

Stabilisierung eines Thiolat→Dibrom-Charge-Transfer-Addukts durch einen makrocyclischen Dinickel-Komplex und dessen Überführung in einen Arensulfenylbromid-Komplex**

Gunther Steinfeld, Vasile Lozan, Hans-Jörg Krüger und Berthold Kersting*

Zahlreiche Charge-Transfer(CT)- und Donor-Akzeptor-Komplexe der Halogene wurden bereits beschrieben, und die Charakterisierung dieser Komplexe hat maßgeblich zu unserem Verständnis der chemischen Bindung beigetragen.^[1] Während Halogenaddukte von normalen Elektronenpaardonoren wie Alkoholen, Ethern, Thioethern und Thioketonen relativ häufig sind,^[2-4] ist über stabile CT-Komplexe von Thiolaten, die extrem gute Donoren sind, wesentlich seltener berichtet worden. Die Stammverbindungen, also Thiolat-Dihalogen-Addukte des Typs $\text{RS}^- \rightarrow \text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), sind als erste Zwischenstufe der zu Sulfenylhalogeniden RSX und Disulfiden RSSR führenden Reaktion von Thiolaten mit Dihalogenen postuliert worden,^[5] doch ist diese Zwischenstufe bislang noch nie in freier Form isoliert worden. Dagegen ist es in einigen Fällen gelungen, solche Spezies in der Koordinationsphäre von Übergangsmetall-Thiolat-Komplexen zu stabilisieren, allerdings sind nur wenige Diiod-Addukte solcher Komplexe isoliert worden,^[6] und Thiolat→ Br_2 -CT-Komplexe sind bislang noch unbekannt. Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung eines einzigartigen Dibrom-CT-Addukts eines makrocyclischen Nickel(II)-Amin-Thiophenolat-Komplexes und über dessen Umwandlung in einen Arensulfenylbromid-Komplex.

Die Reaktion von $[\text{Ni}_2\text{L}(\text{OAc})][\text{ClO}_4]$ (**1**)^[7] mit einem Äquivalent Dibrom in CH_3CN bei 0°C liefert unmittelbar eine dunkelbraune Lösung, aus der schwarze, glänzende Kristalle des paramagnetischen Br_2 -Addukts $[\text{Ni}_2\text{L}(\text{OAc}) \cdot \text{Br}_2][\text{ClO}_4]$ (**2**) in 70% Ausbeute erhalten werden (Schema 1). Mit Propionitril statt Acetonitril als Lösungs-

mittel erhielten wir für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **2**· $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$.

Die Kristallstrukturanalyse von **2**· $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ ergab das Vorhandensein von räumlich gut getrennten Komplexkationen (Abbildung 1), ClO_4^- -Anionen und Solvat-Molekülen.^[8] Die lineare RS-Br-Br-Anordnung ($\text{S-Br-Br} = 178.51(3)$ °), die erhebliche Vergrößerung der Br-Br-Bindungslänge auf 2.6980(7) Å im Vergleich zu 2.27 Å in freiem Br_2 ^[1] sowie eine S-Br-Bindungslänge von 2.401(1) Å bestätigen das Vorliegen eines CT-Komplexes. Der S-Br-Abstand ist wesentlich größer als der Wert von ca. 2.18 Å, der für eine kovalente S-Br-Einfachbindung vorhergesagt wurde,^[9] und passt zu den in Brom-Thioether-CT-Addukten beobachteten S-Br-Abständen (2.3–2.4 Å).^[10,11] Die Ni-S1-Bindungslängen werden ebenfalls beeinflusst und sind gegenüber denen in **1** im Mittel um 0.11 Å vergrößert.

Soweit uns bekannt ist, wurde bisher noch nicht über Dibrom-Addukte von Nickel-Thiolat-Komplexen berichtet. Das Iod-Addukt eines quadratisch-planaren Nickel-Thiolat-Komplexes, $[\text{NiL}' \rightarrow \text{I}_2]$ ($\text{H}_2\text{L}' = N,N'$ -Bis(2-sulfanyl-methylpropan)-1,5-diazacyclooctan), ist jedoch von Dahrensbourg et al. beschrieben worden.^[6] Ein zweikerniger Mo_2S_2 -Komplex, in dem jeder der verbrückenden Sulfid-Liganden mit einem I_2 -Molekül wechselwirkt, ist ebenfalls bekannt.^[12] Interessanterweise gibt es in der Phosphorchemie (die viele Analogen zur Schwefelchemie aufweist) nur ein Beispiel für ein Addukt des Typs $\text{R}_3\text{P} \rightarrow \text{Br}_2$ und keinen Komplex des Typs $\text{M}(\text{PR}_2 \rightarrow \text{Br-Br})$.

Um ein Bis(dibrom)-Addukt des Typs $[\text{Ni}_2\text{L}(\text{OAc}) \cdot (\text{Br}_2)_2][\text{ClO}_4]$ (**3**) zu erhalten, wurde Komplex **1** mit zwei Äquivalenten Br_2 in MeCN bei 0°C versetzt.^[13] Anstelle von **3** wurde jedoch der dikanionische Sulfenylbromid-Komplex $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{Br}}(\text{OAc})][\text{Br}_3]_2$ (**4**) in zunächst niedriger Ausbeute (< 30%) in Form schwarzer Kristalle erhalten. Versuche, die Ausbeute an **4** durch Erhöhung des $\text{Br}_2/\text{1}$ -Verhältnisses zu steigern, waren nur mäßig erfolgreich. So wurde **4** in nur geringfügig höherer Ausbeute (45% bezogen auf **1**) erhalten, wenn die Reaktion mit einem $\text{Br}_2/\text{1}$ -Verhältnis von 3:1 durchgeführt wurde, was auf die geringe Stabilität des $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{Br}}(\text{OAc})]^{2+}$ -Dikations zurückgeführt werden kann. Bei $\text{Br}_2/\text{1}$ -Verhältnissen größer als 3:1 verschwindet die dunkelbraune Farbe der Reaktionslösung schnell, und man erhält einen gelben Niederschlag unbekannter Zusammensetzung. In Lösungsmitteln wie MeOH , EtOH oder DMF wurde kein **4** gebildet.

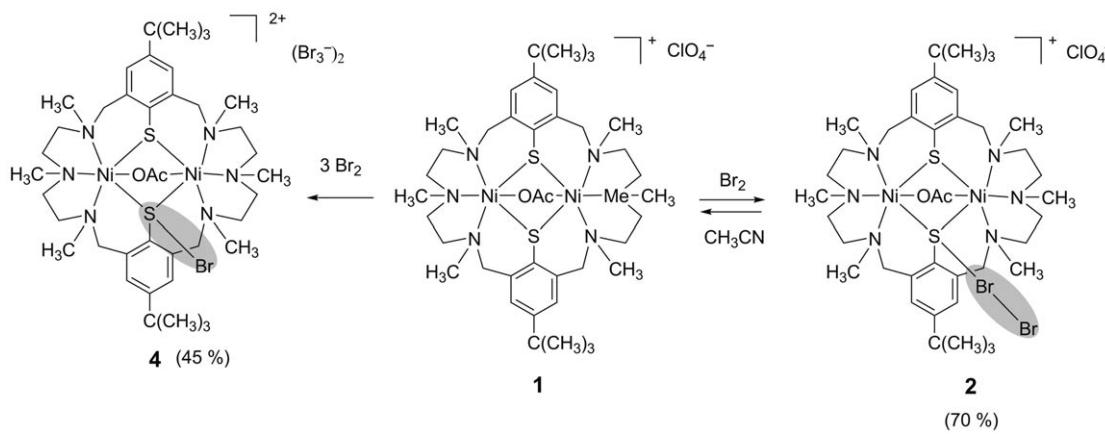
Kristalle von **4** bestehen aus $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{Br}}(\text{OAc})]^{2+}$ -Dikationen (Abbildung 2a) und linearen Tribromid-Gegenionen mit ungleichen Bindungslängen (2.470(2), 2.623(2) und 2.493(2),

[*] Dr. G. Steinfeld,^[1] Dr. V. Lozan, Prof. Dr. B. Kersting
Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig
Johannisallee 29, 04103 Leipzig (Deutschland)
Fax: (+49) 973-6199
E-Mail: b.kersting@uni-leipzig.de
Homepage: <http://www.uni-leipzig.de/~bkerst>
Prof. Dr. H.-J. Krüger
Fachbereich Chemie, TU Kaiserslautern (Deutschland)

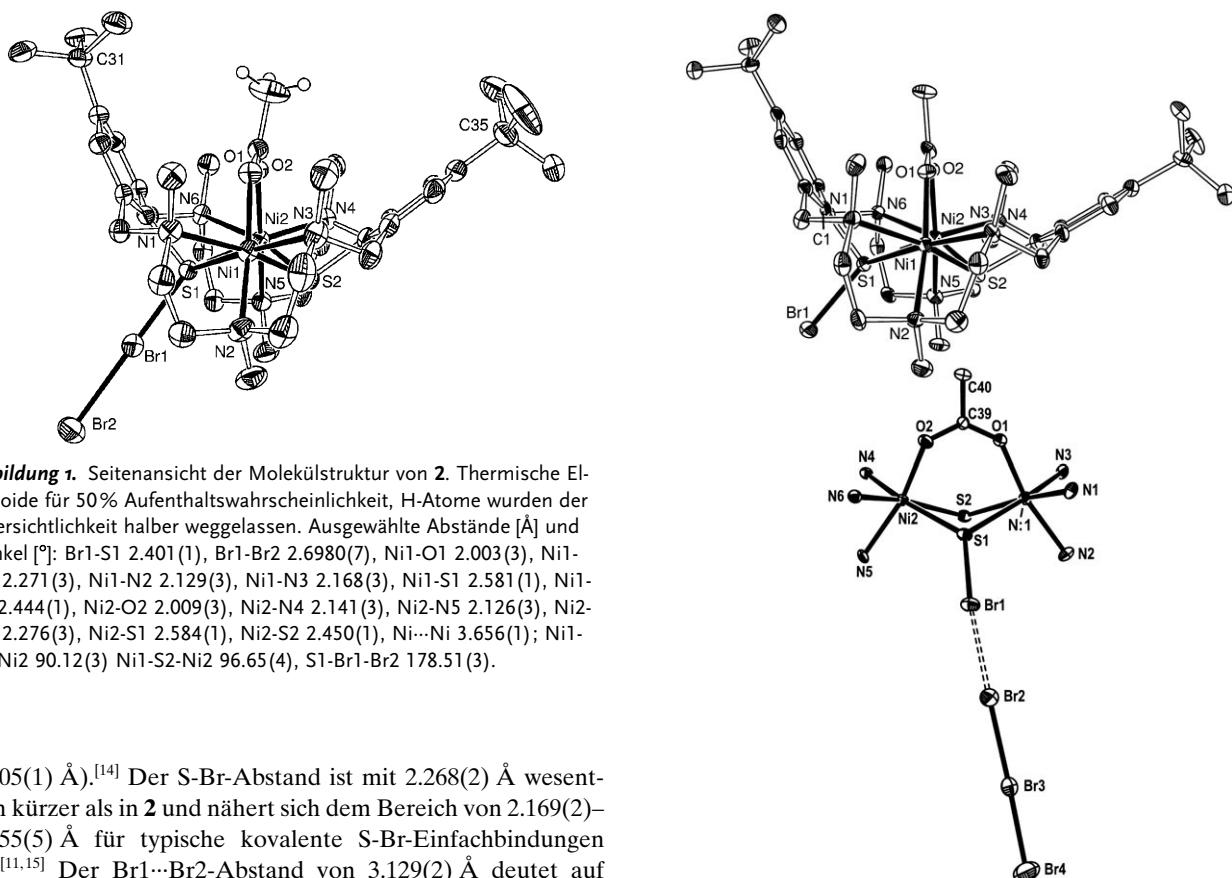
[†] Aktuelle Anschrift: Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Projekt KE 585/3-1,2,3) und die Universität Leipzig finanziell unterstützt. Wir danken Prof. Dr. H. Krautschäfer für den Zugang zu Röntgendiffraktometern, Prof. Dr. F. Meyer für die Messung der magnetischen Suszeptibilitäten und Dr. M. H. Klingele für die Übersetzung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200805028> zu finden.



Schema 1. Synthese des CT-Komplexes **2** und dessen Überführung in den Arensulfenylbromid-Komplex **4**.



2.605(1) Å.^[14] Der S-Br-Abstand ist mit 2.268(2) Å wesentlich kürzer als in **2** und nähert sich dem Bereich von 2.169(2)–2.255(5) Å für typische kovalente S-Br-Einfachbindungen an.^[11,15] Der Br1…Br2-Abstand von 3.129(2) Å deutet auf eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Sulfenylbromid-Komplex und einem benachbarten Br₃[–]-Ion hin (Abbildung 2b).

Unseres Wissens handelt es sich hier um die erste strukturelle Charakterisierung eines Übergangsmetallkomplexes mit einem Arensulfenylbromid-Liganden. Lediglich ein zweikerniger Wolfram-Komplex mit einem verbrückenden Bromsulfid-Liganden wurde bisher beschrieben.^[16] Die mittlere Ni-S^{Br}-Bindungslänge (2.667(2) Å) ist viel größer als die mittlere Ni-S^{Thiolat}-Bindungslänge (2.439(2) Å), was auf die deutlich geringere Elektronendonoreigenschaft der Sulfenylbromid-Einheit hinweist.

Abbildung 2. Oben: Molekülstruktur des $[\text{Ni}_2\text{L}^{\text{Br}}(\text{OAc})]^{2+}$ -Dikations in Kristallen von 4. Unten: Darstellung des Koordinationspolyeders in 4 und der sekundären Wechselwirkungen zwischen der Sulfenylbromid-Einheit und einem benachbarten Br_3^- -Ion (gestrichelte Linie). Thermische Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Br1-S1 2.268(2), Br2-Br3 2.623(2), Br3-Br4 2.470(2), Br1-Br2 3.129(2), Ni1-O1 1.990(5), Ni1-N1 2.271(6), Ni1-N2 2.159(6), Ni1-N3 2.122(5), Ni1-S1 2.642(2), Ni1-S2 2.447(2), Ni2-O2 2.001(5), Ni2-N4 2.118(5), Ni2-N5 2.155(5), Ni2-N6 2.255(6), Ni2-S1 2.691(2), Ni2-S2 2.430(2), Ni1-Ni2 3.791(1); Ni1-S1-Ni2 90.64(5), Ni1-S2-Ni2 102.07(7), Br1-S1-Ni1 124.14(8), Br1-S1-C1 104.8(2), Br1-S1-Ni2 130.22(7), Br2-Br3-Br4 178.28(5), Br3-Br2-Br1 152.2(1).

Eine Pulverprobe von Verbindung **2** verliert im Vakuum (ca. 0.1 Torr, 60 °C, 6 h) kein Br₂, zersetzt sich aber allmählich während mehrerer Wochen unter Bildung eines grünbraunen Feststoffs unbekannter Zusammensetzung. Festes **4** ist mindestens sechs Monate stabil. Zersetzung tritt auch beim Erhitzen auf über 200 °C (**4**) bzw. 280 °C (**2**) ohne augenscheinliche Freisetzung von Dibrom ein (thermogravimetrisch und differentialkalorimetrisch ermittelt). Beide Verbindungen sind in Lösung sehr instabil und zersetzen sich innerhalb weniger Stunden bei Raumtemperatur unter Bildung farbloser Lösungen.

Die Komplexe **1**, **2** und **4** wurden FT-Raman-spektroskopisch untersucht; die Spektren sind sehr komplex (siehe Hintergrundinformationen). Komplex **2** liefert zwei Banden bei 225 und 292 cm⁻¹, die für **1** nicht beobachtet werden und wahrscheinlich mit der Br-Br- (225 cm⁻¹) bzw. der S-Br-Streckschwingung (292 cm⁻¹) zusammenhängen. Im Thioether-Br₂-CT-Addukt (CH₃)₂SBr₂ treten diese Schwingungen bei 211 bzw. 289 cm⁻¹ auf.^[10] Die große Verschiebung der Br-Br-Streckschwingung weg von der des unkomplexierten Br₂-Moleküls (301 cm⁻¹)^[17] ist in Einklang mit einer Verringerung der Br-Br-Bindungsordnung und dem Vorliegen eines CT-Komplexes in **2**. Die beiden Raman-Banden von Komplex **4** bei 156 und 180 cm⁻¹ können der v_s(BrBr)- bzw. v_{as}(BrBr)-Streckschwingung des Tribromid-Ions zugeordnet werden.^[18] Eine weitere Bande bei 336 cm⁻¹ ist vermutlich der S-Br-Streckschwingung zuzuordnen. Die Lage dieser Bande ähnelt der der entsprechenden Bande von Me₂S-Br⁺ (346 cm⁻¹)^[10] und S₂Br₂ (357 cm⁻¹).^[19] Die Verschiebung der S-Br-Streckschwingung von 292 cm⁻¹ in **2** nach 336 cm⁻¹ in **4** ist in Einklang mit der stärkeren (kovalenten) S-Br-Bindung in **4**. Darüber hinaus lässt sich eine Rotverschiebung der asymmetrischen Carboxylat-Streckschwingung, v_{as}(OAc), von **1** (1588 cm⁻¹) über **2** (1582 cm⁻¹) nach **4** (1578 cm⁻¹) beobachten. Die erste Rotverschiebung lässt sich mit der Ladungsverschiebung vom Thiolat in das antibindende Br₂-σ*-Orbital, die zweite mit der Bildung einer S-Br-Einfachbindung erklären. Die Verringerung der Ladung am Schwefel-Atom erhöht die effektive Ladung an den beiden Ni^{II}-Ionen. Dies wiederum führt zu einer Verstärkung der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen dem Acetat-Ion und den Nickel-Ionen und somit zu den beobachteten Frequenzverschiebungen. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits bei den Carboxylat-verbrückten Co^{II}₂- und Co^{III}₂-Komplexen des Liganden L²⁻ beobachtet.^[20]

Die ESI-massenspektrometrischen und UV/Vis-Untersuchungen (siehe Hintergrundinformationen) weisen auf relativ schwache S→Br₂- und S-Br-Bindungen hin, sodass Messungen in Lösung (UV/Vis, MS) zur Charakterisierung von **2** und **4** ungeeignet sind. Ähnliches wurde auch schon bei anderen Halogen-Schwefel-CT-Addukten beobachtet.^[21]

Die elektronische Struktur der Komplexe **2** und **4** wurde mithilfe von Messungen der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Abbildung 3 zeigt die Ergebnisse als Auftragung von μ_{eff} gegen T . Zum Vergleich sind entsprechende Daten für [Ni₂L(OAc)][BPh₄] ebenfalls wiedergegeben.^[21] Das effektive magnetische Moment (pro zweikernigem Komplex) steigt für **2** von 4.68 μ_{B} bei 295 K auf ein Maximum von 4.97 μ_{B} bei 18 K und fällt

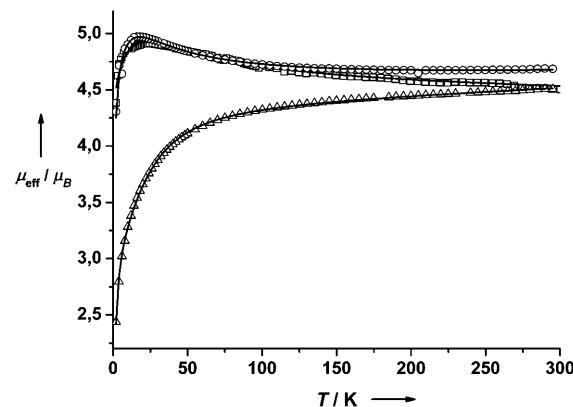


Abbildung 3. Temperaturabhängigkeit von μ_{eff} für **1** mit BPh₄⁻ statt ClO₄⁻ als Gegenion (offene Quadrate), **2** (offene Kreise) und **4** (offene Dreiecke). Die durchgezogenen Linien geben die beste theoretische Anpassung an die experimentelle magnetische Suszeptibilität durch Vollmatrix-Diagonalisierung des entsprechenden Spin-Hamilton-Operators $H = -2JS_1S_2 + D(S_z^2 + S_{z^2}^2 - 4/3) + g\beta(S_1 + S_2)B$ wieder.

dann auf 4.31 μ_{B} bei 2.0 K. Dieses Verhalten weist auf intramolekulare ferromagnetische Austauschwechselwirkungen zwischen den beiden zweiwertigen Ni^{II}-Ionen in **2** hin.^[22] Dagegen zeigt die stetige Abnahme für **4** intramolekulare antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen an. Modellierung der experimentellen magnetischen Suszeptibilitäten durch Vollmatrix-Diagonalisierung des entsprechenden Spin-Hamilton-Operators H ergab $J = 5.2 \text{ cm}^{-1}$, $D = -27.7 \text{ cm}^{-1}$ und $g = 2.09$ (für **2**) sowie $J = -0.3 \text{ cm}^{-1}$, $D = -59.0 \text{ cm}^{-1}$ und $g = 2.17$ (für **4**). Somit ist die Umwandlung von **2** in **4** mit einer Veränderung des Spingrundzustands von $S = 2$ nach $S = 0$ verbunden.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Isolierung und strukturelle Charakterisierung der ersten Nickel-Thiolat-Br₂-Charge-Transfer-Komplexe und der entsprechenden Sulfenylbromid-Derivate. Sie ist von Bedeutung für die Aktivierung und Umwandlung kleiner Moleküle durch zweikernige Übergangsmetall-Thiolat-Komplexe und stellt eine wichtige Ergänzung zur Chemie der Sulfenylhalogenide dar.

Experimentelles

Experimentelle Einzelheiten finden sich in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 14. Oktober 2008
Online veröffentlicht am 29. Januar 2009

Stichwörter: Brom · Charge-Transfer-Komplexe · Magnetische Eigenschaften · Schwefel · Sulfenylhalogenide

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Aufl., Wiley, New York, **1999**, S. 552.
 [2] a) A. J. Blake, R. O. Gould, C. Radek, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1191–1193; b) A. J. Blake, F. A. Devillanova, A. Garau, L. M. Gilby, R. O. Gould, F. Isaia, V.

- Lippolis, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2037–2046.
- [3] H. Bock, Z. Havlas, A. Rauschenbach, C. Näther, M. Kleine, *Chem. Commun.* **1996**, 1529–1531.
- [4] M. C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, F. Lelj, V. Lippolis, G. Verani, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3122–3133.
- [5] E. Kühle, *Synthesis* **1971**, 617–638.
- [6] E. J. Lyon, G. Musie, J. H. Reibenspies, M. Y. Daresbourg, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6942–6949.
- [7] B. Kersting, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4109–4112; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3987–3990.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **2**·CH₃CH₂CN: C₄₃H₇₂Br₂CIN₇·Ni₂O₆S₂, $M_r = 1159.89$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 15.116(2)$, $b = 23.395(4)$, $c = 16.229(2)$ Å, $\beta = 114.25(3)^\circ$, $V = 5233(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.472$ g cm⁻³; $T = -60^\circ\text{C}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 2.427$ mm⁻¹ ($\lambda = 0.71073$ Å); 32246 gemessene Reflexe, 12470 davon unabhängige Reflexe, 7318 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R = 0.0432$, $wR = 0.1061$ ($I > 2\sigma(I)$), 633 Parameter und 144 Restraints, ClO₄⁻ und eine tBu-Gruppe sind über zwei Positionen fehlgeordnet, min./max. Restelektronendichte = +1.869/−0.993 e Å⁻³. Hohe Restelektronendichte (1.87 e⁻ Å⁻³) findet man in der Nähe des Br₂-Atoms ($d(\text{Br}_2\cdots\text{Q}1) = 1.19$ Å). Die Elektronendichtekarte weist ansonsten keine weiteren Merkmale auf. CCDC 694585 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Verbindung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [9] a) R. Minkwitz, U. Nass, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 538, 143–150; b) R. Minkwitz, R. Lekies, A. Radünz, H. Oberhammer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 531, 31–40.
- [10] a) B. Regelmann, K. W. Klinkhammer, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1633–1638; b) G. B. M. Vaughan, A. J. Mora, A. N. Fitch, P. N. Gates, A. S. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 79–84.
- [11] M. Gonsior, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5730–5736.
- [12] J. Allshouse, R. C. Haltiwanger, V. Allured, M. R. DuBois, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2505–2506.
- [13] Ein Bis(diiod)-Addukt von **1** mit der Zusammensetzung [Ni₂L(OAc)₂]₂[ClO₄] ist hergestellt und strukturell charakterisiert worden. Jede der beiden Thiolat-Einheiten wechselwirkt mit einem Diiod-Molekül mit S-I-Abständen von 2.805 (S1-I1) und 2.939 Å (S2-I3) und I-I-Abständen von 2.818 (I1-I2) und 2.770 Å (I3-I4). Über diese Arbeiten wird an anderer Stelle berichtet werden.
- [14] Kristallstrukturanalyse von **4**: C₄₀H₆₇Br₇N₆Ni₂O₂S₂, $M_r = 1404.91$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.725(3)$, $b = 14.032(3)$, $c = 14.198(3)$ Å, $\alpha = 75.25(3)$, $\beta = 78.62(3)$, $\gamma = 85.74(3)^\circ$, $V = 2591.5(9)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.800$ g cm⁻³; $T = -160^\circ\text{C}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 6.243$ mm⁻¹ ($\lambda = 0.71073$ Å); 24705 gemessene Reflexe, 12891 davon unabhängige Reflexe, 8390 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R = 0.0679$, $wR = 0.1296$ ($I > 2\sigma(I)$), 532 Parameter und 0 Restraints, min./max. Restelektronendichte = +2.027/−1.139 e Å⁻³. Hohe Restelektronendichte (2.03–1.44 e Å⁻³) findet man an drei Stellen in der Nähe eines Br₃⁻-Ions (Q1–Q3; $d(\text{Br}\cdots\text{Q}) < 1.5$ Å). Die Elektronendichtekarte weist ansonsten keine weiteren Merkmale auf. CCDC 694586 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Verbindung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [15] a) E. Hirota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1958**, 31, 130–138; b) C. O. Della Vedova, H.-G. Mack, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 948–950; c) J. Passmore, G. W. Sutherland, T. K. Whidden, P. S. White, C.-M. Wong, *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 1209–1214; d) T. Klapötke, J. Passmore, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 234–240.
- [16] J. Q. Lee, M. L. Sampson, J. F. Richardson, M. E. Noble, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5055–5064.
- [17] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppenelemente*, Thieme, Stuttgart, **1991**.
- [18] G. R. Burns, R. M. Renner, *Spectrochim. Acta Part A* **1991**, 47, 991–999.
- [19] C. A. Frenzel, K. E. Blick, *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 2715–2719.
- [20] B. Kersting, G. Steinfeld, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1140–1151.
- [21] Y. Journaux, T. Glaser, G. Steinfeld, V. Lozan, B. Kersting, *Dalton Trans.* **2006**, 1738–1748.
- [22] Im Feststoff sind die zweikernigen Nickel-Komplexe durch die ClO₄⁻-Ionen räumlich gut getrennt. Die abrupte Abnahme von μ_{eff} unterhalb von 18 K ist daher höchstwahrscheinlich auf die Ni^{II}-Nullfeldaufspaltung und nicht auf intermolekulare Austauschwechselwirkungen zurückzuführen.