden wir keine Schwefelketten. Offensichtlich sind unsere berechneten Strukturen bis zu einer synthetischen Kette mit 37 Schwefelatomen immer noch zu klein gegenüber den erwarteten Strukturen mit  $10^3$  bis  $10^6$  Schwefelatomen.<sup>[5]</sup> In unserem Modell sind die möglichen Beiträge größerer cyclischer und linearer Strukturen in der Komponente des bevorzugten  $S_{8c}$  zusammengefasst. Addieren wir die experimentell gefundenen Beiträge  $S_{8c}$  und  $S_{\mu}$ , so zeigen sie vergleichbare absolute Werte und ein ähnliches Temperaturverhalten wie unsere  $S_{8c}$ -Populationen (Abbildung 3b und Abbildung 4b). Offensichtlich kann der Bereich oberhalb des  $\lambda$ -Punkts derzeit von keinem theoretischen Modell berechnet werden. In klassischen MD-Simulationen und noch stärker in CPMD-Simulationen sind die untersuchten Systeme zu klein und die Simulationsläufe zu kurz, um solche stark viskosen Systeme zu beschreiben. Für unsere QCE-Rechnungen stehen weder Bindungsenergien noch Schwingungsfrequenzen von solch großen Moleküle zur Verfügung.

Hinsichtlich der Ringstrukturen befinden sich unsere Resultate in guter Übereinstimmung mit Steudels Ergebnissen. Bei beiden theoretischen Methoden führt eine Temperaturerhöhung zu einer geringfügigen Abnahme von  $S_{8c}$  (5–15 %) zugunsten der benachbarten Ringstrukturen  $S_{7c}$  und  $S_{6c}$  (2–10 %), während die Existenz der größeren Spezies  $S_{9c}$ ,  $S_{10c}$  und  $S_{12c}$  keine signifikante Temperaturabhängigkeit zeigt. Diese Änderungen in der molekularen Zusammensetzung beruhen im Wesentlichen auf entropischen Effekten. Werden nämlich für alle Strukturen die für  $S_{8c}$  gefundenen Energien pro Schwefelatom eingesetzt, dann wird das dominante  $S_{8c}$  sofort durch  $S_{7c}$  und  $S_{6c}$  ersetzt.

Als neuer Typ von Ab-initio-Rechnungen bestätigt das aktuelle QCE-Modell die bisher vorherrschende Vorstellung von der molekularen Zusammensetzung des flüssigen Schwefels, wie sie aus experimentellen Untersuchungen der letzten 100 Jahre gewonnen wurde. Insofern sind die QCE-Ergebnisse nicht überraschend. Dennoch liefern sie einige neue Einsichten in die enthalpischen und entropischen Eigenschaften der Schwefelmoleküle und ein tiefergehendes Verständnis der Stabilität einiger Spezies. Im Allgemeinen stimmen die berechneten Eigenschaften gut mit Resultaten aus kristallographischen und spektroskopischen Untersuchungen sowie thermodynamischen Messungen an isolierten Schwefelmolekülen oder an deren komplexen Mischungen in der Flüssigkeit überein. Dies zeigt, dass eine geeignete Kombination von theoretischen und experimentellen Methoden neue Einsichten in das komplexe Phasenverhalten von Schwefel oder anderen Substanzen liefern kann.

Eingegangen am 23. August 2001,  
veränderte Fassung am 20. Januar 2002 [Z17779]

- [1] B. Meyer, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 367–388.
- [2] R. Steudel in *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Vol. 2 (Hrsg.: I. Haiduc, D. B. Sowerby), Academic Press, London, **1987**, S. 737–768.
- [3] R. Steudel in *Studies in Inorganic Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: A. Müller, B. Krebs), Elsevier, Amsterdam, **1984**, S. 3–37.
- [4] R. S. Laitinen, P. Pekonen, R. J. Suontamo, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 1–62.
- [5] R. Steudel, *Chem. Unserer Zeit* **1996**, 5, 226–234.
- [6] R. Steudel, R. Strauss, L. Koch, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 58–59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 59–60.
- [7] M. Stolz, R. Winter, W. S. Howells, R. L. McGreevy, P. A. Egelstaff, *J. Phys.: Condens. Matter* **1994**, 6, 3619–3628.
- [8] D. M. Gardner, G. F. Fraenkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 3279–3288.
- [9] D. C. Koningsberger, T. DeNeef, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, 4, 615–618.
- [10] F. H. Stillinger, T. A. Weber, R. A. LaViolette, *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 6460–6469.
- [11] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55, 2471–2474.
- [12] J. S. Tse, D. D. Klug, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 34–37.
- [13] F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 367–372; F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 373–384; R. Ludwig, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 508–515.
- [14] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Peterson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 94, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [15] M. W. Wong, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, 391–399.
- [16] N. C. Baird, *J. Comput. Chem.* **1984**, 5, 35–43.
- [17] K. Jug, R. Iffert, *THEOCHEM* **1989**, 186, 347–359.
- [18] R. S. Laitinen, B. Randolph, T. A. Pakkanen, *J. Comput. Chem.* **1987**, 8, 658–662.
- [19] D. Hohl, R. O. Jones, R. Car, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 6823–6835.
- [20] K. Raghavachari, C. McMichael Rohlfing, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 5862–5873.
- [21] J. Cioslowski, A. Szarecka, D. Moncrieff, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 501–505.
- [22] R. Coppens, Y. W. Yang, R. H. Blessing, W. F. Cooper, F. K. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 760–766.
- [23] R. Steudel, *Spectrochim. Acta Part A* **1975**, 31, 1065–1073.
- [24] R. Steudel, F. Schuster, *J. Mol. Struct.* **1978**, 44, 143–157.
- [25] R. Steudel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 478, 156–176.
- [26] R. Steudel, O. Schumann, J. Buschmann, P. Luger, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1409–1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 37, 2377–2378.
- [27] V. Pophristic, L. Goodman, *Nature* **2001**, 411, 565–568.
- [28] F. Weinhold, *Nature* **2001**, 411, 539–541.

## Zur Entwicklung eines DNA-ähnlichen Duplexes ohne wasserstoffverbrückte Basenpaare\*\*

Gérald Mathis und Jürg Hunziker\*

In jüngster Zeit wurde intensiv an der Entwicklung alternativer Basenpaare zur Erweiterung des genetischen Alphabets geforscht.<sup>[1–13]</sup> Erste Arbeiten basierten auf der systematischen Permutation der Anordnung von Wasserstoffbrückendonoren und -acceptoren der Pyrimidin- respektive Purinkerne.<sup>[1–3]</sup> In weiterführenden Studien wurde dieses Paradigma der Watson-Crick-Komplementarität vollständig aufgegeben.<sup>[4–9]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass aromatische Reste ohne jegliche Wasserstoffbrückenfunktionen zumindest einen Teil der Ansprüche an ein replizierbares Basenpaar erfüllen können, nämlich eine genügende thermodynamische Stabilität des modifizierten Duplexes, Orthogonalität zu den natürlichen Nucleobasen und enzymatische Prozessierbarkeit. Solche unpolaren Basenpaar-Isostere werden durch hydrophobe Dispersionskräfte zusammengehalten, welche vorwiegend entlang der Helixachse wirken und weniger zwischen den Kontaktflächen gegenüberliegender Basen-analoga. In einem Versuch, die Basenpaarungskräfte senkrecht zur Helixachse zu orientieren, wurden chelatisierende Nucleoside entwickelt.<sup>[10–13]</sup> Allerdings dürften solche Metall-vermittelten Basenpaare kaum enzymatisch replizierbar sein.

Auf der Suche nach alternativen Prinzipien für die Entwicklung von künstlichen Basenpaaren erregte die Wechselwirkung zwischen Benzol und Hexafluorobenzol unsere Aufmerksamkeit.<sup>[14–18]</sup> Die beiden bei Raumtemperatur flüssigen Verbindungen bilden ein festes Aggregat,<sup>[19,20]</sup> welches nicht nur durch  $\pi$ -Stapel alternierender Zusammensetzung, sondern auch durch die seitliche Alternanz von Benzol- und Hexafluorbenzolringen charakterisiert ist (Abbildung 1). Die inversen Quadrupolmomente von Benzol und Hexafluorbenzol führen also zu seitwärts gerichteten, anziehenden intermolekularen Kräften, welche in neuartigen Basenpaaren, wie jenem zwischen den C-Nucleosiden **1** und **2** (Schema 1) Verwendung finden könnten. An dieser Stelle möchten wir über die Synthese und die vielversprechenden Paarungseigenschaften von Oligonucleotiden, die **1** und **2** enthalten, berichten.

Die Synthese des Phenyl-2-desoxyribosids **2** und dessen Einbau in Oligonucleotide ist bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[21]</sup> Das entsprechende Pentafluorphenyl-Derivat **1** ist neu und wurde ausgehend von 2-Desoxyribonolacton gemäß einer bereits publizierten Methode hergestellt (Schema 2).<sup>[22]</sup> Kommerziell erhältliches Brompentafluorbenzol wurde lithiiert und anschließend das silylgeschützte 2-Desoxyribonolacton **3**<sup>[22]</sup> zugegeben. Das resultierende Halbace-

[\*] Priv.-Doz. Dr. J. Hunziker, Dipl.-Chem. G. Mathis  
Departement für Chemie und Biochemie  
Universität Bern  
Freiestrasse 3, 3012 Bern (Schweiz)  
Fax: (+41) 31-631-8057  
E-mail: juerg.hunziker@ioc.unibe.ch

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds (Projekt-Nr. 20-61730.00) finanziell unterstützt.