

Int. Tables),  $a = 1141.0(1)$ ,  $c = 1312.6(2)$  pm;  $V = 1709(1) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$  (Symmetrie des Moleküls im Kristall  $C_{2v}$ ),  $\rho_{\text{ber.}} = 1.381$  g cm<sup>-3</sup>; 663 symmetrieunabhängige Reflexe bis  $\sin \theta/\lambda = 6.8$  nm<sup>-1</sup>, davon 519 mit  $I \geq 3.0\sigma(I)$  als beobachtet eingestuft;  $\mu = 2.39$  mm<sup>-1</sup> empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scan,  $\tau_{\text{min}} = 84.91$ ,  $\tau_{\text{max}} = 95.62$ ); Strukturlösung nach der Schweratommethode (Patterson);  $R = 0.026$ . 6: hellgelbe Nadeln (aus Dimethylformamid),  $0.05 \times 0.08 \times 0.20$  mm; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14 Int. Tables),  $a = 932.5(2)$ ,  $b = 1064.8(4)$ ,  $c = 1377.3(4)$  pm,  $\beta = 106.95(2)^\circ$ ;  $V = 1308(1) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.251$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.079$  mm<sup>-1</sup>; 2350 symmetrieunabhängige Reflexe bis  $\sin \theta/\lambda = 6.0$  nm<sup>-1</sup>, davon 982 mit  $I > 2.0\sigma(I)$  als beobachtet eingestuft; Strukturlösung nach der direkten Methode (SIR);  $R = 0.049$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100308“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

Eingegangen am 25. März 1997 [Z 10277]

**Stichworte:** Naphthalinderivate • Protonenschwämme • Strukturbestimmung • Wasserstoffbrücken • Zwitterionen

- [1] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Wintermann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 723; R. W. Alder, M. R. Bryce, N. C. Goode, N. Miller, J. Owen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 2840, zit. Lit.
- [2] Übersicht: H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 865.
- [3] F. Hibbert, K. P. P. Hunte, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 1895; R. L. Benoit, D. Lefebvre, M. Fréchet, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 996, zit. Lit.
- [4] N. P. Buu-Hoi, D. Lavit, *J. Chem. Soc.* **1956**, 2412; K. A. Parker, T. Iqbal, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1149.
- [5] H. Quast, W. Risler, G. Döllscher, *Synthesis* **1972**, 558.
- [6] H. Einspahr, J.-B. Robert, R. E. Marsh, J. D. Roberts, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, 29, 1611; M. Peräkylä, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7420, zit. Lit.

## Stabile freie dianionische Silicium-Kohlenstoff-Cluster

Andreas Dreuw, Thomas Sommerfeld und Lorenz S. Cederbaum\*

In kondensierter Phase bekannte Dianionen wie  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{SO}_3^{2-}$  sind in der Gasphase nicht stabil, sondern verlieren spontan ein Elektron.<sup>[1, 2]</sup> Die Frage, ob es trotzdem kleine Moleküle gibt, die in der Lage sind, die elektrostatische Abstoßung zweier Elektronen zu kompensieren und stabile freie Dianionen zu bilden, wurde sowohl experimentell als auch theoretisch eingehend untersucht. Mittlerweise kennt man eine Reihe von stabilen freien Dianionen,<sup>[3, 4]</sup> wobei die bisher kleinsten massenspektrometrisch direkt beobachteten freien Dianionen  $\text{C}_7^{2-}$ <sup>[5]</sup> und  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  sind.<sup>[6]</sup>

Die bisher kleinsten Moleküle, deren Existenz auf theoretischem Wege vorhergesagt wurde, sind die trigonal-planaren Alkalimetalltrihalogenid-Dianionen  $\text{MX}_3^{2-}$ , die im Rahmen eines ionischen Modells verstanden werden können.<sup>[7, 8]</sup> Des weiteren wurden reine Kohlenstoff-Cluster des Typs  $\text{C}_n^{2-}$  ( $n \geq 7$ ) eingehend theoretisch untersucht.<sup>[9, 10]</sup> Dabei konnte gezeigt werden, daß der kleinste stabile Vertreter dieser Klasse,  $\text{C}_7^{2-}$ , ein trigonal-planares Dianion ist<sup>[11]</sup> und nicht die erwartete lineare Struktur hat.

Wir stellen hier dianionische Silicium-Kohlenstoff-Cluster vor, wobei wir uns auf die kleinsten stabilen Cluster dieser

Klasse konzentrieren. Im folgenden gehen wir zunächst auf die prinzipiellen Unterschiede in der theoretischen Untersuchung neutraler und dianionischer Cluster ein und legen anschließend die konkret verwendeten Methoden dar. Danach werden die gefundenen dianionischen Strukturen diskutiert und mit denen neutraler Cluster verglichen.

Zunächst wenden wir uns den prinzipiellen Unterschieden in der theoretischen Untersuchung von neutralen Molekülen und Dianionen zu. Isolierte neutrale Moleküle sind bezüglich Elektronenverlust immer stabil, und die wesentlichen Fragen betreffen den elektronischen Grundzustand und die Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls. Dagegen ist die theoretische Untersuchung der allgemeinen Stabilität eines Dianions schwieriger, da a priori nicht feststeht, ob ein gedachtes Dianion existiert. Die zentrale Rolle bei der theoretischen Untersuchung eines Dianions spielt die Frage, ob das System in der Lage ist, die zwei zusätzlichen Elektronen zu binden, d. h. ob elektronische Stabilität vorliegt. Liegt elektronische Stabilität vor, ist zu klären, ob das gedachte System auch strukturell stabil ist, d. h. ob Stabilität bezüglich Fragmentierung gegeben ist. Die theoretische Untersuchung eines Dianions umfaßt somit die Untersuchung sowohl elektronischer Stabilität als auch Stabilität bezüglich Fragmentierung.

Wir gehen nun kurz auf die quantenchemischen Verfahren ein, die zur Berechnung der Elektronen-Ablöse-Energie (EAE) verwendet wurden. Die Geometrien der untersuchten Moleküle wurden auf dem HF-SCF-Niveau (HF = Hartree-Fock, SCF = Self Consistent Field) optimiert, wobei ein mit zusätzlichen diffusen und Polarisationsfunktionen erweiterter Standard-Doppel- $\zeta$ -Basissatz ( $\text{dz}(\text{sp}, \text{d}/2\text{d})$ ) verwendet wurde.<sup>[1, 2]</sup> Eine ausführliche Basissatzstudie hatte gezeigt, daß diese Augmentierung des Doppel- $\zeta$ -Basissatzes notwendig ist, um dem diffusen Charakter der äußeren Valenzorbitale eines Dianions gerecht zu werden, während es nicht notwendig ist, größere Basissätze, beispielsweise einen Tripel- $\zeta$ -Basissatz ( $\text{tz}(\text{sp}, \text{d}/2\text{d})$ ), zu verwenden, da dies die Ergebnisse nur unwesentlich beeinflusst. So beträgt beispielsweise die vertikale EAE des später beschriebenen Dianions 1 auf dem Niveau von Koopmans Theorem (KT)/ $\text{dz}(\text{sp}, \text{d}/2\text{d})$  1.77 eV und unter Verwendung einer analogen Tripel- $\zeta$ -Basis ( $\text{tz}(\text{sp}, \text{d}/2\text{d})$ ) 1.81 eV, die adiabatische EAE auf dem Niveau von  $\Delta\text{SCF}/\text{dz}(\text{sp}, \text{d}/2\text{d})$  0.59 eV verglichen mit 0.61 eV auf dem Niveau von  $\Delta\text{SCF}/\text{tz}(\text{sp}, \text{d}/2\text{d})$  (siehe Tabelle 1). Auch die Auswirkungen auf die Geometrien sind minimal, es kommt im allgemeinen zu einer Verkürzung oder Verlängerung der Bindungen um etwa 0.002 Å.

Für alle berechneten Strukturen wurde durch Bestimmung der harmonischen Schwingungsfrequenzen sichergestellt, daß ein lokales Minimum vorliegt. Die EAE-Werte können dann auf zwei Weisen erhalten werden. Zum einen kann die EAE direkt berechnet werden, man spricht dann von direkten Verfahren, unter denen man Koopmans Theorem<sup>[13]</sup> und die Outer-Valence-Greens-Funktion (OVGF)<sup>[14, 15]</sup> zusammenfaßt. Bei einer OVGF-Rechnung erhält man eine verbesserte „Orbitalenergie“, die Orbitalrelaxation und Korrelationseffekte berücksichtigt. Zum anderen erhält man die EAE indirekt durch Berechnung der Differenz der Gesamtenergien des Dianions und des Monoanions. Dieses indirekte Verfahren wird auch als  $\Delta$ -Methode bezeichnet. Wir verwenden insbesondere  $\Delta\text{SCF}/\text{dz}(\text{d}, \text{sp}/2\text{d})$  und  $\Delta\text{SDCI}$  (SDCI = singly and doubly excited configuration interaction). Hat die EAE ein positives Vorzeichen, so handelt es sich um ein elektronisch stabiles System, da zur Abtrennung eines Elektrons diese Energie aufgewendet werden muß.

Wir beschreiben hier die Ergebnisse der Rechnungen zu den dianionischen Si-C-Clustern  $\text{SiC}_6^{2-}$  1 und  $\text{Si}_2\text{C}_6^{2-}$  3. Bei der Untersuchung kleinerer dianionischer Si-C-Cluster der Sum-

[\*] Prof. Dr. L. S. Cederbaum, A. Dreuw, Dr. T. Sommerfeld  
Theoretische Chemie  
Physikalisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 253, D-69120 Heidelberg  
Telefax: Int. +6221/545221  
E-mail: q72@ix.urz.uni-heidelberg.de

menformeln  $\text{SiC}_4^{2-}$  und  $\text{SiC}_5^{2-}$  fanden wir keine Isomere, die elektronisch stabil sind.  $\text{SiC}_6^{2-}$  **1** scheint das kleinste Dianion dieser Klasse zu sein, das stabile Isomere hat. Die genaue Untersuchung verschiedener Strukturisomere dieses Dianions **1** zeigte, daß zwar viele Isomere mit ähnlicher Gesamtenergie existieren, von denen jedoch nur eines ein stabiles freies Dianion ist. Das einzige elektronisch stabile Isomere besteht aus einem zentralen Si-Atom und drei terminalen  $\text{C}_2$ -Gruppen. Es hat einen  $^1A'$ -elektronischen Grundzustand und weist  $D_{3h}$ -Symmetrie auf (Abb. 1). Auf dem SCF/dz(d,sp/2d)-Niveau zeigen die C-C-Bin-

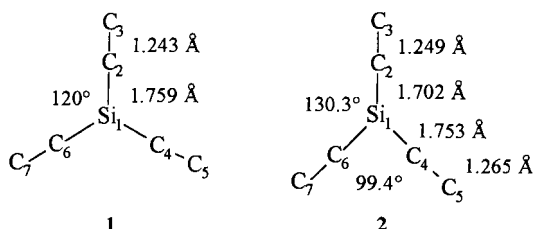


Abb. 1. Das stabile  $\text{SiC}_6^{2-}$ -Dianion **1** ( $D_{3h}$ -Symmetrie) und das zugehörige Monoanion **2** ( $C_{2v}$ -Symmetrie).

dungen (1.243 Å) deutlichen Dreifachbindungscharakter, während die Si-C-Bindungen (1.759 Å) im wesentlichen Einfachbindungscharakter haben. Wie die Berechnung möglicher Fragmentenergien und die Erfahrung mit reinen Kohlenstoff-Clustern und Silicium-Sauerstoff-Verbindungen zeigen, können aufgrund des kovalenten Charakters der Si-C-Bindungen und der damit verbundenen hohen Bindungsenergie Fragmentierungen als relevante Zerfallswege ausgeschlossen werden. Dagegen ist die elektronische Stabilität dieser Dianionen keinesfalls gewährleistet. Die vertikale EAE des Dianions **1** beträgt nach KT 1.77 eV, auf dem  $\Delta\text{SCF}$ -Niveau 1.08 eV, auf dem korrelierten  $\Delta\text{SDCI}$ -Niveau 1.27 eV und in einer OVG-Rechnung 1.24 eV (Tabelle 1). Die Überschätzung der EAE um ca. 0.5 bis 1.0 eV

Tabelle 1. Vertikale und adiabatische Elektronen-Ablöse-Energien der Dianionen **1** und **3**.

theoretische Methode	<b>1</b>	<b>3</b>
vertikal		
KT	1.77	1.55
$\Delta\text{SCF}$	1.08	1.12
$\Delta\text{SDCI}$	1.27	1.10
OVGF	1.24	0.98
adiabatisch		
$\Delta\text{SCF}$	0.59	0.73
$\Delta\text{SDCI}$	0.86	0.75

durch Koopmanns Theorem ist typisch. Während die  $\Delta\text{SCF}$ -Rechnung aufgrund der Berücksichtigung der Orbitalrelaxation zu einer Erniedrigung der EAE führt, bewirkt die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation in den  $\Delta\text{SDCI}$ - und OVG-Rechnungen eine deutliche Stabilisierung des Dianions und somit eine größere EAE.

Die adiabatische EAE wird bezüglich eines nach  $C_{2v}$  verzerrten Monoanions **2** berechnet, welches ausgehend von der Geometrie des Dianions durch separate Optimierung gefunden wurde. Auch diese ist deutlich positiv (Tabelle 1). Das Dianion **1** ist also sowohl vertikal als auch adiabatisch elektronisch stabil. Es sollte demnach möglich sein, das von uns als langlebig vorausgesagte Dianion **1** massenspektrometrisch zu beobachten.

Wir wenden uns nun dem Dianion  $\text{Si}_2\text{C}_6^{2-}$  zu. Im Gegensatz zu  $\text{SiC}_6^{2-}$  zeigt hier das scheinbar einzige klar stabile Isomere **3** keine verzweigte, sondern eine kettenartige Struktur. Das Dianion **3** hat einen  $^1A$ -elektronischen Grundzustand und weist  $C_{2v}$ -Symmetrie auf (Abb. 2). Die C-C-Bindung  $\text{C}_1\text{-C}_2$  (1.222 Å)

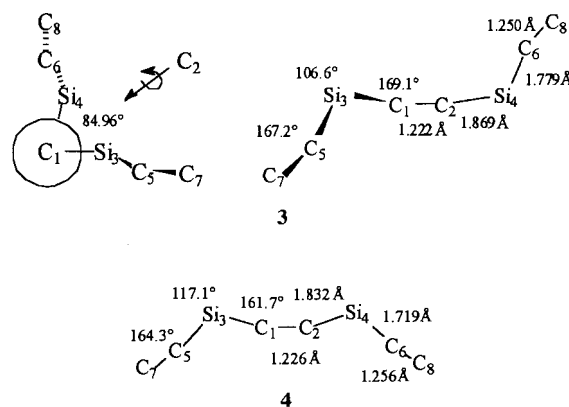


Abb. 2. Das stabile  $\text{Si}_2\text{C}_6^{2-}$ -Dianion **3** ( $C_{2v}$ -Symmetrie) aus zwei Perspektiven und das zugehörige Monoanion **4** ( $C_{2v}$ -Symmetrie).

und die Bindungen  $\text{C}_5\text{-C}_7$ ,  $\text{C}_6\text{-C}_8$  (1.250 Å) können als typische Dreifachbindungen identifiziert werden. Die Si-C-Bindungen (1.779 Å und 1.869 Å) haben deutlich Einfachbindungscharakter (Abb. 2). Wie bei allen von uns untersuchten kettenartigen Strukturen knickt die Kette an den Si-Positionen stark ab, so daß der C-Si-C-Winkel mit  $106^\circ$  nahe am Tetraederwinkel liegt. Die vertikale EAE des Dianions **3** beträgt laut KT 1.55 eV, auf dem  $\Delta\text{SCF}$ -Niveau 1.12 eV, auf dem korrelierten  $\Delta\text{SDCI}$ -Niveau 1.10 eV und in einer OVG-Rechnung 0.98 eV (Tabelle 1). Die adiabatische EAE wird in Bezug zu einem planaren,  $C_{2v}$ -symmetrischen Monoanion **4** berechnet, welches das geometrisch optimierte Monoanion ist; sie ist deutlich positiv. Das Dianion **3** ist demnach elektronisch vertikal und adiabatisch stabil. Da Fragmentierungen aus den zuvor beschriebenen Gründen keine relevanten Zerfallswege sind, sagen wir auch dieses Dianion **3** als so langlebig voraus, daß es massenspektrometrisch beobachtbar sein sollte.

Es stellt sich nun die Frage, warum die Si-C-Cluster **1** und **3** stabile freie Dianionen bilden, andere Strukturisomere aber nicht elektronisch stabil sind. Untersuchungen einer Reihe stabiler Dianionen haben gezeigt, daß man stabile Dianionen grob in zwei Gruppen unterteilen kann.

Zum einen existieren lineare oder kettenartige Strukturen, die aus einer hauptsächlich neutralen Kette bestehen, an deren Enden die beiden zusätzlichen Elektronen lokalisiert sind. Diese Gruppe bezeichnen wir als die „lineare neutrale Gruppe“. Die prominentesten Vertreter dieser Gruppe sind die Dianionen aliphatischer Dicarbonsäuren,  $^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{-COO}^-$ ,<sup>[16]</sup> aber auch die linearen Isomere der Kohlenstoff-Cluster  $\text{C}_8^{2-}$  und  $\text{C}_{10}^{2-}$  lassen sich in diese Gruppe einordnen.

Zum anderen gibt es eine Reihe von Dianionen, die kompakte Strukturen bilden. Diese zeichnen sich durch ein stark positiv polarisiertes Zentralatom und mehrere elektronenaffine Substrukturen aus, durch die die Zusatzelektronen gebunden werden. Diese Gruppe bezeichnen wir als „kompakte polare Gruppe“. Zu dieser Gruppe gehören die bereits erwähnten Alkalimetalltrihalogenid-Dianionen  $\text{MX}_3^{2-}$ . Diese ionischen Dianionen haben ein einfach positiv geladenes Zentralatom und drei trigonal-planar angeordnete, einfach negativ geladene Halogenid-Liganden. Die elektronische Stabilität der  $\text{MX}_3^{2-}$ -Dianionen er-

gibt sich aus den vorhandenen elektrostatischen Kräften.<sup>[7, 8]</sup> Auch der sternförmige, stabile  $C_7^{2-}$ -Cluster, besser als  $C(C_2)_3^{2-}$  formuliert, gehört trotz seines homonuclearen, kovalenten Charakters in diese Gruppe, da das zentrale C-Atom deutlich positiv polarisiert ist (+0.4), während die drei acetylidartigen  $C_2$ -Einheiten im wesentlichen die beiden zusätzlichen Elektronen binden.

Die Dianionen **1** und **3** können wir nun diesen Gruppen zuordnen. Wie die Mulliken-Ladungsverteilungen zeigen (Abb. 3), ist im Dianion **1** das zentrale Si-Atom stark polari-

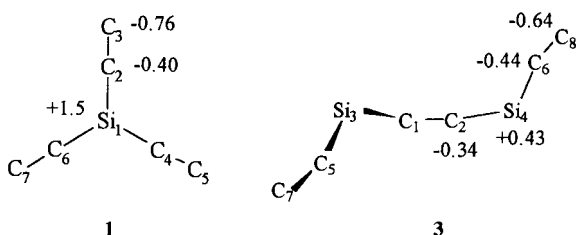


Abb. 3. Mulliken-Ladungsverteilungen der Dianionen **1** und **3**.

siert, während drei elektronenaffine  $C_2$ -Einheiten die negative Ladung tragen. Das Dianion  $SiC_6^{2-}$  **1** gehört somit eindeutig zur Gruppe der „kompakten polaren Dianionen“. Die allgemeine Stabilität dieses Systems läßt sich nun folgendermaßen erklären: Die hohe Symmetrie ( $D_{3h}$ ) führt zu einer gleichmäßigen Verteilung der zwei negativen Ladungen auf drei elektronenaffine  $C_2$ -Einheiten. Außerdem bewirkt der Elektronegativitätsunterschied der Elemente C und Si die Bildung einer deutlichen positiven Partialladung an der zentralen Position. Deshalb ist die positive Partialladung an der zentralen Position im Si-C-Cluster wesentlich stärker ausgeprägt als im analogen, homonuclearen  $C_7^{2-}$ -Cluster. Dies führt somit zu einer Stabilisierung des Systems im Sinne des ionischen Modells, wie es zur Deutung der Stabilität der ionischen  $MX_3^{2-}$ -Dianionen herangezogen wird. Zusammenfassend kann man feststellen, daß eine Stabilisierung des Dianions **1** stattfindet, da die Polarisierung der Atome aufgrund der Elektronegativitäts-(EN)-Differenzen im Sinne des ionischen Modells wirkt. Dies ist nicht der Fall, wenn das Siliciumatom sich nicht in der zentralen Position des Clusters befindet, sondern an einer beliebigen äußeren. In einem solchen Fall wirkt die Polarisation aufgrund der EN-Differenzen nicht im Sinne des ionischen Deutungsmodells, und tatsächlich sind alle diese Isomere elektronisch instabil.

Das Dianion  $Si_2C_6^{2-}$  **3** gehört in die erste Gruppe der Dianionen, in die „lineare neutrale Gruppe“. Die Si-Atome im Dianion **3** sind zwar ebenfalls aufgrund der EN-Differenz von Si und C positiv polarisiert, jedoch nicht wesentlich stärker als im entsprechenden Neutramolekül. Die zentralen Kohlenstoff-Atome  $C_1$  und  $C_2$  tragen im Neutramolekül unwesentlich geringere negative Partialladungen als im Dianion. Das bedeutet, daß die terminalen Alkylgruppen,  $C_5-C_7$  und  $C_6-C_8$ , im wesentlichen die zusätzlichen Elektronen binden. Das Dianion **3** entspricht demnach eher dem Bild einer linearen Kette, an deren Enden die negativen Ladungen lokalisiert sind. Die Stabilität dieses Systems rührt damit eher daher, daß die Zusatzladungen weit genug voneinander entfernt sind, als daß sie im Sinne eines ionischen Modells stabilisiert werden.

Vergleicht man die Strukturmerkmale der dianionischen Si-C-Cluster mit den aus neueren theoretischen Untersuchungen zu neutralen Si-C-Clustern erhaltenen,<sup>[17]</sup> so fällt ein markanter Unterschied auf. Während das Si-Atom in neutralen kohlenstoffreichen Clustern vornehmlich Außenpositionen besetzt, um

eine maximale Zahl der stärkeren C-C-Bindungen zu ermöglichen, findet es sich in den Dianionen in zentraler Position wieder. Dies hängt mit den Stabilitätskriterien für Dianionen zusammen. Im Gegensatz zu neutralen Spezies ist bei Dianionen die Stabilität bezüglich Elektronenverlust das wichtigste Kriterium zur möglichen Existenz. So existieren thermodynamisch stabilere Isomere des Dianions **1**, beispielsweise ein lineares Isomer mit dem Si-Atom an einer Außenposition. Dieses lineare Isomer ist zwar stabil bezüglich Fragmentierung, aber wie zuvor beschrieben nicht in der Lage, zwei Elektronen zu binden. Die Untersuchung der dianionischen Si-C-Cluster zeigt, daß elektronische Stabilität entweder ein positiviertes, zentrales Atom erfordert oder aber eine ausreichend lange Kette mit elektronenaffinen  $C_2$ -Einheiten an deren Enden. In keinem dieser beiden Fälle gelangt das Si-Atom wie in den neutralen Clustern an eine Außenposition.

Eingegangen am 13. Februar 1997 [Z 10108]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Silicium · Kohlenstoff · Cluster

- [1] A. I. Boldyrev, J. Simons, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2298.
- [2] R. Janoschek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *616*, 101.
- [3] J. Kalcher, A. F. Sax, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2291.
- [4] M. K. Scheller, R. N. Compton, L. S. Cederbaum, *Science* **1995**, *270*, 1160.
- [5] S. N. Schauer, P. Williams, R. N. Compton, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 625.
- [6] A. T. Blades, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10761.
- [7] M. K. Scheller, L. S. Cederbaum, *J. Phys. B* **1992**, *25*, 2257.
- [8] M. K. Scheller, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 441.
- [9] T. Sommerfeld, M. K. Scheller, L. S. Cederbaum, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8914.
- [10] J. D. Watts, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 3445.
- [11] T. Sommerfeld, M. K. Scheller, L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *209*, 216.
- [12] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2823.
- [13] T. Koopmans, *Physika* **1933**, *1*, 1.
- [14] L. S. Cederbaum, *J. Phys. B* **1975**, *8*, 290.
- [15] W. von Niessen, J. Schirmer, L. S. Cederbaum, *Comput. Phys. Rep.* **1984**, *1*, 57.
- [16] W. P. M. Maas, N. M. M. Nibbering, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1989**, *88*, 257.
- [17] G. Froudakis, A. Zdzetsis, M. Mühlhäuser, B. Engels, S. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 6790.

### **[ $L_3Ni(\mu-L)_3-NiL_3$ ](AsF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>, L = N≡SF<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>, ein zweikerniger Nickelkomplex mit verbrückenden Thiazyl(dimethylamid)-difluorid-Liganden\*\***

Ulrich Behrens, Jan Petersen, Enno Lork, Paul G. Watson und Rüdiger Mews\*

Professor Alois Haas zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Koordinationschemie von Liganden mit Schwefel-Stickstoff-Dreifachbindung wird seit einer Reihe von Jahren untersucht. Die bisherigen Ergebnisse belegen lediglich, daß die eingesetzten Liganden NSX (X = F, Cl),<sup>[1–4]</sup> NS<sup>+</sup><sup>[3, 5]</sup> und NSF<sub>3</sub><sup>[6, 7]</sup> „end-on“ über das Stickstoffatom koordinieren.

[\*] Prof. Dr. R. Mews, Dr. J. Petersen, Dr. E. Lork, Dr. P. G. Watson  
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität  
Postfach 330 440, D-28334 Bremen  
Telefax: Int. + 421/218-4267  
E-mail: mews@chemie.uni-bremen.de

Prof. Dr. U. Behrens  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der FNK (Universität Bremen) unterstützt.