

Reaktionen perfluorierter und permethylierter Verbindungen mit starken Oxidationsmitteln

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Moritz Malischewski
aus Berlin

2016

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2012 bis August 2016 unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn Professor Dr. Konrad Seppelt am Institut für Chemie und Biochemie – Anorganische Chemie angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Biprajit Sarkar
2. Gutachter: Prof. Dr. Konrad Seppelt

Disputation am 31.10.2016

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Seppelt für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe die Doktorarbeit durchführen zu können, die mir eingeräumte wissenschaftliche Freiheit, sowie die stete Betreuung/Förderung dieser Arbeit. Darüberhinaus danke ich ihm für die Messung der Kristallstrukturen sowie für die Durchführung einiger DFT-Rechnungen.

Weiterhin gilt mein Dank Prof. Sarkar für die Leitung der Prüfungskommission und die Übernahme eines Gutachtens.

Den Arbeitsgruppenmitgliedern Stefan Ellrodt und Dr. Helmut Poleschner danke ich für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Außerdem möchte ich dem mehrmaligen Gastwissenschaftler Prof. Monther A. Khanfar dafür danken, dass er mir alle wichtigen Fluorchemie-Arbeitstechniken beigebracht hat. Prof. Lentz danke ich für einige sehr hilfreiche und weiterführende Diskussionen. Den befreundeten Arbeitsgruppen Lentz/Riedel danke ich für die gute kollegiale Zusammenarbeit. Janine Ackermann danke ich für die Messung der EPR-Spektren.

Prof. Steven Strauss und Eric Bukovsky danke ich für die mehrmalige Zusendung von $K_2B_{12}F_{12}$.

Prof. Karsten Meyer, Mario Adelhardt und Jörg Sutter danke ich für die Aufnahme der Mößbauer-Spektren, die SQUID-Messungen und für die Hilfe bei der Auswertung der EPR-Spektren, für die Versorgung mit angereichertem $^{57}FeCl_2$ sowie die allgemein sehr professionelle Zusammenarbeit.

Dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem Graduiertenkolleg 1582 „Fluor als Schlüsselement“ danke ich für die finanzielle Förderung.

Meinen Eltern und meinen Großeltern gewidmet.

„Man muss das Unmögliche versuchen, um das Mögliche zu erreichen.“

Hermann Hesse

Publikations- und Vortragsliste

Einige Ergebnisse dieser Arbeit wurden bereits in Publikationen oder Vorträgen veröffentlicht.

Publikationen

M. Malischewski*, E. V. Bukovsky, S. H. Strauss, K. Seppelt, „Jahn–Teller Effect in the $B_{12}F_{12}$ Radical Anion and Energetic Preference of an Octahedral $B_6(BF_2)_6$ Cluster Structure over an Icosahedral Structure for the Elusive Neutral $B_{12}F_{12}$ “, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 11563–11566.

<http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02256>

M. Malischewski*, M. Adelhardt, J. Sutter, K. Meyer*, K. Seppelt, „Isolation and structural and electronic characterization of salts of the decamethylferrocene dication“, *Science*, **2016**, *353*, 678-682.

<http://dx.doi.org/10.1126/science.aaf6362>

Weitere Publikationen (nicht in dieser Arbeit enthalten)

O. Mallow, M. A. Khanfar, M. Malischewski, P. Finke, M. Hesse, E. Lork, T. Augenstein, F. Breher, J. R. Harmer, N. V. Vasilieva, A. Zibarev, Ar. S. Bogomyakov, K. Seppelt, J. Beckmann*, „Diaryldichalcogenide radical cations“, *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 497-504.

<http://dx.doi.org/10.1039/C4SC02964J>

Moritz Malischewski*, K. Seppelt, „Crystal structure of bis-(fluoro-sulfato- κ O)xenon(II), $Xe(SO_3F)_2$ “, *Acta Cryst.* **2015**, *E71*, 363-365.

<http://dx.doi.org/10.1107/S2056989015004788>

Eigene Vorträge

M. Malischewski, K. Seppelt, 34. Kollegseminar des Graduiertenkollegs „Fluor als Schlüsselement“, November 2013, Berlin

M. Malischewski, K. Seppelt, 16. Deutsche Fluortag, September 2014, Schmitten.

M. Malischewski, K. Seppelt, M. Adelhardt, K. Meyer, 21st International Symposium on Fluorine Chemistry, August 2015, Como, Italien.

M. Malischewski, K. Seppelt, 47. Kollegseminar des Graduiertenkollegs „Fluor als Schlüsselement“, November 2015, Berlin.

Inhalt

1. Einleitung	- 1 -
2. Allgemeiner Teil	- 3 -
2.1 Oxidation von $B_{12}F_{12}^{2-}$	- 3 -
Einleitung Borchemie	- 3 -
Eigene Versuche zur Oxidation von $B_{12}F_{12}^{2-}$	- 9 -
Berechnete Strukturen der neutralen Cluster $B_{12}F_{12}$ und $B_{12}Cl_{12}$	- 15 -
2.2 Metallocene in extremen Oxidationsstufen	- 19 -
Einleitung Metallocene	- 19 -
Oxidation von Decamethylferrocen	- 24 -
Protonierung von Ferrocen	- 35 -
Oxidation von Decamethylmanganocen	- 44 -
Reduktion von Decamethylmanganocen	- 48 -
Oxidation von Decamethylcobaltocen	- 51 -
Oxidation von Decamethylnickelocen	- 54 -
Oxidation von Decamethylchromocen	- 58 -
Oxidation von Decamethylsoscen	- 65 -
2.3 Zwei-Elektronen-Oxidation von $C_6(CH_3)_6$	- 75 -
Einleitung Benzolkationen	- 75 -
Eigene Versuche zur Darstellung von $C_6(CH_3)_6^{2+}$	- 79 -
Darstellung des Adduktes $[C_6(CH_3)_6SO]^{2+}$	- 87 -
3. Experimenteller Teil	- 93 -
Arbeitsmethoden	- 93 -
$Ag_2B_{12}F_{12}$	- 95 -
$K_2(SO_2)_6B_{12}F_{12}$	- 95 -
$Ag_2(SO_2)_6B_{12}F_{12}$	- 96 -
$(Cp_2Co)^+_2 (B_{12}F_{12})^{2-}$	- 96 -
$Cp_2Co^+ B_{12}F_{12}^-$	- 96 -
$Cp^*_2Fe^{2+} (SbF_6)^-_2$	- 97 -
$Cp^*_2Fe^{2+} (Sb_2F_{11})^-_2$	- 97 -
$Cp^*_2Fe^{2+} (AsF_6)^-_2$	- 98 -
$Cp^*_2Fe^{2+} (As_2F_{11})^-_2$	- 98 -
$Cp^*_2Fe^{2+} (ReF_6)^-_2$	- 99 -
$[Cp_2FeH]^+ PF_6^-$	- 100 -
$Cp^*_2Mn^{2+} (SbF_6)^-_2$	- 101 -
$[K(THF)_2]^+ Cp^*_2Mn^-$	- 101 -
$Cp^*_2Co^+ SbF_6^-$	- 102 -
$Cp^*_2Co^{2+} (Sb_2F_{11})^-_2$	- 102 -
Cp^*_2Ni	- 103 -
$Cp^*_2Ni^{2+} (Br_{18})^{2-}$	- 103 -
$Cp^*_2Ni^{2+} (AsF_6)^-_2$	- 104 -
$Cp^*_2Cr^+ PF_6^-$	- 104 -
$[Cp^*Cr(SbF_6)_2]_2$	- 105 -
$Cp^*Cr(OSO)(AsF_6)_2$	- 105 -
$[Cp^*_2CrF_2]^{2+} (PF_6)^-_2$	- 105 -
$[Cp^*_2OsH_2]^{2+} (PF_6)^-_2$	- 106 -

$[\text{Cp}^*_2\text{OsCl}_2]^{2+} (\text{PF}_6)^{-}_2$	- 107 -
$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+} (\text{SbF}_6)^{-}_2$	- 107 -
$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{H}^+ \text{As}_2\text{F}_{11}^-$	- 108 -
$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{H}^+ \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$	- 108 -
$[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{SO}]^{2+} (\text{AsF}_6)^{-}_2$	- 109 -
4. Zusammenfassung	- 110 -
5. Summary	- 112 -
6. Anhang	- 114 -
Abkürzungsverzeichnis	- 114 -
Kristallographische Daten	- 115 -
$\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ -Schwefeldioxid-Solvat	- 115 -
$\text{Ag}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ -Schwefeldioxid-Solvat	- 120 -
$(\text{Cp}_2\text{Co})^+_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ Aceton-Solvat	- 124 -
$\text{Cp}_2\text{Co}^+ \text{B}_{12}\text{F}_{12}^-$	- 135 -
$\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+} (\text{SbF}_6)^{-}_2$ HF-Solvat	- 141 -
$\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+} (\text{Sb}_2\text{F}_{11})^{-}_2$	- 146 -
$\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+} (\text{AsF}_6)^{-}_2$ HF-Solvat	- 151 -
$\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+} (\text{As}_2\text{F}_{11})^{-}_2$ SO_2 -Solvat	- 155 -
$\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+} (\text{ReF}_6)^{-}_2$ HF-Solvat	- 164 -
$[\text{Cp}_2\text{FeH}]^+ \text{PF}_6^-$	- 170 -
$\text{Cp}^*_2\text{Mn}^{2+} (\text{SbF}_6)^{-}_2$ HF-Solvat	- 173 -
$[\text{K}(\text{THF})_2]^+ \text{Cp}^*_2\text{Mn}^-$	- 178 -
$\text{Cp}^*_2\text{Co}^{2+} (\text{Sb}_2\text{F}_{11})^{-}_2$	- 196 -
$\text{Cp}^*_2\text{Co}^{2+} (\text{Sb}_2\text{F}_{11})^{-}_2$	- 200 -
Cp^*_2Ni	- 205 -
$\text{Cp}^*_2\text{Ni}^{2+} \text{Br}_{18}^{2-}$ CH_2Cl_2 -Solvat	- 210 -
$\text{Cp}^*_2\text{Ni}^{2+} (\text{AsF}_6)^{-}_2$ HF-Solvat	- 214 -
$\text{Cp}^*_2\text{Cr}^+ \text{PF}_6^-$ HF-Solvat	- 220 -
$[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{SbF}_6)_2]_2$	- 224 -
$[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{OSO})(\text{AsF}_6)_2]$ SO_2 -Solvat	- 239 -
$[\text{Cp}^*_2\text{CrF}_2]^{2+} (\text{PF}_6)^{-}_2$ HF-Solvat	- 250 -
$[\text{Cp}^*_2\text{OsH}_2]^{2+} (\text{PF}_6)^{-}_2$ HF-Solvat	- 256 -
$[\text{Cp}^*_2\text{OsCl}_2]^{2+} (\text{PF}_6)^{-}_2$	- 261 -
$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+} (\text{SbF}_6)^{-}_2$ HSO_3F -Solvat	- 267 -
$\text{C}_{12}\text{H}_{19}^+ \text{As}_2\text{F}_{11}^-$	- 274 -
$\text{C}_{12}\text{H}_{19}^+ \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$	- 280 -
$[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{SO}]^{2+} (\text{AsF}_6)^{-}_2$	- 284 -
7. Literatur	- 290 -

1. Einleitung

Redoxreaktionen gehören zu den elementarsten chemischen Reaktionen. Dennoch sind sie von größter Bedeutung für die Synthese chemischer Verbindungen oder die Stoffwechselprozesse in Lebewesen. Durch die Übertragung von einem oder mehreren Elektronen einer Verbindung an ein Oxidationsmittel kommt es zu Veränderungen der Elektronenkonfiguration, einhergehend mit strukturellen Änderungen der Molekülgeometrie.

Diese oftmals nur geringen Strukturänderungen können durch Röntgenbeugung am Einkristall nachgewiesen werden. Dabei lassen die Daten oft Rückschlüsse auf die veränderte Bindungssituation der Moleküle zu.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Ein- bzw. Zwei-Elektronenoxidation dreier unterschiedlicher Verbindungsklassen untersucht werden. Allen Systemen gemeinsam ist die Anwendung sehr starker Oxidationsmittel in anorganischen Lösungsmitteln wie wasserfreiem Fluorwasserstoff oder flüssigem Schwefeldioxid.

Der erste Teil der Arbeit handelt von der chemischen Oxidation des äußerst stabilen und schwach koordinieren Dianions $B_{12}F_{12}^{2-}$ zum Radikalanion $B_{12}F_{12}^{\cdot-}$. Die strukturelle Charakterisierung des Radikalanions gelang durch Verwendung des Cobaltocenium-Kations (Cp_2Co^+) als Gegenion. Die extreme Stabilität dieser kationischen Organometallverbindung gegenüber stärksten Oxidationsmitteln gab den Anstoß zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Metallocenen unter stark oxidierenden bzw. supersauren Bedingungen. Aufgrund der leichteren Oxidierbarkeit und der höheren kinetischen Stabilität wurden die Oxidationsreaktionen fast ausschließlich an permethylierten Metallocenen durchgeführt, um Neben- und Zersetzungsreaktionen so weit wie möglich zu verhindern.

Der Schlussteil der Arbeit umfasst die Darstellung und strukturelle Charakterisierung einer permethylierten organischen Verbindung: Das Hexamethylbenzol-Dikation $C_6(CH_3)_6^{2+}$ weist erstaunlicherweise eine pentagonal-pyramidale Struktur auf. Die daraus resultierende Koordination

des apikalen Kohlenstoffatoms an sechs benachbarte Kohlenstoffatome in einer isolierten Verbindung ist bisher beispiellos in der organischen Chemie.

Die experimentelle Schwierigkeit (neben der Handhabung der aggressiven und giftigen Verbindungen) liegt darin, dass für alle Reaktionen Oxidationsmittel gefunden werden müssen, die einerseits stark genug oxidierend sind, jedoch andererseits keine Nebenreaktionen eingehen dürfen. Da die oxidierten (und meist sehr elektrophilen) Verbindungen oft nicht in konventionellen organischen Lösungsmitteln, sondern nur in SO_2 oder HF handhabbar sind, scheidet eine aufwendige Aufarbeitung aus, so dass aus den Reaktionslösungen geeignete Einkristalle zur Strukturaufklärung gezüchtet werden müssen. Abhängig von den jeweiligen Verbindungen (bzw. deren Handhabbarkeit) können dann auch zusätzliche spektroskopische Methoden zur weiteren Charakterisierung eingesetzt werden.

2. Allgemeiner Teil

2.1 Oxidation von $B_{12}F_{12}^{2-}$

Einleitung Borchemie

Wenige Jahre vor Beginn des Ersten Weltkriegs begann Alfred Stock seine wegweisenden Arbeiten auf dem Gebiet der Bor-Wasserstoff-Verbindungen.^[1] Allerdings führte die Untersuchung dieser oftmals sehr luftempfindlichen Verbindungen bis zum Ende des Zweiten Weltkriegs ein wissenschaftliches Schattendasein. Erst danach traten potentielle Anwendungen, z.B. als Raketentreibstoffe, in den Vordergrund. Während sich die organischen Chemiker (allen voran der spätere Chemie-Nobelpreisgewinner von 1979, Herbert C. Brown) dem Reaktionsverhalten der Borane gegenüber C-C-Doppelbindungen widmeten (Hydroborierung), galt das Interesse von Anorganikern und theoretischen Chemikern der Strukturaufklärung von Bor-Wasserstoff-Verbindungen. Einen großen Anteil an der Aufklärung der ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse in diesen Verbindungen hatte der Chemie-Nobelpreisträger von 1976, William Lipscomb. Der inhärente Elektronenmangel von Verbindungen wie Diboran (B_2H_6) wird dabei durch Ausbildung von 3-Zentren-2-Elektronenbindungen kompensiert.^[2] Höhere oligomere Borane bilden clusterartige Verbindungen, deren Struktur sich aus der Zahl der Clusterelektronen sowie der Anzahl der Gerüstatome nach den Wade-Regeln ergibt.^[3-5] Betrachtet man nun ikosaedrische Cluster aus jeweils zwölf Bor- und Wasserstoffatomen, so stellt man fest, dass theoretische Arbeiten bereits einige Jahre vor den ersten erfolgreichen Experimenten die Nichtexistenz von neutralem $B_{12}H_{12}$ bzw. die bevorzugte Bildung des Dianions $B_{12}H_{12}^{2-}$ vorhersagten.^[6]

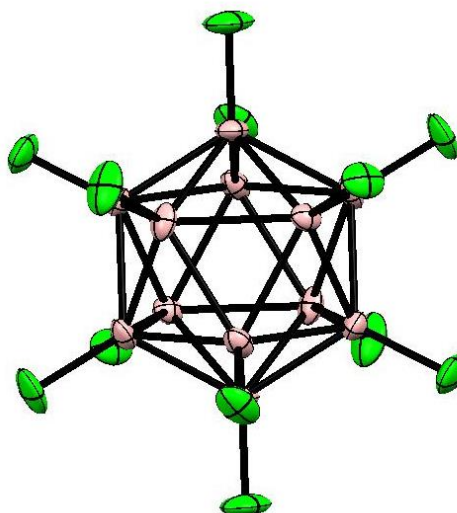
Die Synthese von $B_{12}H_{12}^{2-}$ kann auf vielen unterschiedlichen Wegen erfolgen.^[7] Die erstmalige Synthese gelang Hawthorne und Pitochelli durch Umsetzung von 2-Ioddecaboran mit Triethylamin in refluxierendem Benzol in 4% Ausbeute.^[8] Einige Jahre später entwickelten Miller und Muetterties ein verbessertes Verfahren: Dabei wandeln sich die Borane geringerer

Molekülmasse in Gegenwart von Basen beim Erhitzen zum closo-Cluster $B_{12}H_{12}^{2-}$ um. So reagiert $NaBH_4$ mit B_2H_6 in Gegenwart von Triethylamin zu $Na_2B_{12}H_{12}$.^[9] In einem kürzlich entwickelten Eintopfverfahren kann auf die Verwendung von sehr giftigem und hochentzündlichem Diboran als Startmaterial verzichtet werden. Dabei wird $NaBH_4$ mit einem Unterschuss an Iod in Diethylenglycoldimethylether für zwei Tage bei Temperaturen von 100-160°C erhitzt. Unter Freisetzung von Wasserstoffgas bilden sich BH_3 bzw. B_2H_6 , die zu höheren Borclustern weiter reagieren. Aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen disproportionieren diese dann unter Bildung von BH_4^- und $B_{12}H_{12}^{2-}$. Ersteres wird bei der sauren wässrigen Aufarbeitung zu Borsäure zersetzt und abgetrennt.^[10] Auf einem alternativen Syntheseweg kann $Cs_2B_{12}H_{12}$ in über 90% Ausbeute durch Umsetzung von $KBH_4/NaBH_4$ mit Et_3NBH_3 in hochsiedenden Alkanen bei 200-250°C und anschließender Umsalzung erhalten werden.^[11]

In den letzten Jahren sind ähnliche Reaktionen verstärkt in den Blickpunkt gerückt, da die Verwendung von Verbindungen wie $NaBH_4$ oder H_3NBH_3 als Wasserstoffspeicher diskutiert wird.^[12-13] So zersetzt sich $LiBH_4$ beim starken Erhitzen im Vakuum u.a. zu $Li_2B_{12}H_{12}$ unter Wasserstoffabgabe.^[14]

Halogenierung von $B_{12}H_{12}^{2-}$

1964 publizierte die Gruppe um Muetterties Verfahren zur selektiven Halogenierung von $B_{12}H_{12}^{2-}$. Die Reaktionsgeschwindigkeit von $B_{12}H_{12}^{2-}$ mit elementaren Halogenen nimmt mit zunehmendem Halogenierungsgrad ab, so dass zur vollständigen Halogenierung drastische Reaktionsbedingungen gewählt werden müssen.^[15] Um $B_{12}H_{12}^{2-}$ vollständig zu $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ umzusetzen, muss die wässrige Lösung bei 150°C, mehreren Stunden Reaktionszeit und großem Chlorgasüberschuss im Autoklaven durchgeführt werden. Vollständige Iodierung wird nur durch Umsetzung mit Iodmonochlorid erreicht, während die vollständige Bromierung durch Umsetzung mit einem Bromüberschuss in Gegenwart von Chlorgas bzw. einem großen Bromüberschuss bei erhöhter Reaktionstemperatur und verlängerter Reaktionszeit anstelle von Chlorgas erreicht wird.^[16]

Abbildung 1: Struktur des ikosaedrischen $B_{12}F_{12}^{2-}$ Ions

Im Fall der Umsetzung mit wasserfreier HF bei hohen Temperaturen im Autoklaven können je nach Reaktionsbedingungen mehrfach fluorierte Dodecaborat-Dianionen erhalten werden, z.B. $B_{12}H_6F_6^{2-}$ bei 200°C und 10 Stunden Reaktionszeit.^[15] Die Umsetzung mit verdünntem Fluor in Wasser liefert neben dem Zersetzungsprodukt BF_4^- auch $B_{12}F_{11}OH^-$,^[15] das ursprünglich als $B_{12}F_{12}^{2-}$ publiziert wurde.^[17] Die erste erfolgreiche Synthese von $B_{12}F_{12}^{2-}$ gelang Solntsev, bei der $Cs_2B_{12}H_{12}$ fünf Stunden lang bei 550°C in überkritischem wasserfreiem Fluorwasserstoff zur Reaktion gebracht wurde.^[18] 2003 gelang Solntsev und Strauss die Entwicklung eines verbesserten Verfahrens, bei dem $K_2B_{12}H_{12}$ erst mit wasserfreier HF bei 70°C vorfluoriert wird und die Reaktionsmischung dann 5-6 Tage mit 20%igem Fluor in Stickstoff bei Raumtemperatur versetzt wird.^[19] Da die Reaktionen nur im 1-Gramm-Maßstab mit ungefähr 70% Ausbeute (nach Umkristallisation) durchgeführt werden konnten, war eine weitere Verbesserung des Verfahrens notwendig, um größere Mengen der Verbindung in kürzerer Zeit erhalten zu können. Mit ähnlichen Ausbeuten um 75% (allerdings im 10-Gramm-Maßstab) und einer Reinheit von über 99% gelang Peryshkov und Strauss 2009 die gewünschte Verbesserung des Verfahrens. Dabei wird $K_2B_{12}H_{12}$ in nassem Acetonitril mit einem Überschuss KF (als HF-Fänger) mit verdünntem Fluor umgesetzt, da die Anwesenheit von HF die Bildung von BF_4^- begünstigt.^[20-21]

Anwendung von $B_{12}X_{12}^{2-}$ als schwach koordinierende Anionen

Perhalogenierte Dodecaborate $B_{12}X_{12}^{2-}$ sind äußerst stabil gegenüber den meisten Chemikalien, insbesondere Säuren und Basen. So ist $Li_2B_{12}F_{12}$ mindestens einen Tag lang stabil in 98%iger Schwefelsäure oder 70%iger Salpetersäure, 3-molarer Kalilauge (10 Tage), sowie redoxstabil gegenüber Ce^{4+} oder metallischem Natrium in THF.^[19]

Trotz der zweifach negativen Ladung sind die perhalogenierten Dodecaborate $B_{12}X_{12}^{2-}$ schwach koordinierende Anionen. Im Fall von $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ sind die meisten Beispiele bekannt, bei denen besonders elektrophile Kationen isoliert und strukturell charakterisiert werden konnten, z.B. Et_3Si^+ ,^[22] Me_2Al^+ ,^[23] CH_3^+ .^[24] Natürlich besteht in allen Fällen eine schwache Koordination von Chloratomen an das elektrophile Zentrum. Die wasserfreien, extrem hygroskopischen Verbindungen $H_2B_{12}Cl_{12}$ und $H_2B_{12}Br_{12}$ sind so acide, dass sie Benzol protonieren, womit sie zu den Supersäuren gezählt werden können. Auch von $H_2B_{12}F_{12}$ ist eine vergleichbare Säurestärke zu erwarten,^[25] die laut Rechnungen die Säurestärke von HF/SbF_5 übertrifft.^[26]

Strukturveränderungen bei der Oxidation von Borclustern

In den letzten Jahren erregten einige Arbeiten zur Ein- bzw. Zwei-Elektronen-Oxidation von closo-Dodecaboraten Aufmerksamkeit. Dieses Forschungsgebiet ist insofern von Interesse, da polyhedrale Borcluster als dreidimensionale Aromaten aufgefasst werden können.^[27] Da in Borclustern der Zusammenhang zwischen Struktur und Gerüstelektronenzahl besonders evident ist (Wade-Regeln), sollten sich beim Entfernen von ein oder zwei Elektronen aus dem Molekül deutliche Strukturveränderungen ergeben. Aufgrund der hohen Symmetrie der Ausgangsverbindungen (ikosaedrisches $B_{12}X_{12}^{2-}$) sollten die um ein Elektron ärmeren Radikalanionen $B_{12}X_{12}^-$ veränderte Bindungslängen sowie eine geringere Symmetrie aufweisen (Jahn-Teller-Verzerrung).^[28-29] Die Neutralver-

bindungen $B_{12}X_{12}$ könnten im Prinzip auch gänzlich andere Strukturen haben.

Die Gruppe um Hawthorne untersuchte die Oxidation von closo-Dodecaboraten mit elektronenschiebenden Substituenten. So gelang die Ein-Elektronen-Oxidation von permethyliertem $B_{12}(CH_3)_{12}^{2-}$ zum blauen Radikalanion durch Verwendung von $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ als Oxidationsmittel.^[30] Im Falle der noch stärker elektronenschiebend wirkenden Alkoxygruppen (+M-Effekt) erfolgt die Oxidation von $B_{12}(OR)_{12}^{2-}$ zu isolierbarem $B_{12}(OR)_{12}^-$ bzw. neutralem $B_{12}(OR)_{12}$ (z.B., $R = CH_2Ph$) schon durch Verwendung von Fe^{3+} als mildem Oxidationsmittel.^[31-32] Sowohl im Fall der permethylierten als auch der peralkoxylierten Borcluster sind die Strukturveränderungen im Fall der Ein-Elektronen-Oxidation nur gering. Für die Neutralverbindung sind die Effekte deutlich ausgeprägter: Während die B-B-Bindungen elongiert werden, führt die Oxidation zur Verkürzung der B-O-Bindungen im peralkoxylierte Cluster. Dieser Trend lässt sich insofern erklären, als der Elektronenmangel durch Oxidation zu einer Schwächung der B-B-Bindungen führt. Um den Elektronenmangel im Cluster auszugleichen, wird Elektronendichte von den Alkoxygruppen in den Cluster übertragen, wodurch die C-O-Bindungen einen partiellen Doppelbindungscharakter erhalten.

Cluster	B-B-Bindungslängen in Å	B-O-Bindungslängen in Å
$B_{12}(OCH_2Ph)_{12}^{2-}$	1.781(4) – 1.824(4)	1.434(3) – 1.451(3)
$B_{12}(OCH_2Ph)_{12}^-$	1.768(4) – 1.840(4)	1.398(3) – 1.419(3)
$B_{12}(OCH_2Ph)_{12}$	1.755(2) – 1.918(2)	1.369(2) – 1.404(2)

Tabelle 1: Trend der B-B und B-O-Bindungslängen^[32]

Einige Jahre später gelang die Ein-Elektronen-Oxidation von $B_{12}(OH)_{12}^{2-}$ zum gelben Radikalanion mittels 30% H_2O_2 .^[33] Noch stärkere Oxidationsmittel sind nötig, wenn die Substituenten am Borcluster noch schlechtere Elektronendonoren sind. So konnten die perhalogenierten

Cluster $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ und $B_{12}Br_{12}^{2-}$ nur durch Verwendung des extrem starken Oxidationsmittels AsF_5 in SO_2 als Lösungsmittel zu den blauen Radikalanionen bzw. Neutralteilen oxidiert werden.^[34-35] Dabei konnten neutrales $B_{12}Cl_{12}$ sowie die gemischtvalente Verbindung $Na(SO_2)_6(B_{12}Br_{12})_2$ strukturell charakterisiert werden, die sowohl den neutralen Cluster als auch das Radikalanion enthält. Die Oxidation des periodierten Clusters scheiterte an der Zersetzung der gebildeten Spezies.

Während Versuche zur Oxidation von $K_2B_{12}F_{12}$ mit AsF_5 in SO_2 oder wasserfreier HF an der geringen Löslichkeit des Ausgangsmaterials scheiterten, konnte das besser lösliche Tetrabutylammonium-Salz $(N(n-Bu)_4)^+(B_{12}F_{12})^{2-}$ in SO_2 mit AsF_5 zum Radikalanion $(n-Bu)_4^+B_{12}F_{12}^{\cdot-}$ oxidiert werden, von dem allerdings keine Kristallstruktur erhalten werden konnte.^[35]

	$E_p(B_{12}X_{12}^{2-}/B_{12}X_{12}^{\cdot-})$ in SO_2 vs. $Cp_2Fe^{0/+}$	$E_p(B_{12}X_{12}^{\cdot-}/B_{12}X_{12})$ in SO_2 vs. $Cp_2Fe^{0/+}$
$B_{12}F_{12}^{2-}$	+1.78 V	+2.71 V
$B_{12}Cl_{12}^{2-}$	+2.15 V	+2.67 V
$B_{12}Br_{12}^{2-}$	+2.31 V	+2.67 V
$B_{12}I_{12}^{2-}$	+2.1 V	+2.2 – 2.3 V

Tabelle 2: Elektrochemie von $B_{12}X_{12}^{2-}$ ^[35]

Auffällig ist, dass die Oxidation zum Radikalanion in der Reihe von $B_{12}F_{12}^{2-}$ zu $B_{12}Br_{12}^{2-}$ mit abnehmender Elektronegativität des Halogens immer höhere Potentiale benötigt. Diese Beobachtung konnte auch durch Rechnungen zu $B_{12}F_{12}^{x-}$ und $B_{12}Cl_{12}^{x-}$ ($x=1;2$) bestätigt werden.^[36] Vermutlich sind für diesen unerwarteten Befund weniger induktive Effekte, sondern Mesomerie-Effekte relevant. Aufgrund ähnlicher Orbitalgrößen und –energien ist die Orbitalüberlappung zwischen Bor und Fluor größer als für Bor und Chlor (oder auch Brom). Dadurch kann der Elektronenmangel im Borcluster leichter durch Fluor- als durch Bromsubstituenten kompensiert werden. In der Hauptgruppenchemie lassen sich Beispiele zur Stützung dieser These finden: So nimmt die Lewis-Acidität der Bortrihalogenide BX_3

in der Reihe von BF_3 zu BI_3 zu, da der Elektronenmangel am zentralen Boratom leichter durch den wirksameren +M-Effekt der Fluoratome ausgeglichen werden kann.

Eigene Versuche zur Oxidation von $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$

Analog zu den Oxidationsversuchen von Jenne et al. ^[35] behinderte die geringe Löslichkeit von $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ bzw. durch Salzmetathese hergestelltem $\text{Ag}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ die Oxidationsversuche. Zwar konnten die Ausgangsverbindungen als Schwefeldioxid-Solvate strukturell charakterisiert werden, die Isolierung des Radikalanions gelang aber nicht.

Kristalle von $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot 6 \text{SO}_2$ sowie $\text{Ag}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot 6 \text{SO}_2$ werden aus flüssigem Schwefeldioxid beim langsamen Abkühlen der Lösungen auf ungefähr -80°C erhalten. Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ und sind isostrukturell, allerdings sind im Falle des Silbersalzes sowohl die Zellkonstanten kleiner als auch die Metall-Liganden-Kontakte kürzer. Dieses lässt sich mit dem kleineren Ionenradius von Ag^+ im Vergleich zu K^+ erklären.^[37] So ist das Kaliumion von sechs Sauerstoffatomen (Abstand 2.735(2)-3.032(2) Å) und zwei Fluoratomen (Abstand 2.608(1)-2.632(1) Å) koordiniert, während die sechs Silber-Sauerstoff-Kontakte (2.526(5)-2.790(5) Å) und die Kontakte zu zwei Fluoratomen (2.541(4)-2.565(4) Å) deutlich kürzer sind. In beiden Fällen weisen die B-F-Bindungslängen mit 1.380(4)-1.387(4) Å für das Silbersalz und 1.382(2)-1.386(2) Å für das Kaliumsalz sowie die B-B-Bindungslängen mit 1.786(6)-1.804(6) Å für das Silbersalz bzw. 1.789(2)-1.800(2) Å für das Kaliumsalz typische Werte für $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ auf.

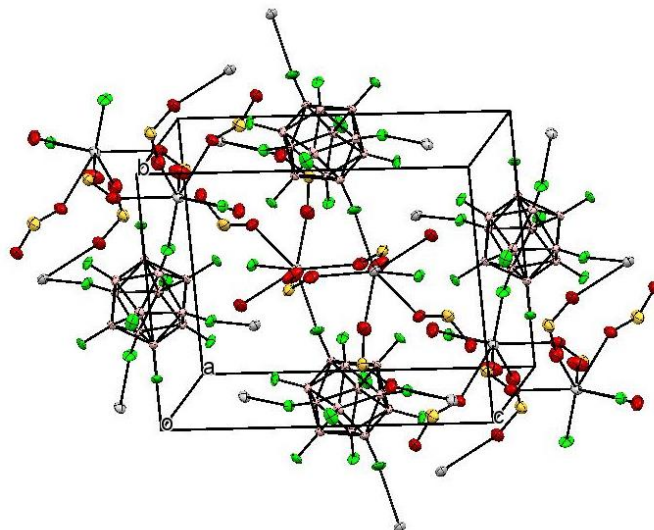
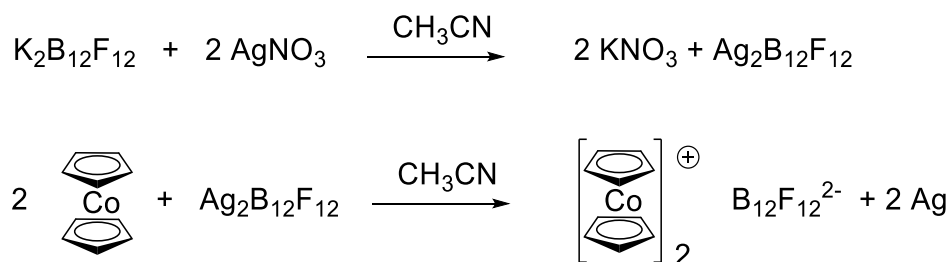


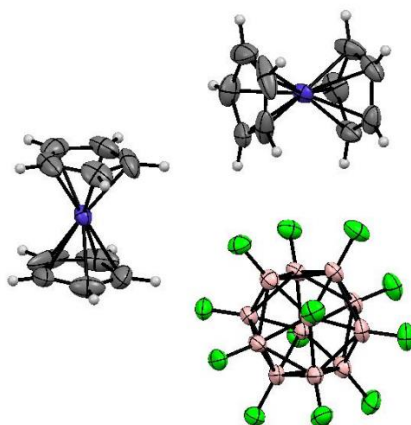
Abbildung 2: Packung der Elementarzelle in $\text{Ag}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot 6 \text{SO}_2$

Die Verwendung anderer Oxidationsmittel anstelle von AsF_5 blieb erfolglos. So konnte bei Anwendung von $\text{NO}_2^+\text{SbF}_6^-$ in Propionitril überhaupt keine Reaktion beobachtet werden, da offenbar die Oxidationskraft des Nitylkations nicht ausreicht, um $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ zum Radikalanion zu oxidieren. Im Gegensatz dazu findet bei Oxidationsversuchen mit Dioxygenylsalzen eine Reaktion statt. Hier wird aber ein Teil des Startmaterials aufgrund der extremen Oxidationskraft von O_2^+ zu BF_4^- „verbrannt“, während der Rest des Startmaterials aufgrund des verbrauchten Oxidationsmittels nicht mehr oxidiert wird.

Da AsF_5 in SO_2 weiterhin als das geeignetste Oxidationsmittel erschien, stellte sich die Frage nach einem alternativen Kation, das eine ähnlich hohe Löslichkeit und oxidative Stabilität wie das Tetrabutylammonium-Ion aufweist, aber eine höhere Kristallisationsneigung besitzt. Ausgehend von einer Arbeit von Bard *et al.*^[38] zur Elektrochemie von Metallocenen bei extremen Potentialen wurde deutlich, dass Cobaltocenium Cp_2Co^+ ein geeignetes Kation sein könnte, da die Oxidation von Cp_2Co^+ zu $\text{Cp}_2\text{Co}^{2+}$ erst bei einem extrem hohen Potential von +3.15 V vs. SCE in SO_2 ^[38] \rightarrow +2.69 V vs. $\text{Cp}_2\text{Fe}^{0/+}$ erfolgt. Da das Oxidationspotential von $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ geringer ist, sollte dieses anstelle des Kations oxidiert werden können. Bei der Synthese der reaktiven Radikalanionen B_9Hal_9^- (Hal=Cl,Br)^[39] wurde Cp_2Co^+ als Gegenion bereits erfolgreich eingesetzt.

Abbildung 3: Synthese von $(\text{Cp}_2\text{Co})_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$

Die Herstellung des Cobaltocenium-Salzes erfolgt in einer einstufigen Reaktion. $\text{Ag}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$, das leicht durch Salzmetathese aus dem Kaliumsalz erhalten werden kann,^[40] oxidiert dabei zwei Äquivalente Cobaltocen unter Abscheidung von elementarem Silber, das abfiltriert werden kann. $(\text{Cp}_2\text{Co})_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ wird in knapp 80%iger Ausbeute erhalten. Einkristalle dieser Verbindung konnten aus Aceton isoliert werden, wobei ein Aceton-Molekül fehlgeordnet in der asymmetrischen Einheit vorliegt. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Aba}2$. Aufgrund der nur mäßigen Kristallqualität sind die Bindungslängen relativ ungenau. Die B-F-Bindungslängen liegen im Bereich vom 1.363(6)-1.388(7) Å, während die B-B-Bindungslängen im Bereich von 1.773(9)-1.818(9) Å sind. Die Co-C-Bindungen liegen mit einer Länge von 1.984(7)-2.038(7) Å ebenfalls im typischen Bereich von Cp_2Co^+ .^[41]

Abbildung 4: Kristallstruktur von $(\text{Cp}_2\text{Co})_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot \text{Aceton}$ (fehlgeordnetes Aceton aus Übersichtsgründen nicht dargestellt)

Die Oxidation von $(\text{Cp}_2\text{Co})_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ gelingt mit einem Überschuss AsF_5 in SO_2 bei Raumtemperatur. $\text{CoCp}_2^+\text{B}_{12}\text{F}_{12}^-$ konnte aus der Reaktions-

mischung durch langsames Abkühlen auf -80°C in Form von Einkristallen erhalten sowie durch EPR-Spektroskopie charakterisiert werden. Zusätzlich zeigten ESI-Massenspektren der oxidierten Probe im Positiv-Ionenmodus lediglich einen Peak bei m/z 189, der Cp_2Co^+ zugeordnet werden kann. Da weder fluoridierte noch anderweitige Molekülfragmente gefunden wurden, ist daraus zu schließen, dass Cp_2Co^+ stabil gegen AsF_5 ist. Im Negativ-Ionenmodus konnten sowohl in unoxidierten als auch oxidierten Proben Peaks bei m/z 179 und m/z 358 detektiert werden, die $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ und $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^-$ zugeordnet werden können. Die Anwesenheit von $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^-$ in den unoxidierten Proben lässt sich mit der geringen Stabilität und damit leichten Oxidierbarkeit von Dianionen in der Gasphase erklären.

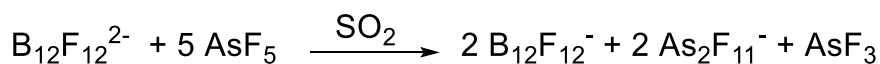


Abbildung 5: Synthese von $(\text{Cp}_2\text{Co})\text{B}_{12}\text{F}_{12}$

Das EPR-Spektrum der bei -196°C eingefrorenen Reaktionsmischung zeigt ein scharfes isotropes Signal mit $g = 2.008$ und einer Peak-to-Peak-Trennung von 14 G, während für $\text{N}(n\text{-Bu})_4^+\text{B}_{12}\text{F}_{12}^-$ ein axiales Signal mit Werten von 2.00 und 2.02 für g_{\parallel} and g_{\perp} bei einer Linienbreite von ungefähr 20 G beobachtet wurde.^[35]

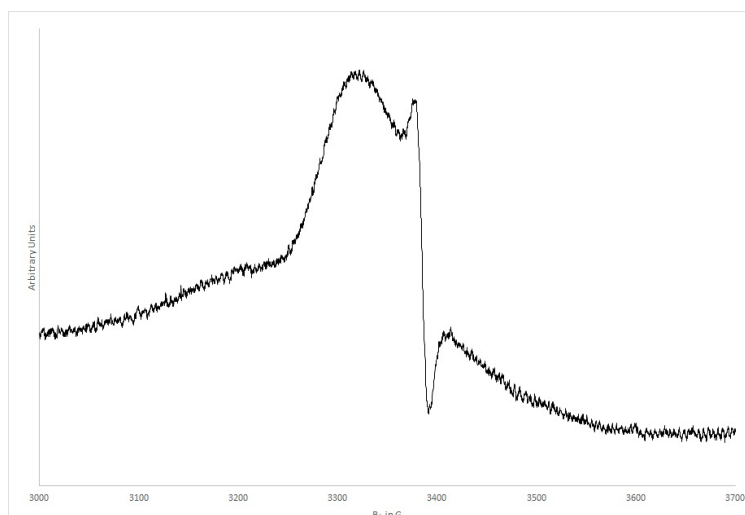


Abbildung 6: X-Band EPR-Spektrum von $\text{Cp}_2\text{Co}^+\text{B}_{12}\text{F}_{12}^-$ in gefrorenem SO_2 (neben einem breiten Hintergrundsignal)

$\text{Cp}_2\text{Co}^+ \text{B}_{12}\text{F}_{12}^-$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Cp_2Co^+ sowie jeweils ein Viertel von zwei kristallographisch unterschiedlichen $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^-$ Radikalanionen. Diese Fragmente, die jeweils aus vier Bor- und vier Fluoratomen bestehen, weisen kristallographisch $2/m (C_{2h})$ Symmetrie auf. Die B-B-Bindungen sind mit 1.805(6)-1.841(6) Å (für den B1–B4 Cluster) und 1.805(4)-1.832(5) Å (für den B5–B8 Cluster) wie erwartet etwas länger als in Strukturen von $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$. Auch die etwas verkürzten B-F-Bindungen mit 1.344(3)-1.362(4) Å sind in Einklang mit den theoretischen Erwartungen. Beim Cobaltocenium-Ion sind keine Veränderungen bei den Co-C-Bindungslängen bemerkbar (1.999(3)-2.017(3) Å). Ausgehend von der 1:1 Stöchiometrie der Verbindung, der Elektrochemie sowie den Kristallstrukturdaten ergibt sich die Schlussfolgerung, dass das Produkt $\text{Cp}_2\text{Co}^+ \text{B}_{12}\text{F}_{12}^-$ und nicht $\text{Cp}_2\text{Co}^{2+} \text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ ist.

Untersucht man die Kristallstruktur des $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^-$ Clusters (B1-B4) genauer, so fällt auf, dass von den 30 Bindungen des Ikosaeders zwei gegenüberliegende B-B-Bindungen signifikant länger als alle anderen sind. Für den anderen Cluster (B5-B8) sind die Unterschiede weniger deutlich und am Rande der Normalverteilung (3σ). Für $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^-$ ist aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung eine niedrigere Symmetrie als I_h zu erwarten. Dabei ist das T_h Isomer ausgehend von DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311+G(d,p)) das energieärmste, D_{2h} - $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^-$ und D_{3d} - $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^-$ sind 3.5 bzw. 3.9 kJ/mol energiereicher.

Die gemittelten Durchschnittswerte der B–B und B–F Bindungslängen gleichen sich für die gerechneten T_h , D_{2h} , and D_{3d} - $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^-$ Strukturen. Mit 1.813 Å bzw. 1.363 Å unterscheiden sich diese leicht von den Werten von I_h - $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ (1.7935 Å B–B-Abstand; 1.393 Å B–F Abstand). Zur Abschätzung, wie groß der Energiegewinn durch die Verzerrung ist, wurde eine Single-Point-Rechnung zu „pseudo- I_h - $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^-$ “ durchgeführt. Mit minimalen Abweichungen von I_h -Symmetrie (um ein Abstürzen der Rechnung zu verhindern) und den Durchschnittswerten für die B-B und B-F-Bindungslängen von $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^-$ konnte abgeschätzt werden, dass diese

Spezies 18 kJ/mol energetisch ungünstiger als das T_h -Isomer bzw. 14 kJ/mol als die D_{2h} - und D_{3d} -Isomere ist.

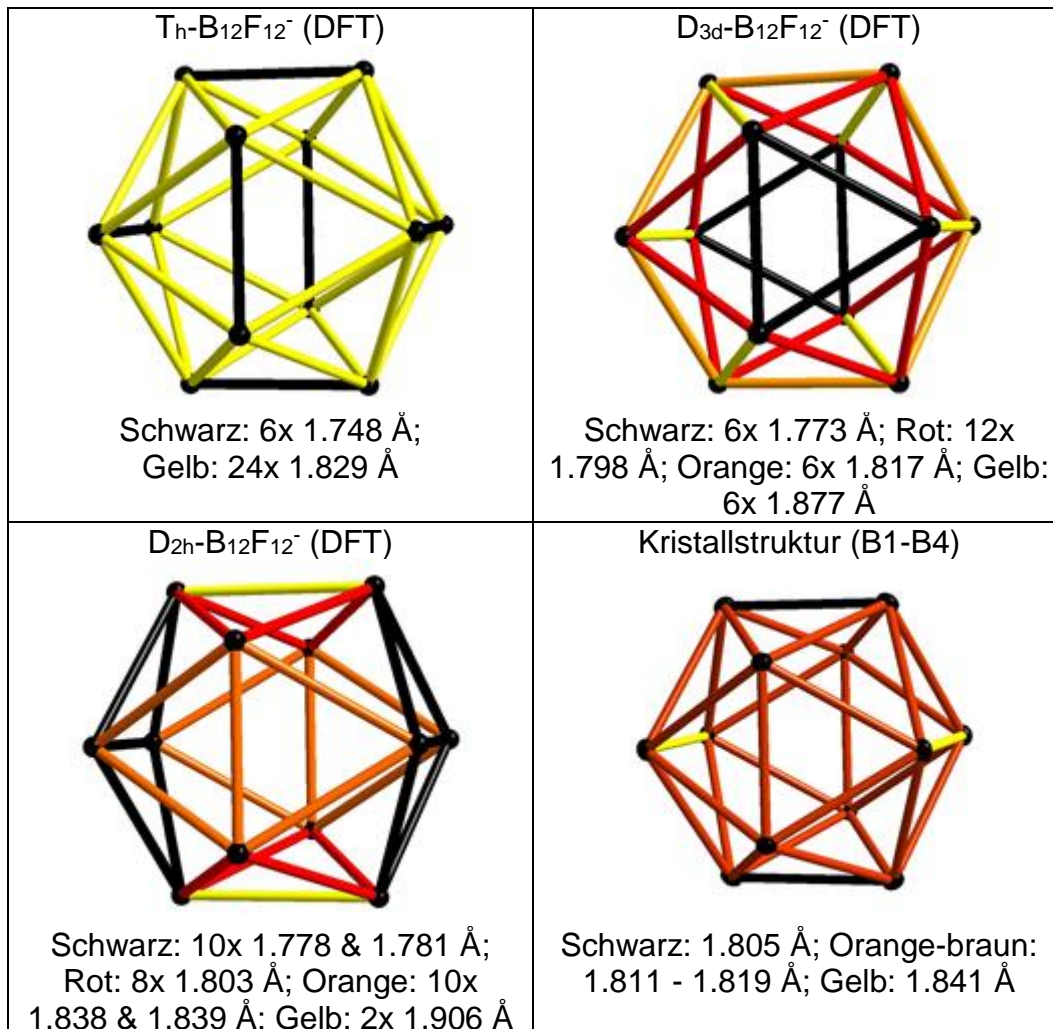


Abbildung 7: Grafische Darstellung der B-B-Bindungsängen in $B_{12}F_{12}^-$

Auch wenn die experimentell gefundenen Unterschiede in den B-B-Bindungsängen deutlich weniger ausgeprägt sind als von den DFT-Rechnungen ermittelt (möglicherweise sind die $B_{12}F_{12}^-$ Cluster partiell fehlgeordnet), so ist die Kristallstruktur dem D_{2h} -Isomer zuzuordnen, da zwei gegenüberliegende Bindungen statistisch signifikant länger sind als die restlichen Bindungen.

Berechnete Strukturen der neutralen Cluster $B_{12}F_{12}$ und $B_{12}Cl_{12}$

Da die Oxidationskraft von AsF_5 in SO_2 ausreicht, um die neutralen Cluster von $B_{12}Cl_{12}$ und $B_{12}Br_{12}$ zu bilden, erscheint aufgrund der ähnlichen Redoxpotentiale auch die Bildung von $B_{12}F_{12}$ denkbar. Allerdings konnten in keinem Versuch Hinweise auf die Existenz dieser Verbindung gefunden werden. Zwei mögliche Erklärungen sind dafür denkbar: Zum einen könnte die Oxidationskraft von AsF_5 unter den Reaktionsbedingungen nicht ausreichen (stärkere Oxidationsmittel wie Dioxygenyl-Salze führten aber zur Zerstörung des Clusters). Andererseits könnte aber auch die gebildete Neutralverbindung $B_{12}F_{12}$ instabil sein und sich zersetzen. Bisherige Rechnungen gingen immer von einer (leicht verzerrten) ikosaedrischen Grundstruktur aus.^[36, 42] Tatsächlich ist auch T_h -symmetrisches $B_{12}F_{12}$ (Singulett) 23 kJ/mol energieärmer als D_{2h} - $B_{12}F_{12}$ (Triplett) bzw. 27 kJ/mol energieärmer als D_{3d} - $B_{12}F_{12}$ (Singulett). Hier stellte sich aber die Frage, ob neutrales $B_{12}F_{12}$ evtl. eine ganz andere Struktur aufweisen könnte. So zeigen die literaturbekannten niedervalenten Borfluoride B_8F_{12} und $B_{10}F_{12}$ äußerst ungewöhnliche Strukturen.^[43] In B_8F_{12} binden insgesamt vier BF_2 -Gruppen terminal sowie zwei BF_2 -Gruppen verbrückend an die zentrale B-B-Bindung. $B_{10}F_{12}$ enthält einen zentralen verzerrten Tetraeder, der an vier BF_2 -Gruppen terminal sowie zwei BF_2 -Gruppen verbrückend gebunden ist. Offensichtlich enthalten diese Verbindungen statt BF-BF-Fragmenten eher B- BF_2 -Fragmente.

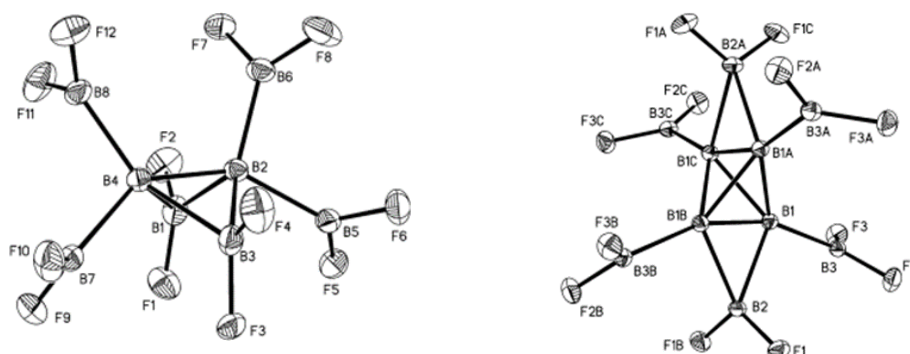


Abbildung 8: Strukturen von B_8F_{12} und $B_{10}F_{12}$ ^[43]

Überträgt man diese Beobachtung auf mögliche Strukturen von $B_{12}F_{12}$, so lässt sich durch 1,2-Fluorumlagerung eine Reihe von Isomeren ableiten, deren Energien sich mit DFT-Rechnungen abschätzen lassen. Sowohl $B_{11}F_{10}-BF_2$ als auch $B_{10}F_8(BF_2)_2$ sind jeweils ungefähr 19 kJ/mol stabiler als $T_h-B_{12}F_{12}$. Durch Umlagerung von sechs Fluoratomen gebildetes $B_6(BF_2)_6$ mit sechs terminalen BF_2 -Gruppen ist sogar 134 kJ/mol stabiler als $T_h-B_{12}F_{12}$.

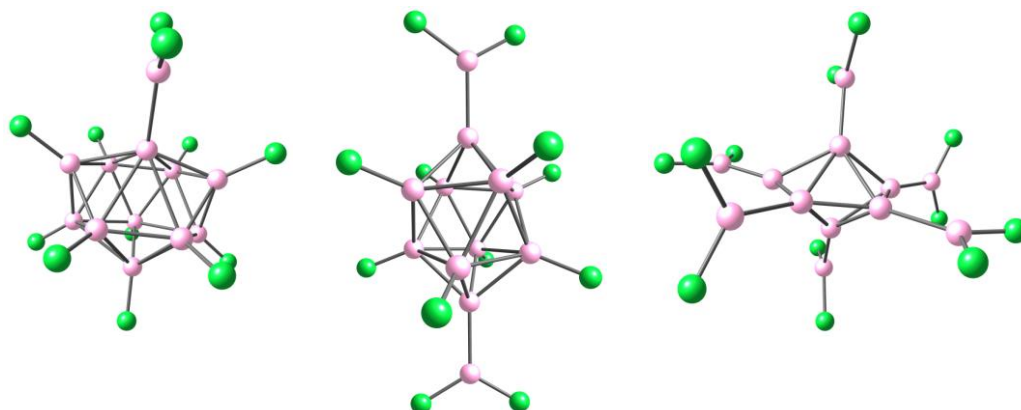


Abbildung 9: Strukturisomere von $B_{12}F_{12}$: $B_{11}F_{10}-BF_2$, $B_{10}F_8(BF_2)_2$, $B_6(BF_2)_6$

C_s -symmetrisches $B_6(BF_2)_6$ hat die Struktur eines stark verzerrten Oktaeders (ohne Zentralatom). Während die externen B-B-Bindungen mit Abständen von 1.68-1.69 Å relativ einheitlich sind, sind die Unterschiede für die clusterinternen Bindungen deutlicher erkennbar. Neben einer kurzen (1.59 Å) und einer sehr langen Bindung (1.89 Å) liegen die restlichen B-B-Bindungslängen in einem Bereich zwischen 1.69 und 1.76 Å. Die B-F-Bindungen haben eine Länge von 1.32-1.33 Å. Im Vergleich dazu haben in $T_h-B_{12}F_{12}$ 24 B-B-Bindungen eine Länge von 1.88 Å und sechs B-B-Bindungen von 1.71 Å. Die B-F-Bindungen haben mit 1.34 Å eine vergleichbare Länge.

Im Fall von niedervalenten Borchloriden sind u. a. die Strukturen von B_4Cl_4 ^[44] und B_9Cl_9 ^[39] bekannt. Im Gegensatz zu den Borfluoriden bestehen diese nur aus BCl-BCl und nicht B-BCl₂-Fragmenten.

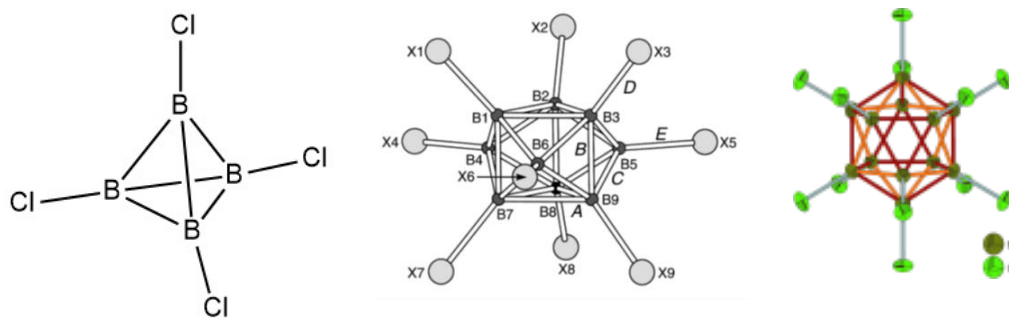


Abbildung 10: Isolierte Bor-Chlor-Cluster B_4Cl_4 ,^[44] B_9Cl_9 ,^[39] $B_{12}Cl_{12}$ ^[34]

Mittels DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass die Isomere, die durch Umlagerung von ein/zwei/sechs Chloratomen entstehen, deutlich energiereicher sind als T_h - $B_{12}Cl_{12}$. Dieser Trend steigt von $B_{11}Cl_{10}BCl_2$ (72 kJ/mol) zu $B_{10}Cl_8(BCl_2)_2$ (132 kJ/mol) und schlussendlich $B_6(BCl_2)_6$ (330 kJ/mol) an.

Auf die Frage, wie man die Unterschiede zwischen den bevorzugten Isomeren von $B_{12}Cl_{12}$ und $B_6(BF_2)_6$ erklären kann, kann nur eine spekulative Antwort gegeben werden. Generell scheint Fluor deutlich effektivere π -Rückbindungen zu Bor ausbilden zu können als Chlor. Geht man von einer sp -Hybridisierung der Boratome in ikosaedrischem $B_{12}X_{12}$ aus, so sind die beiden sp -Hybridorbitale im 180° -Winkel in Richtung des Clusterzentrums sowie zum Substituenten X ausgerichtet. Die beiden senkrecht dazu stehenden p -Orbitale bilden durch Überlappung mit den benachbarten Boratomen (Mehrzentrenbindungen) den Cluster aus.^[45] Diese Überlegung lässt sich analog für den B_6 -Cluster in $B_6(BX_2)_6$ übertragen. Die BX_2 -Substituenten sind hier sp^2 -hybridisiert. Das dadurch vorhandene leere p -Orbital senkrecht zur $B-BX_2$ -Ebene kann durch Ausbildung einer π -Bindung mit X (+M-Effekt) stabilisiert werden. Aufgrund der besseren Orbitalüberlappung und der daraus resultierenden stärkeren Rückbindung zwischen Fluor und Bor wird die Bildung von BF_2 -Substituenten gegenüber BCl_2 -Substituenten bevorzugt.

Natürlich können solche Spekulationen nicht erklären, warum kein $B_{12}F_{12}$ isoliert werden konnte. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass eine

ikosaedrische Struktur von neutralem $B_{12}F_{12}$ nicht das globale Minimum darstellt, sondern Cluster mit B-BF₂-Gruppen energetisch bevorzugt sind. Allerdings ist fraglich, ob Moleküle wie $B_6(BF_2)_6$ kinetisch ausreichend stabil sind, um extremen Oxidations-/Fluorierungsmitteln in HF widerstehen können, ohne sich dabei unter Bildung von BF_3/BF_4^- zu zersetzen.

2.2 Metallocene in extremen Oxidationsstufen

Einleitung Metallocene

1951 entdeckten Kealy und Pauson zufällig Ferrocen, als sie versuchten, Cyclopentadienylmagnesiumbromid C_5H_5MgBr mit $FeCl_3$ zu Fulvalen ($C_{10}H_8$) zu oxidieren.^[46-47] Kurze Zeit später synthetisierte Miller Ferrocen aus Cyclopentadien und Eisen bei $300^\circ C$ in Gegenwart von Kalium-, Aluminium- bzw. Molybdänoxid.^[48]

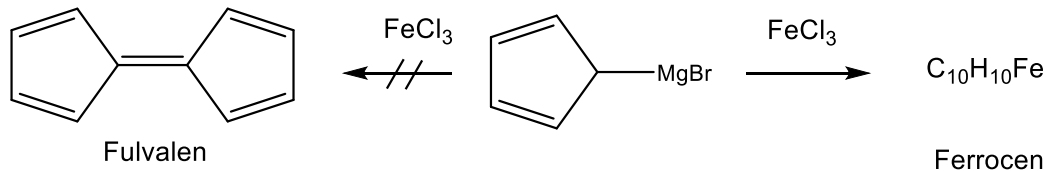


Abbildung 11: Synthese von Ferrocen

Der erhaltene Feststoff mit der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}Fe$ erwies sich als thermisch und chemisch überaus stabil, war im Vakuum sublimierbar und in organischen Lösungsmitteln löslich, jedoch unlöslich und unreaktiv gegenüber Wasser. Als Struktur schlugen sie vor, dass das zentrale Eisenatom an zwei Kohlenstoffatome über Fe-C- σ -Bindungen gebunden sei, wobei die hohe Stabilität über Mesomerieformeln mit teilweise ionischem Charakter erklärt wurde. Wilkinson und Fischer hingegen vermuteten, dass die hohe Stabilität der Verbindung nicht mit dem Vorhandensein von eher labilen Fe-C- σ -Bindungen erklärbar sei. Ausgehend von IR-Spektren, dem Diamagnetismus der Verbindung und der Abwesenheit eines Dipolmoments schlossen sie, dass das Eisenatom von zwei parallelen Cp-Ringen koordiniert sein musste (Sandwichkomplex, π -Bindung).^[49] Einige Monate später veröffentlichte Fischer die Kristallstruktur des Ferrocens, die diese Vermutung endgültig bestätigte.^[50] 1973 erhielten Fischer und Wilkinson für ihre Arbeiten im Bereich der Organometallchemie den Nobelpreis für Chemie.

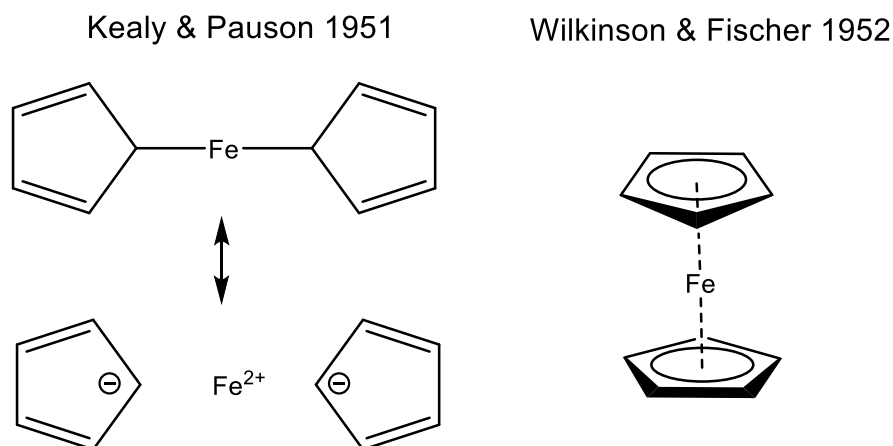
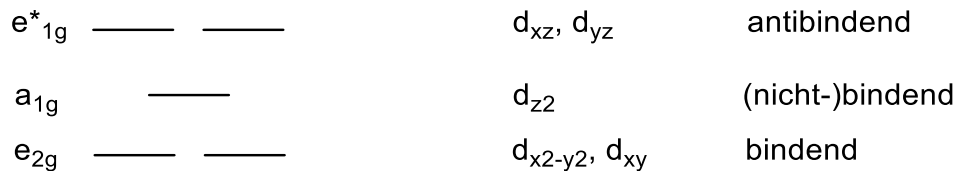


Abbildung 12: historische Strukturvorschläge für Ferrocen

Basierend auf diesen Arbeiten, entwickelte sich ein äußerst reichhaltiges Forschungsgebiet, da im Prinzip alle Metalle Verbindungen mit dem Cyclopentadienyl-Liganden $C_5H_5^-$ (Cp^-) oder dem Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden $C_5(CH_3)_5^-$ (Cp^{*-}) eingehen. Auch wenn sich die Metallocene je nach Element in ihrer Stabilität unterscheiden, so sind im Fall der instabileren Metallocene oft Derivate (mit zusätzlichen Liganden) oder strukturell verwandte Verbindungen (z.B. Halbsandwich-Komplexe) bekannt. Zahlreiche Metallocen-Derivate haben Anwendungen in unterschiedlichsten chemischen Bereichen gefunden,^[51] z.B. in der medizinischen Chemie als Krebs-Medikamente,^[52] in Form von chiralen Liganden mit Ferrocen-Grundgerüst in der asymmetrischen Katalyse^[53], Ferrocen-haltigen Polymeren^[54] sowie Ziegler-Natta-Katalysatoren in der Olefin-Polymerisation.^[55] Von besonderer Bedeutung sind die Metallocene der ersten Übergangsmetallreihe. Ihre Darstellung, Strukturen und chemischen Eigenschaften finden sich oft in den Lehrbüchern der Organometallchemie. Die Metallocene Cp_2M bzw. Cp^*_2M ($M=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) weisen parallele Cp-Ringe auf, wobei die M-C-Bindungslängen Rückschlüsse auf die d-Elektronenzahl des Metallocens zulassen. Cp_2Ti und Cp^*_2Ti hingegen stellen Sonderfälle dar, da sie aufgrund ihrer Elektronenarmut durch intramolekulare C-H-Aktivierung Ti-H-Bindungen ausbilden. Betrachtet man die energetische Reihenfolge der d-Orbitale (Grenzorbitale) der Metallocene mit parallelen Cp-Ringen, so existieren bei D_{5d} Symmetrie drei verschiedene Energieniveaus.

Abbildung 13: energetische Reihenfolge der d-Orbitale in D_{5d} -Metallocenen

Während im 15-Elektronenkomplex Cp_2V drei ungepaarte Elektronen in den d-Orbitalen vorliegen, werden in der Reihe Cp_2Cr , Cp_2Mn und Cp_2Fe sukzessive die weiteren d-Elektronen eingefüllt, so dass im Fall des Ferrocens alle bindenden Orbitale mit insgesamt 6 Elektronen gefüllt sind. Aus diesem Grund weist Ferrocen als 18-Elektronenkomplex eine besonders hohe Stabilität auf, die M-C-Bindungslängen nehmen daher von Cp_2V zu Cp_2Fe ab, die M-C-Bindungen werden also stärker. Im Gegensatz werden die M-C-Bindungslängen für Cp_2Co und Cp_2Ni wieder länger, da die zusätzlichen Elektronen nun in antibindende Orbitale eingefüllt werden. Hierdurch erklärt sich auch die stark reduzierende Wirkung beider Verbindungen.

Metallocen	Valenzelektronen	M-C-Bindungslänge in Å
Cp_2V	15	2.27 ^[56]
Cp_2Cr	16	2.15 ^[57]
Cp^*_2Mn (low-spin)	17	2.11 ^[58]
Cp_2Fe	18	2.03 ^[59]
Cp_2Co	19	2.10 ^[60]
Cp_2Ni	20	2.19 ^[61]

Tabelle 3: M-C-Bindungslängen in Metallocenen

Betrachtet man die Chemie der Metallocene (ohne zusätzliche Liganden am Metall), so stellt man fest, dass sich im Allgemeinen die Oxidationsstufen auf +2 [Cp_2M] und +3 [Cp_2M]⁺ beschränken. Die Oxidation zu den Monokationen erfolgt im Allgemeinen sehr leicht (bis auf Ferrocen), was sich auch in der hohen Luftempfindlichkeit der Verbindungen widerspiegelt.

Metallocen	Oxidationspotential $E(\text{Cp}_2\text{M}/\text{Cp}_2\text{M}^+)$ in CH_3CN , vs. SCE in V	Metallocen	Oxidationspotential $E(\text{Cp}^*_2\text{M}/\text{Cp}^*_2\text{M}^+)$ in CH_3CN , vs. SCE in V
Cp_2Cr	-0.67 ^[62]	Cp^*_2Cr ^[63]	-1.04
Cp_2Mn	Nicht bekannt	Cp^*_2Mn ^[64]	-0.56
Cp_2Fe	+0.31 ^[65]	Cp^*_2Fe ^[63]	-0.12
Cp_2Co	-0.94 ^[66]	Cp^*_2Co ^[63]	-1.47
Cp_2Ni	-0.09 ^[67]	Cp^*_2Ni ^[63]	-0.65

Tabelle 4: Redoxpotentiale einiger Metallocene

Durch Permethylierung sinken die Oxidationspotentiale der Metallocene in Lösung um ungefähr 0.5 V.^[68] Diese Tatsache spiegelt sich auch in den Ionisierungsenergien in der Gasphase wider, die für die permethylierten Metallocene ungefähr 0.8-1 eV niedriger sind als für die unsubstituierten Metallocene.^[68] Außerdem wird dem Cp^* -Liganden im Allgemeinen eine bessere Löslichkeit, höhere Kristallisationsneigung sowie eine effektivere Stabilisierung von Kationen/hohen Oxidationsstufen zugeschrieben, da sich positive Partialladungen leicht über die fünf Methylgruppen delokalisieren lassen, bzw. Cp^* ein stärkerer Donorligand als unsubstituiertes Cp^- ist.

Im Gegensatz zur allgemein bekannten Oxidation von Metallocenen zu Monokationen ist die Oxidation zu Dikationen deutlich weniger gut untersucht. Das einzige Metallocen-Dikation ohne zusätzliche Liganden, das strukturell charakterisiert wurde, ist $\text{Cp}^*_2\text{Pt}^{2+}$. Dieses ist aber präparativ nur schwer über mehrstufige Reaktionen zugänglich.^[69] Von besonderem Interesse waren daher elektrochemische Arbeiten von Bard *et al.*, die zeigen konnten, dass Cp_2Fe bzw. Cp^*_2Fe , Cp_2Co sowie Cp_2Ni , unter Verwendung von SO_2 als Lösungsmittel, zu Dikationen oxidiert werden können.^[38, 70]

Da viele Metallocene bzw. ihre Derivate empfindlich gegenüber Sauerstoff (Oxidation) oder Wasser (Hydrolyse) sind, ist deren Chemie in anorganischen Lösungsmitteln, wie SO_2 oder wasserfreier HF, sowie gegenüber starken Oxidationsmitteln, wie SbF_5 oder AsF_5 , kaum untersucht. Zu den wenigen Ausnahmen gehören einige frühe Publikationen von Klapötke um 1990, in denen einige Metallocenderivate

aus den Gruppen 4-6 in hohen bzw. ihren maximalen Oxidationsstufen dargestellt und auch teilweise mittels Kristallstrukturen charakterisiert werden konnten. So gelang die Synthese von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$,^[71] $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$,^[72] $\text{Cp}_2\text{V}(\text{SbF}_6)_2$,^[72] $[\text{Cp}_2\text{VCl}_2]^+ \text{AsF}_6^-$,^[73] $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+ \text{SbF}_6^-$,^[74] $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CH}_3)_2]^+ \text{AsF}_6^-$,^[75] $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{CH}_3)_2]^{2+} (\text{AsF}_6)^-_2$,^[75] $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^+ \text{BF}_4^-$ ^[76] sowie $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{2+} (\text{AsF}_6)^-_2$ ^[77] und $[\text{Cp}_2\text{WCl}_2]^{2+} (\text{AsF}_6)^-_2$.^[77] SbF_5 und AsF_5 reagieren dabei entweder als Lewis-Säuren (Halogenid-Akzeptor) oder als Oxidationsmittel.

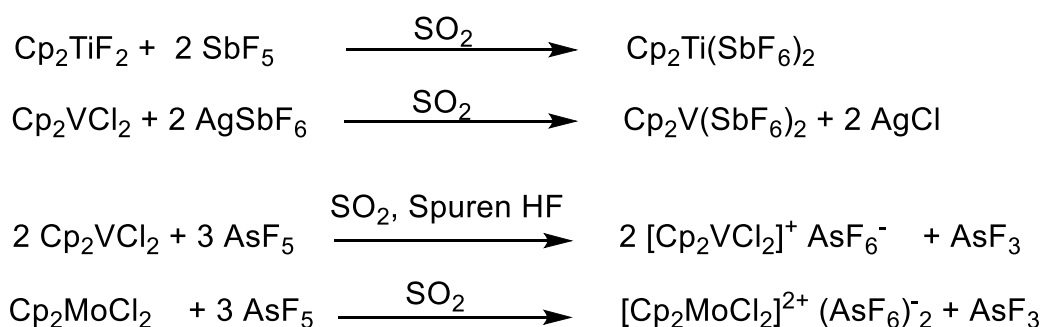


Abbildung 14: Einige Reaktionen von Organometallverbindungen in SO_2

Betrachtet man die 1990 von Klapötke publizierte Kristallstrukturen von $\text{Cp}_2\text{Ti}^{2+} (\text{SbF}_6)^-_2$ und $\text{Cp}_2\text{V}^{2+} (\text{SbF}_6)^-_2$ im Hinblick darauf, ob hier tatsächlich Metallocen-Dikationen vorliegen, so sind die Metall-Fluor-Abstände mit 1.99(1) Å bzw. 2.04(1) Å^[72] auffällig kurz und nur wenig länger als in vergleichbaren Metallfluoriden wie Cp_2TiF_2 (Ti-F-Bindungslänge: 1.853(4)-1.859(4) Å).^[78] Zusätzlich ist das an das Metallocen koordinierende Fluoratom schwächer an das Antimonatom gebunden (F-Sb-Abstand 1.94(1) vs. 1.81(1)-1.83(1) Å für die Titanverbindung bzw. 1.89(1) vs. 1.78(2)-1.82(1) Å für $\text{Cp}_2\text{V}^{2+} (\text{SbF}_6)^-_2$, so dass diese Verbindungen als Addukte $\text{Cp}_2\text{MF}_2 \cdot 2 \text{SbF}_5$ und nicht als „nackte“ Metallocen-Dikationen gesehen werden müssen.

Hieraus ergab sich also die Fragestellung für diese Arbeit, ob es möglich ist, die Dikationen der Metallocene der mittleren Übergangsmetalle durch die Anwendung starker Oxidationsmittel präparativ darzustellen und strukturell zu charakterisieren.

Oxidation von Decamethylferrocen

Die reversible Oxidation von Ferrocen Cp_2Fe zu Ferrocenium Cp_2Fe^+ ermöglicht die Verwendung von Ferrocen als Referenzsubstanz in der Cyclovoltammetrie in nicht-wässrigen Lösungsmitteln. Alternativ kann auch das leichter oxidierbare Decamethylferrocen verwendet werden, dessen Redoxpotential noch weniger lösungsmittelabhängig als das von Ferrocen ist.^[79] Die Tatsache, dass Decamethylferrocen in AlCl_3 -Salzschmelzen reversibel bis zum Dikation oxidiert werden kann, ist bereits seit 1980 bekannt.^[80] Sowohl in dieser Arbeit von Job et al. als auch einige Jahre später von Bard et al.^[70] konnte allerdings gezeigt werden, dass die elektrochemische Oxidation des unsubstituierten Ferrocenium-Salzes irreversibel ist. Letztere führten auch die elektrochemische Oxidation von Decamethylferrocen zum Dikation in SO_2 als Lösungsmittel durch, konnten aber das Produkt nicht vom Elektrolyten trennen. Trotzdem konnte anhand von magnetischen Suszeptibilitätsmessungen ermittelt werden, dass $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ zwei ungepaarte Elektronen enthält. Über die Stabilität des Dikations wurde berichtet, dass sich die Lösung für mindestens vier Stunden bei -30°C hält, bei -10°C aber langsam Zersetzung zu Cp^*_2Fe^+ eintritt.

Über präparative Versuche zur Erzeugung von Ferrocen-Dikationen mit starken chemischen Oxidationsmitteln ist fast nichts bekannt. Im Falle der Oxidation von unsubstituiertem Ferrocen mit den Metallhexafluoriden WF_6 , MoF_6 , oder UF_6 konnte nur die Bildung von Cp_2Fe^+ beobachtet werden.^[81]

Ruiz und Astruc berichteten 1998 über die Darstellung von Ferrocen-Derivaten der allgemeinen Zusammensetzung $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{C}_6\text{R}_6)]^{2+}$ ($\text{R}=\text{H}$, Me), die als Dikationen isoliert werden konnten. Diese sehr reaktiven Eisen(III)-Komplexe sind mit 17 Valenzelektronen isoelektronisch zu Cp_2Fe^+ und konnten in SO_2 durch Oxidationsmittel wie SbCl_5 oder SbF_5 dargestellt, allerdings nicht mittels Kristallstrukturen charakterisiert werden.^[82]

Das einzige strukturell charakterisierte Ferrocen-Derivat mit Eisen in der Oxidationsstufe +4 ist ein elektrochemisch synthetisierter Ferrocenophan-

Komplex, der durch die Koordination von Acetonitril stabilisiert wird (18-Elektronenkomplex, diamagnetisch).^[83] Dieser zusätzliche Ligand verursacht auch das starke Abknicken der substituierten Cp-Ringe (Winkel: 34.5°).

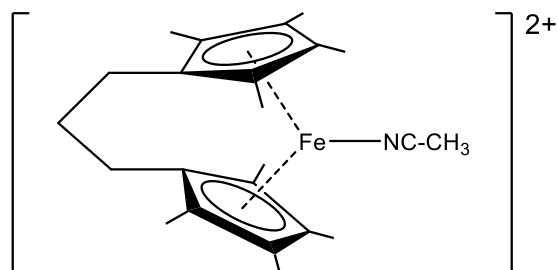


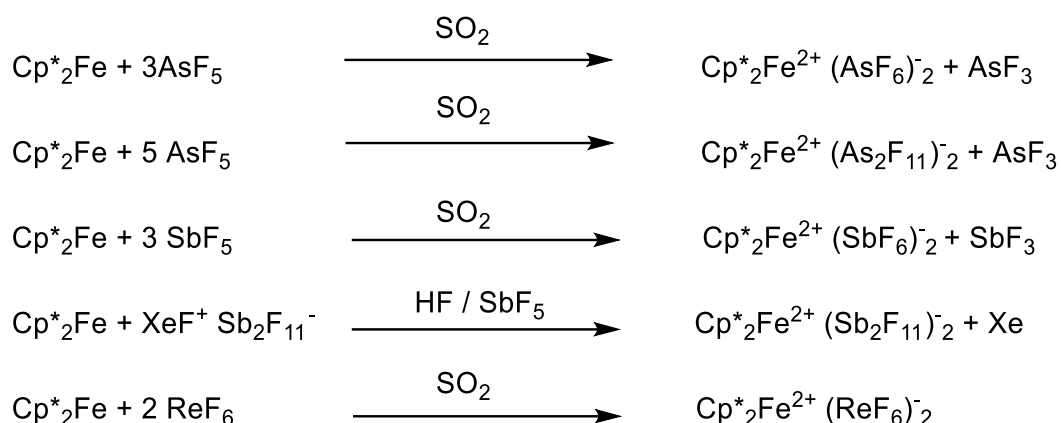
Abbildung 15: Struktur eines Ferrocenophan-Acetonitril-Komplexes

Eigene Versuche

Die Oxidation von Decamethylferrocen Cp^*_2Fe zum Dikation $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ gelingt mit SbF_5 , AsF_5 oder ReF_6 in SO_2 oder mit $\text{XeF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ in HF/SbF_5 . Die Reaktion verläuft schrittweise innerhalb weniger Minuten von Cp^*_2Fe (orange, 18-Elektronenkomplex) zu Cp^*_2Fe^+ (grün, 17-Elektronenkomplex) und schlussendlich zu $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ (braun, 16-Elektronenkomplex). Die erhaltenen Salze sind bei Raumtemperatur stabil, sofern sie unter Argon gelagert werden. Luftfeuchtigkeit sowie organische Lösungsmittel (z.B. Acetonitril) führen umgehend zur Zersetzung, während die Verbindungen in SO_2 oder wasserfreier HF hingegen stabil sind. Bis auf das $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ Salz, das aus $\text{SO}_2/\text{SO}_2\text{ClF}$ auskristallisiert werden konnte, konnten Einkristalle der anderen vier Verbindungen aus wasserfreier HF erhalten werden.



Abbildung 16: Typische Probe von $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$

Abbildung 17: Reaktionen zur Darstellung von $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$

Vergleicht man die Kristallstrukturen der $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ Salze mit verschiedenen Anionen, so wird deutlich, dass sich die Strukturen der Dikationen je nach Gegenion unterscheiden. Während im $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ Salz beide Cp^* -Ringe parallel sind und die Methylgruppen gestaffelt zueinander stehen, weisen die anderen $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ Salze eine leicht abgeknickte und ekliptische Metallocen-Struktur auf. Der Abknickwinkel zwischen den beiden Cp^* -Ringen wächst dabei von $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ (4.17°), AsF_6^- (14.63°), ReF_6^- (16.17°) zu SbF_6^- (16.56°). Die parallele Struktur des $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ Salzes kann mit der speziellen kristallographischen Lage (Inversionszentrum) des Eisenatoms erklärt werden. Im Gegensatz zu den MF_6^- Salzen sind die Cp^* Ringe im $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ Salz ebenfalls fast parallel.

	$\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$	$\text{As}_2\text{F}_{11}^-$	SbF_6^-	AsF_6^-	ReF_6^-
Neigungswinkel zwischen Cp^* Ringen	0°	4.17°	16.56°	14.33°	16.17°
Cp^* Mittelpunkt—Fe— Cp^* Mittelpunkt Winkel	180°	174.54°	164.10°	165.41°	163.74°

Tabelle 5: Wichtige Parameter aus den $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ Kristallstrukturen

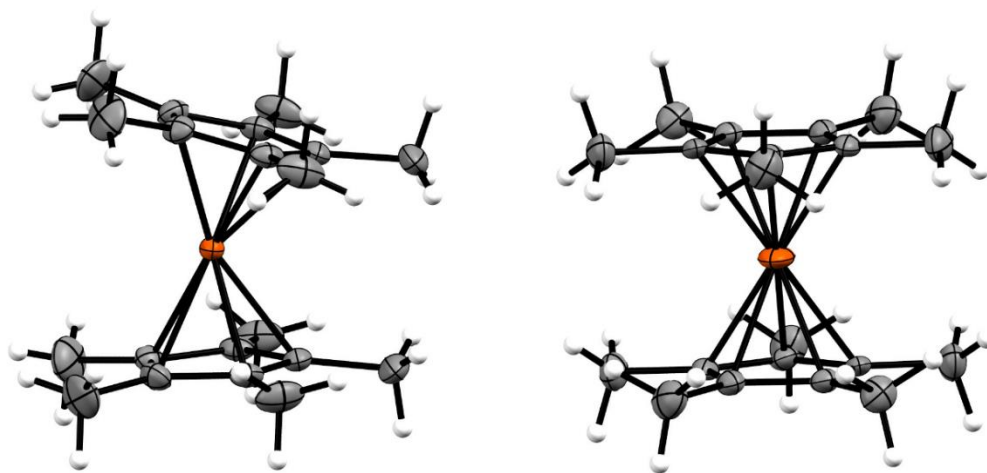


Abbildung 18: Darstellung von $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ aus den Kristallstrukturen von $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}(\text{SbF}_6)_2 \cdot 2 \text{HF}$ (links) und $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}(\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2$ (rechts); Gegenionen und HF sind aus Übersichtsgründen nicht dargestellt

Auffällig bei allen Strukturen sind die zahlreichen intermolekularen H-F-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Methylprotonen und den Fluoratomen der Anionen ($> 2.4 \text{ \AA}$). Der nächste Kontakt eines Fluoratoms zum Eisenatom beträgt $> 3.5 \text{ \AA}$ in den MF_6^- Salzen und $> 4.6 \text{ \AA}$ für die $\text{M}_2\text{F}_{11}^-$ Salze. Mittels einer Hirshfeld-Analyse^[84] der elektrostatischen Oberfläche in den Kristallstrukturen lässt sich zeigen, dass keine signifikante Bindung zwischen dem Fluoratom und dem Eisenatom im SbF_6^- Salz besteht.^[85-87] Durch die geringere Basizität von $\text{M}_2\text{F}_{11}^-$ im Vergleich zu MF_6^- ($\text{M}=\text{As}, \text{Sb}$)^[88] ist die Wechselwirkung der Anionen mit den Dikationen schwächer, wodurch der Einfluss der Anionen auf die Struktur von $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ sinkt.

In allen Kristallstrukturen liegen die Fe-C-Bindungslängen im Bereich von $2.12\text{-}2.15 \text{ \AA}$ und sind damit signifikant länger als z.B. in $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^+ \text{PF}_6^-$ ($2.085(3)\text{-}2.128(2) \text{ \AA}$) oder Cp^*_2Fe ($2.045(3)\text{-}2.053(2) \text{ \AA}$).^[89-90] Die Zunahme bei den Fe-C-Bindungslängen in der Reihe von Cp^*_2Fe zu $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ lassen sich durch die abnehmende Anzahl an schwach bindenden d-Elektronen im Eisenatom erklären. Dieser Trend spiegelt sich auch in den DFT-Rechnungen (Gaussian09, M06L/def2-TZVPP) wider. Auch hier sind die Fe-C-Bindungslängen am größten im Dikation ($2.076\text{-}2.178 \text{ \AA}$) und damit signifikant länger als im Monokation ($2.057\text{-}2.058 \text{ \AA}$) oder Neutralteil ($2.029\text{-}2.030 \text{ \AA}$). Im Gegensatz zu den streng parallelen Metallocen-

strukturen von Cp^*_2Fe und Cp^*_2Fe^+ ist die strukturelle Flexibilität von $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ überraschend.

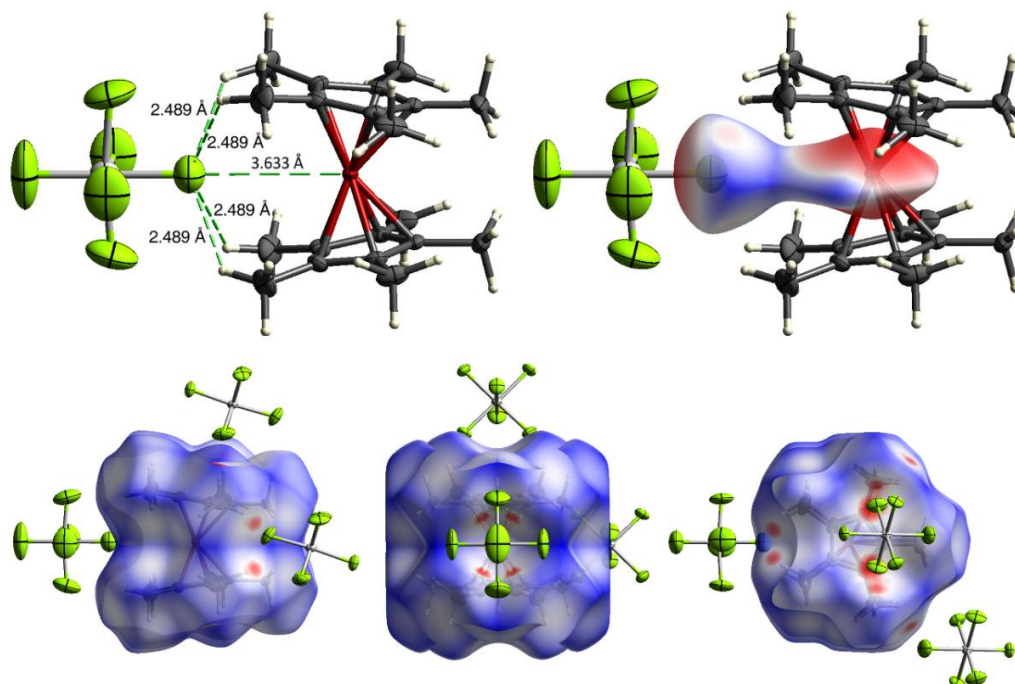


Abbildung 19: Hirshfeld-Analyse der Kristallstruktur von $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+} (\text{SbF}_6)_2 \cdot 2 \text{HF}$; geringe elektrostatische Wechselwirkung: blau; starke Wechselwirkung: rot

Struktur	$\text{Cp}^*\text{-M-Cp}^*$ Winkel in $^\circ$	Cp^* Neigungswinkel in $^\circ$	$\text{Cp}^*\text{Mittelpunkt-Fe-Abstand}$ in Å	M-C- Abstand in Å	Konformation	Relative Energie in kJ/mol
I	162.00	16.77	1.754	2.129; 2.133; 2.156	ekliptisch	+12.9
II	170.58	11.58	1.749	2.120; 2.123; 2.148	ekliptisch	+4.3
III	170.29	3.11	1.750	2.076; 2.117; 2.178	ekliptisch	+1.8
IV	180	0	1.745	2.096; 2.117; 2.159	gestaffelt	0

Tabelle 6: Vergleich gerechneter Strukturen von $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$

DFT-Rechnungen zeigen, dass die Energieunterschiede zwischen einer parallelen Struktur und einer leicht abgelenkten Struktur nur wenige kJ/mol betragen. So ist z. B. $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ in ekliptischer Konformation (und einem Winkel von 3.11° zwischen den Cp^* -Ebenen) 1.8 kJ/mol energiereicher als $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ in gestaffelter Konformation mit parallelen Cp^* -Ringen. Solche geringen Energieunterschiede können leicht durch Packungseffekte im Festkörper überwunden werden. So ähnelt Struktur I der experimentell gefundenen Struktur des $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ Dikations im SbF_6^- Salz.

Abgelenkte Metallocen-Strukturen

Durch Koordination zusätzlicher Liganden an das Zentralatom des Metallocen kommt es im Allgemeinen zum Abknicken der Cp-Ringe, d.h. die Cp-Ringe sind nicht mehr parallel. Ein solches Abknicken ohne solche Liganden ist eher selten, aber dennoch möglich.^[91] Besonders gut untersucht ist dieses Phänomen bei Hauptgruppenmetallocenen^[92] der Gruppen 2 und 14. Bei den schweren Erdalkalimetallocenen wird sowohl im Festkörper als auch in der Gasphase eine abgewinkelte Struktur beobachtet. Die Metallocene der Gruppe 14 verfügen über ein freies Elektronenpaar. Ist dieses stereochemisch aktiv, kommt es zum Abknicken des Metallocens. Die energetischen Unterschiede zu einer Struktur mit parallelen Cp-Ringen sind jedoch nur gering. Für Cp^*_2Si werden im Kristall sogar eine parallele sowie eine abgelenkte Metallocenstruktur beobachtet.^[93]

Auch für Seltenerdmetallocene wie Cp^*_2Sm ^[94] oder Cp_2Ln^+ ^[95] wurde die schiefe Metallocenstruktur nachgewiesen bzw. theoretisch vorhergesagt. Das Abknicken von Metallocenen kann auch durch sterischen Zwang ausgelöst werden, z.B. in Metallocenophanen, in denen beide Cp-Ringe über eine kurze Alkylkette miteinander verbunden sind.^[96] Eine weitere Triebkraft zum Abknicken der Cp-Ringe ist die Ausbildung von agostischen Wechselwirkungen von Methylprotonen am Cp-Ring mit dem Metallatom, z.B. in Cp^*_2Ti^+ .^[97]

Das Abknicken der $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ Ionen lässt sich mit dem „polarizable ion model (PIM)“ erklären^[46]: In den SbF_6^- Salzen wird ein Dipolmoment in das Dikation durch die Wechselwirkung mit dem Anion induziert, wodurch es zu einer stärkeren elektrostatischen Wechselwirkung kommt, die evtl. durch die Wasserstoffbrücken noch verstärkt wird und dadurch zur Strukturveränderung führt. Durch die geringere Basizität von $\text{M}_2\text{F}_{11}^-$ im Vergleich zu MF_6^- ist diese Wechselwirkung dementsprechend geringer, weswegen die Cp^* -Ringe (fast) parallel sind.

Elektronische Struktur von $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$

Die elektronische Struktur des $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ Dikations wurde im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Karsten Meyer (Erlangen) untersucht. Dazu wurde Decamethylferrocen ausgehend von ^{57}Fe angereichertem FeCl_2 (Gehalt an ^{57}Fe ungefähr 35-38 %) und Cp^*Li synthetisiert. Das erhaltene Cp^*_2Fe wurde anschließend zu den SbF_6^- bzw. $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ Verbindungen umgesetzt. Die durch Umkristallisation gereinigten und im Hochvakuum getrockneten Proben wurden danach in Rohren abgeschmolzen und per Post für SQUID-Magnetmessungen und die Aufnahme von Mößbauer-Spektren nach Erlangen verschickt.

Bei 250 K weisen die Proben von $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+} (\text{SbF}_6^-)_2$ bzw. $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+} (\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-)_2$ ein effektives magnetisches Moment μ_{eff} von 3.04 bzw. 3.38 μ_{B} auf. Diese Werte sind dabei im Bereich von 50-250 K kaum temperaturabhängig. Bedingt durch die Nullfeldaufspaltung sinkt das magnetische Moment unter 50 K auf Werte von 2.33 bzw. 2.68 μ_{B} bei 2 K. Obwohl das magnetische Moment bei Raumtemperatur höher als der berechnete spin-only-Wert von 2.83 μ_{B} liegt, kann den $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ Dikationen in beiden Salzen ein $S = 1$ Grundzustand der Fe(IV)-Verbindung zugeordnet werden, der bereits von Bard an elektrochemisch oxidierten Proben gefunden wurde.^[70] Für isoelektronisches Cp_2Cr beträgt μ_{eff} $3.20 \pm 0.16 \mu_{\text{B}}$ ^[98], so dass Cp_2Cr ^[99] ebenso wie $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ einen ${}^3\text{E}_{2g}$, $(e_{2g})^3(a_{1g})^1$ Grundzustand aufweist. Die Abweichungen des magnetischen Moments

vom spin-only-Wert sind möglicherweise auf Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen.

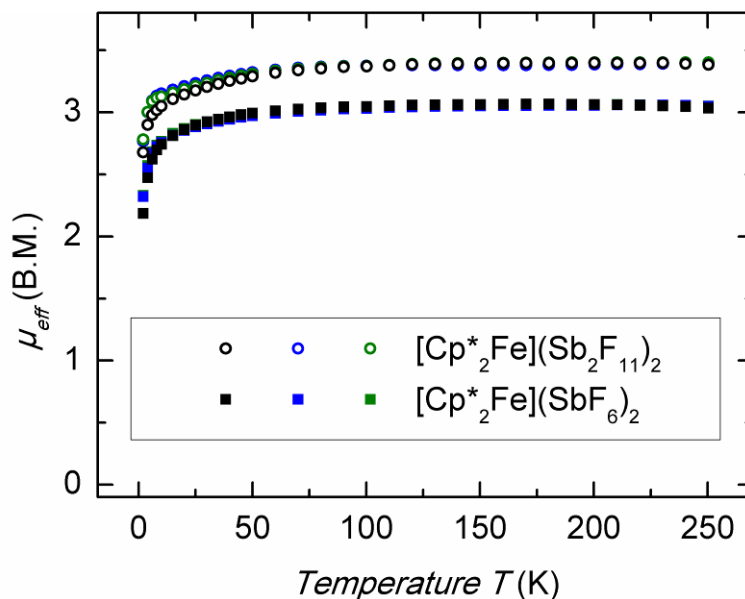


Abbildung 20: SQUID-Messungen (1 T, 2–250 K) von $\text{Cp}_2^*\text{Fe}^{2+}(\text{SbF}_6)^{-2}$ und $\text{Cp}_2^*\text{Fe}^{2+}(\text{Sb}_2\text{F}_{11})^{-2}$.

Mößbauerspektroskopie

Die Mößbauerspektren von mit ^{57}Fe angereichertem $\text{Cp}_2^*\text{Fe}^{2+}(\text{SbF}_6)^{-2}$ und $\text{Cp}_2^*\text{Fe}^{2+}(\text{Sb}_2\text{F}_{11})^{-2}$ zeigen beide bei 77 K asymmetrische Dubletts bei einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0.59(2)$ mm/s und einer Quadrupol-aufspaltung von $\Delta E_Q = 1.89(1)$ mm/s (SbF_6^-) bzw. $\Delta E_Q = 2.00(1)$ mm/s ($\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$). Für $\text{Cp}_2^*\text{Fe}^{2+}(\text{Sb}_2\text{F}_{11})^{-2}$ sind leichte Unterschiede in Abhängigkeit von der Messtemperatur erkennbar. Während das Dublett bei 5 K nahezu symmetrisch ist, wird das Signal bei Raumtemperatur hinsichtlich Linienbreite und Intensität asymmetrisch.

Überraschenderweise ist die Isomerieverschiebung von $\text{Cp}_2^*\text{Fe}^{2+}$ etwas höher als für Cp_2^*Fe und Cp_2^*Fe^+ , die typischerweise im Bereich von 0.48–0.50 mm/s bei tiefen Temperaturen liegen^[100-102]. Die höhere Isomerieverschiebung basiert vermutlich auf den längeren Fe–Cp* Abständen. Durch die Expansion des Fe 4s-Orbitals wird dessen Elektronendichte am Kern gesenkt, wodurch der Wert der Isomerieverschiebung steigt.^[103]

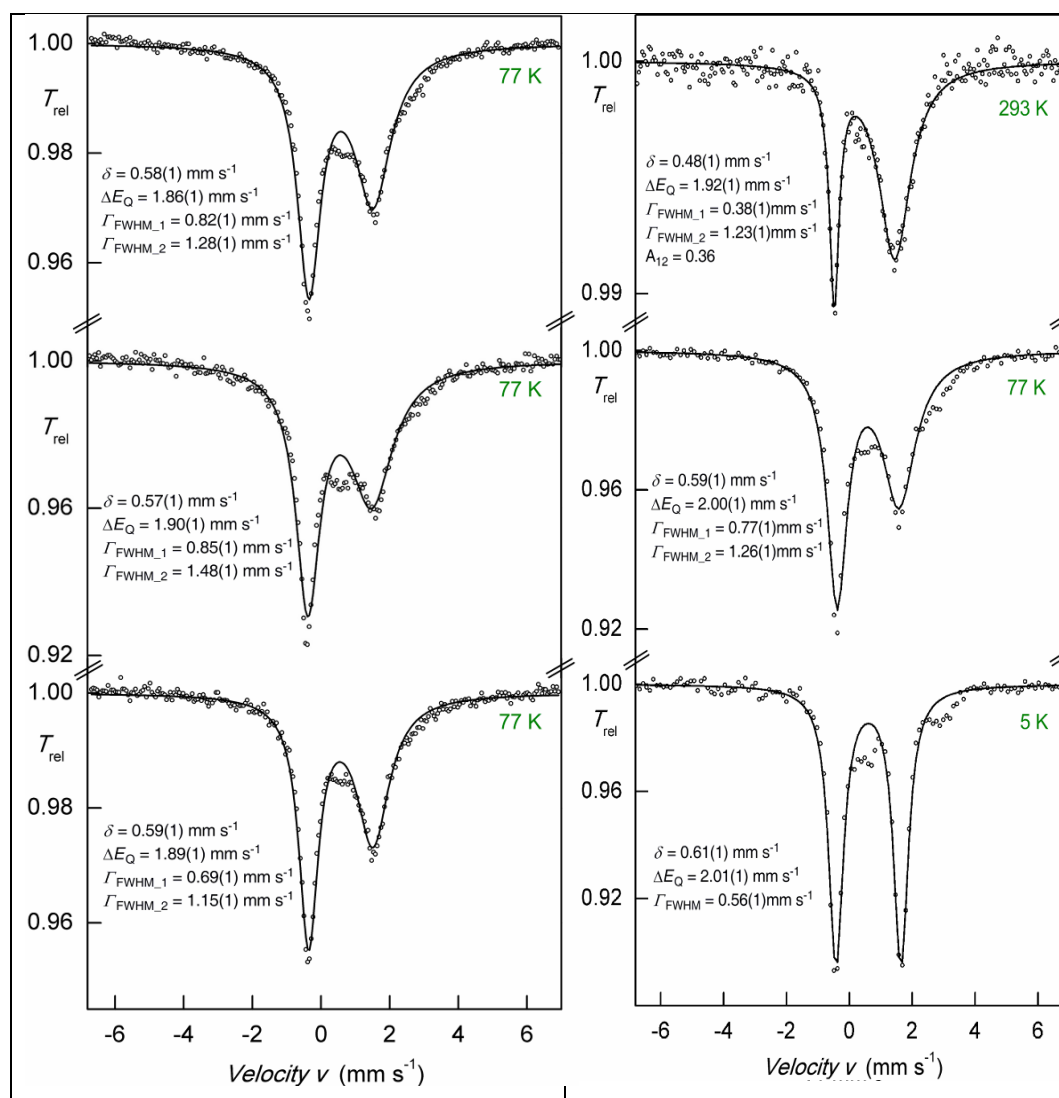


Abbildung 21: Nullfeld ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren von drei Proben von ^{57}Fe angereichertem $\text{Cp}_2^*\text{Fe}^{2+}(\text{SbF}_6)_2^-$ (links) sowie von einer Probe mit ^{57}Fe angereichertem $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}](\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2$ (rechts) bei unterschiedlichen Temperaturen

Die unterschiedlich großen Quadrupolaufspaltungen ΔE_Q für Cp^*_2Fe^+ ($\Delta E_Q = 0 \text{ mm/s}$ - Singulett) und $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ ($\Delta E_Q = 1.89\text{--}2.01(1) \text{ mm/s}$ - Dublett) können durch unterschiedliche Valenzbeiträge zum elektrischen Feldgradienten (EFG) rationalisiert werden. Der Wert des elektrischen Feldgradienten wird dadurch abgeschätzt, dass die Erwartungswerte für die einzelnen Valenzelektronen in den d-Orbitalen aufsummiert werden. Für axiale Symmetrie reicht es aus, sich auf die wichtigste Komponente, $(V_{zz})_{\text{val}}$, entlang der Achse des EFG-Tensors zu beschränken. Dabei weist das d_{z^2} (a_{1g}) einen Wert von $-4/7 e \langle r^3 \rangle$ auf, während der Wert von $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy} (e_{2g}) $4/7 e \langle r^3 \rangle$ beträgt.

	$[\text{Cp}^*_2\text{Fe}](\text{SbF}_6)_2$	$[\text{Cp}^*_2\text{Fe}](\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2$
$d(\text{Fe}-\text{Cp}^*)$ (Å)	1.764	1.746
$d(\text{Fe}-\text{C})$ (Å)	2.142	2.131
$\angle(\text{Cp}^*-\text{Cp}^*)$ (°)	16.56	0
δ (mm s ⁻¹)	0.59	0.59
ΔE_Q (mm s ⁻¹)	1.89	2.00

Fe(II)	Fe(III)	Fe(IV)	Fe(IV)
(-4/7)	(+4/7) (+4/7)	(+4/7) (+4/7)	(-4/7)
$\uparrow\downarrow$ d_{z^2} $\uparrow\downarrow$ $d_{x^2-y^2}$ $\uparrow\downarrow$ d_{xy}	$\uparrow\downarrow$ $d_{x^2-y^2}$ \uparrow d_{xy} $\uparrow\downarrow$ d_{z^2}	\uparrow $d_{x^2-y^2}$ \uparrow d_{xy} $\uparrow\downarrow$ d_{z^2}	\uparrow d_{z^2} $\uparrow\downarrow$ $d_{x^2-y^2}$ \uparrow d_{xy}
(+4/7) (+4/7)	(-4/7)	(-4/7)	(+4/7) (+4/7)
$(V_{zz})_{\text{val}} = +8/7$	$(V_{zz})_{\text{val}} = +4/7$	$(V_{zz})_{\text{val}} = 0$	$(V_{zz})_{\text{val}} = +8/7$

Abbildung 22: Strukturelle Parameter und elektronische Strukturen von $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$. ⁵⁷Fe Mößbauer Parameter (bei 77 K) sowie die Anordnung der d-Orbitale in $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^{n+}$, mit $n = 0, 1, 2$; Valenzbeiträge der d-Elektronen zum EFG, $(V_{zz})_{\text{val}}$, in der Einheit: $e \langle r^3 \rangle$, sowie die Gesamtsumme der Valenzbeiträge zum EFG

Die elektronische Struktur des Fe(III) Ions in Cp_2Fe^+ bzw. Cp^*_2Fe^+ entspricht einer $a_{1g}^2e_{2g}^3$ Konfiguration (1 + 2 MO Anordnung).^[104] Aus dem eben diskutierten Modell ergibt sich $(V_{zz})_{\text{val}} = +4/7 e \langle r^3 \rangle$, was einer Quadrupolaufspaltung von $\approx 4 \text{ mm s}^{-1}$ für eine ionisch aufgebaute Verbindung entsprechen würde.^[103] Aufgrund der experimentell beobachteten Singulett-Aufspaltung von Cp_2Fe^+ bzw. Cp^*_2Fe^+ ^[105-106] muss von einem starken kovalenten Beitrag (mit umgekehrtem Vorzeichen) ausgegangen werden, da sich beide Beiträge ungefähr aufheben und in $E_Q = 0$ resultieren. Vermutlich gilt dieser kovalente Beitrag für alle drei Oxidationsstufen. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, dass die experimentell gefundenen Quadrupolaufspaltungen von $\Delta E_Q = 1.89$ bzw. 2.01 mm/s für $[\text{Cp}^*_2\text{Fe(IV)}]^{2+}$ denen von $[\text{Cp}^*_2\text{Fe(II)}]$ ($\approx 2.4 \text{ mm/s}$) (37) ähneln. Für beide Spezies beträgt $(V_{zz})_{\text{val}} = +8/7 e \langle r^3 \rangle$, aus denen eine signifikante Quadrupolaufspaltung resultiert. Sowohl für Fe(II) als auch Fe(IV) ist hier dieselbe Ligandenfeldaufspaltung zu erwarten, in der das a_{1g} Orbital energetisch über den e_{2g} Orbitalen liegt. Diese

Elektronenkonfiguration gilt allgemein als akzeptiert für zweiwertige Ferrocen-Derivate^[107].

Die vorgeschlagene $e_{2g}^3 a_{1g}^1$ Konfiguration (2 + 1) für $Cp^*_2Fe^{2+}$ basiert auf den SQUID-Messungen und der Ähnlichkeit der Werte von Cp_2Cr und ist auch im Einklang mit den Mößbauer-Spektren. Allerdings könnte die Quadrupolaufspaltung auch aus einer $a_{1g}^2 e_{2g}^2$ (1 + 2) Konfiguration resultieren. Hier wird zwar $(V_{zz})_{val} = 0$, allerdings würde hier der für Ferrocen-Verbindungen vorliegende Kovalenzbetrag zu einem EFG $\neq 0$ und damit zu einer Quadrupolaufspaltung führen. Experimentell lässt sich aber hierzu mit Nullfeld-Mößbauer-Spektroskopie keine Aussage treffen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sowohl die SQUID-Magnetmessungen als auch die Mößbauerspektren die Oxidationsstufe +4 (mit $S=1$) in den strukturell charakterisierten Salzen $Cp^*_2Fe^{2+} (SbF_6)^-_2$ und $Cp^*_2Fe^{2+} (Sb_2F_{11})^-_2$ bestätigen. Außerdem zeigt sich hier deutlich, dass der Cp^* -Ligand hervorragend geeignet ist, um hohe Oxidationsstufen zu stabilisieren.^[108] Erstaunlicherweise wird die Struktur von $Cp^*_2Fe^{2+}$ entscheidend über die Wahl des schwach koordinieren Anions beeinflusst.

Die Oxidationsstufe +4 in Eisenverbindungen ist ungewöhnlich und wird nur in wenigen Verbindungen erreicht. So ist im Gegensatz zu den stabilen Eisenfluoriden in den Oxidationsstufen +2 und +3, FeF_4 nur unter Matrixbedingungen nachweisbar.^[109] Mit starken σ -Donorliganden lassen sich auch Organo-eisenverbindungen in der Oxidationsstufe +4 realisieren, z. B. in Tetrakis(norbornyl)eisen $(Nor)_4Fe$.^[110-111] In bioanorganischen Modellkomplexen ist die Oxidationsstufen +4 für Eisen bereits etabliert, da solche Verbindungen für biologische Oxidationsreaktionen diskutiert werden. Starke π -Donorliganden wie O^{2-} oder N^{3-} können hohe Oxidationsstufen gut stabilisieren, so dass Fe(IV)-Oxo-,^[112] Fe(IV)-Nitrido^[113] und sogar Fe(V)-Nitridokomplexe^[114] strukturell charakterisiert werden konnten. Für die deutlich instabileren Fe(V)-Oxo- und Fe(VI)-Nitridokomplexe gelang der Nachweis mit Mössbauerspektroskopie.^[115-116]

Ein weiterer seltener Ligand für Fe(IV) ist der Hydrido-Ligand H^- . Im Gegensatz zu hunderten publizierten Fe(II)-Hydriden ist die Anzahl von strukturell charakterisierten Fe(IV)-Hydriden sehr viel geringer, z.B.

$[\text{CpFeH}(\text{CN})_2\text{CO}]^{[117]}$ oder $[\text{Cp}^*\text{FeH}_2(\text{dippe})]^+ \text{BPh}_4^-$ (dippe = 1,2-bis(diisopropylphosphino)ethan).^[118] Eine weitere bedeutende Fe(IV)-Wasserstoffverbindung, von der allerdings noch keine Kristallstruktur existiert, ist protoniertes Ferrocen, $[\text{Cp}_2\text{FeH}]^+$.

Protonierung von Ferrocen

Seit der Entdeckung des Ferrocens sind Abertausende von Derivaten mit unterschiedlichsten Anwendungsgebieten synthetisiert worden. Viele dieser Verbindungen sind präparativ gut zugänglich, da aufgrund der hohen Stabilität von Ferrocen gegenüber den meisten Reaktionsbedingungen zahlreiche unterschiedliche Reaktionstypen möglich sind. Gleichzeitig sorgt aber der relative „Elektronenreichtum“ dafür, dass Ferrocen deutlich reaktiver in elektrophilen Substitutionsreaktionen ist als z.B. Benzol. So ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Ferrocen mit Acetylchlorid rund eine Million mal höher als mit Benzol.^[119]

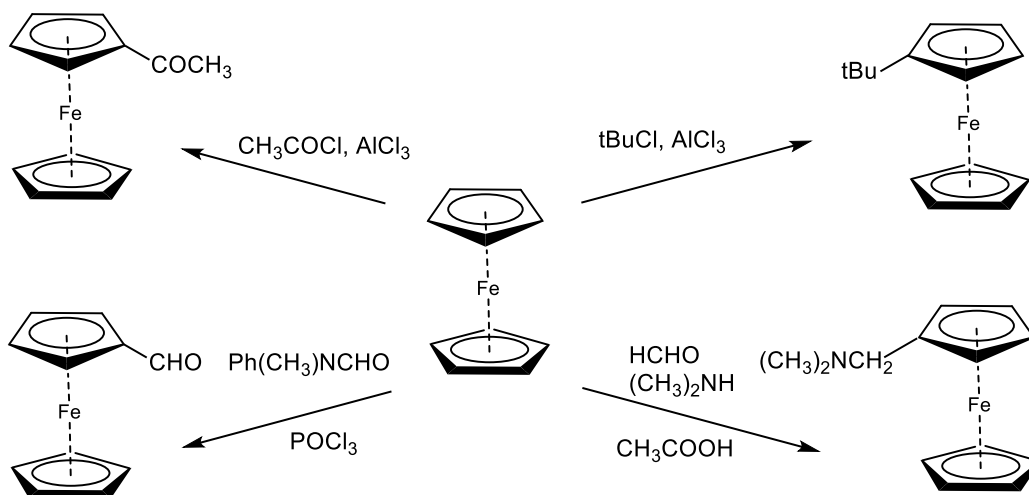


Abbildung 23: elektrophile Substitutionsreaktionen an Ferrocen

Im Gegensatz zu den recht selektiven Umsetzungen mit organischen Säurechloriden (Friedel-Crafts-Acylierung) sind Friedel-Crafts-Alkylierungen bei Ferrocen weniger gebräuchlich, da die eingeführten Alkylsubstituenten durch ihren +I-Effekt zu einer weiteren Reaktivitätssteigerung des substituierten Ferrocens und damit zu Mehrfachsubstitution und Bildung von Produktgemischen führen.^[120]

Weitere bedeutende elektrophile Substitutionsreaktionen sind die Aminomethylierung (Mannich-Reaktion) durch Umsetzung von Ferrocen mit Formaldehyd, Dimethylamin und Essigsäure^[121] sowie die Vilsmeier-Reaktion mit Methylformanilid und Phosphoroxychlorid zur Einführung einer Aldehydgruppe.^[122]

Der Mechanismus der elektrophilen Substitutionsreaktion von Ferrocen war stets Gegenstand zahlreicher Publikationen. Dabei konnten aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit die Intermediate natürlich nicht isoliert werden.

Das Elektrophil kann dabei entweder am Metall oder am Ring angreifen. Im ersten Fall gelangt der neue Substituent durch Umlagerung an die endo-Position (dem Metall zugewandt). Durch Abspaltung eines Protons bildet sich dann das funktionalisierte Ferrocen. Alternativ kann der Angriff des Elektrophils auch von außen an den Cp-Ringen stattfinden (exo-Position). Nach Abspaltung des Protons wird dasselbe Produkt erhalten.

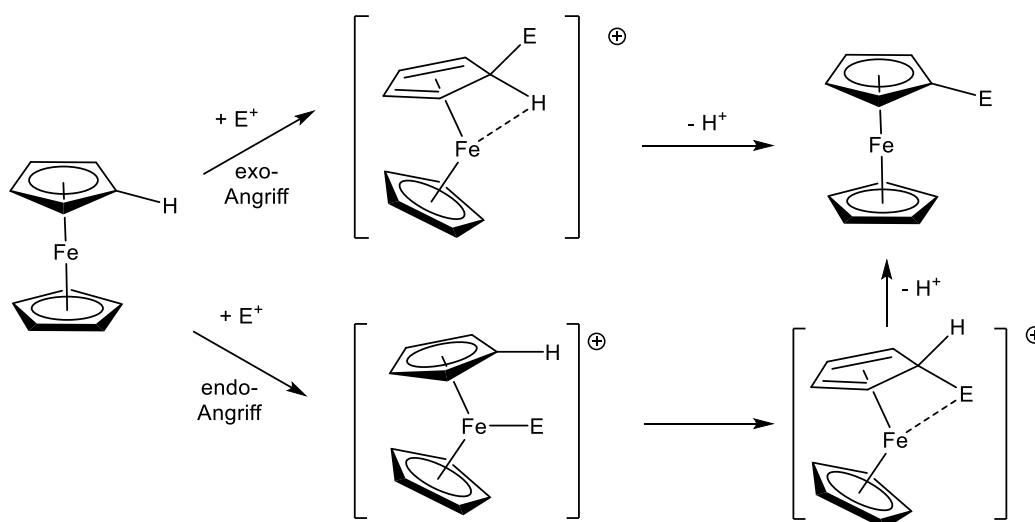


Abbildung 24: Elektrophiler Angriff auf Ferrocen

Geht man vom einfachsten Elektrophil, einem Proton, aus, so stellt sich die Frage, an welcher Stelle im Molekül die Protonierung von Ferrocen erfolgt. Dabei sind prinzipiell drei Möglichkeiten denkbar: Die beiden Extremfälle stellen einmal die Protonierung des Cp-Rings oder die Protonierung des Eisenatoms dar. Möglich ist aber auch ein Mittelweg, d.h. die Protonierung des Ringes mit starker agostischer Wechselwirkung mit dem Eisenatom.

Zwar ist aufgrund der Gleichheit der Ringwasserstoffatome und des Elektrophils keine Unterscheidung zwischen dem exo- und endo-Produkt möglich. Allerdings kann über die Wechselwirkung zwischen Proton und dem Eisenatom eine Aussage getroffen werden.

Erste Arbeiten zur Protonierung von Ferrocen wurden bereits in den Jahren 1959/1960 veröffentlicht.^[123-124] Rosenblum und Santer gelang die Isolierung eines hellgrünen Feststoffs ($[\text{Cp}_2\text{FeH}]^+ \text{AlCl}_4^-$), der bei der Reaktion von Ferrocen mit HCl und AlCl_3 gebildet und mittels Elementaranalyse charakterisiert wurde.^[123] Im darauffolgenden Jahr konnte die Reaktion von Ferrocen mit Trifluoressigsäure oder $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mittels $^1\text{H-NMR}$ untersucht werden. Aus der Hochfeldverschiebung des einzelnen Protons wurde auf die hydridische Natur (Fe-H-Bindung) der Verbindung geschlossen.^[124] Siebert benutzte HI/I_3 , um thermolabiles sowie luftempfindliches $[\text{Cp}_2\text{FeH}]^+ \text{I}_4^-$ darzustellen, und konnte dieses mittels IR- und Mößbauerspektroskopie charakterisieren.^[125] Zum selben Zeitpunkt untersuchten Illuminati et al. das Verhalten von Ferrocen in unterschiedlichen Systemen unterschiedlicher Acidität.^[126] Demnach erfolgt z.B. in konz. H_2SO_4 die Protonierung am Eisen.

Die Luftempfindlichkeit von $[\text{Cp}_2\text{FeH}]^+$ erschwert die Isolierung der Verbindung. Diese steht im Gegensatz zur Unempfindlichkeit vieler Ferrocen-Derivate gegenüber Sauerstoff und ist erst einmal unerwartet für eine Fe(IV)-Verbindung. Tatsächlich erfolgt die Luftoxidation nicht am Eisenatom, stattdessen wird der Hydrid-Ligand zu Wasser oxidiert. Dabei bildet sich Cp_2Fe^+ als Nebenprodukt.^[127]

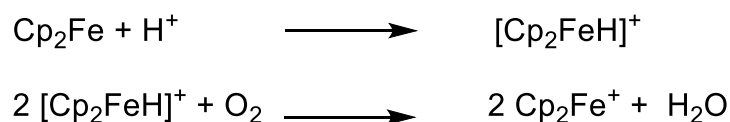


Abbildung 25: Protonierung von Ferrocen; Zersetzung von $[\text{Cp}_2\text{FeH}]^+$ an Luft

Mit dem Aufkommen quantenchemischer Rechnungen geriet das protonierte Ferrocen wieder verstärkt in den Fokus und ermöglichte ein tiefergehendes Verständnis dieser scheinbar einfachen Fragestellung.

Erste Ab-initio-Rechnungen wurden 1992 von McKee durchgeführt (HF, MP2).^[128] Die Beschreibung mit DFT und Coupled-Cluster-Methoden erfolgte einige Jahre später.^[129-130]

Generell werden in diesen Arbeiten immer zwei unterschiedliche Strukturen diskutiert. Das Proton kann dabei entweder nur an das Eisenatom gebunden sein („hydridisch“) oder agostisch (sowohl an das Eisen als auch an den Ringkohlenstoff). Laut DFT-Rechnungen mit M06L-def2TZVPP sind im ersten Fall beide Cp-Ringe nicht parallel (Winkel 12.58°). Der Fe-H-Abstand beträgt 1.491 \AA . Diese Struktur ist um 9 kJ/mol energetisch höher als die agostische Struktur. In dieser weist das agostische Wasserstoffatom Bindungslängen von 1.646 \AA (zum Eisen) und 1.243 \AA zum Ringkohlenstoff auf. Der Winkel zwischen den Cp-Ringen unterscheidet sich mit 9.92° kaum von der hydridischen Struktur. Ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Strukturen zeigt sich bei den C-C-Bindungslängen. Während in der hydridischen Form die C-C-Bindungslängen sehr homogen sind (1.411 - 1.431 \AA), weist in der agostischen Form ein Ring C-C-Bindungslängen von 1.398 \AA (2x), 1.427 \AA (1x) und 1.471 \AA (2x) auf.

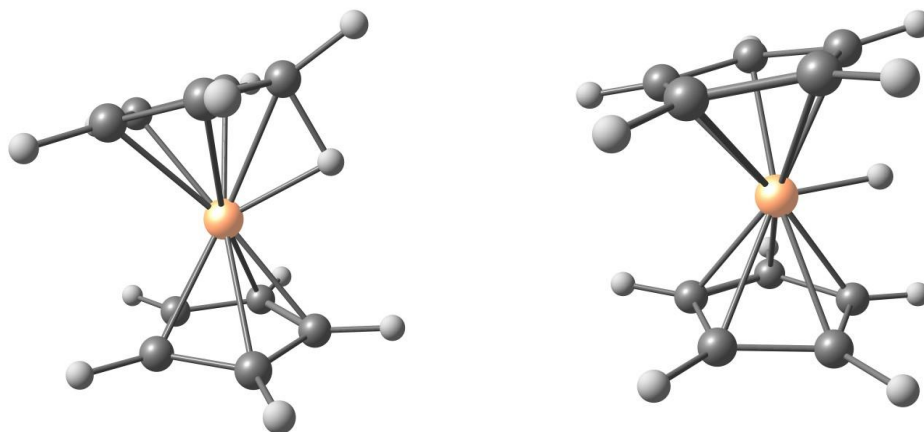


Abbildung 26: Strukturen von $[\text{Cp}_2\text{FeH}^+]$; links: agostisch, rechts: „hydridisch“

Mittels moleküldynamischer Simulationen konnte gezeigt werden, dass das an das Eisenatom gebundene Proton äußerst fluktional ist. Der Wechsel zwischen der agostischen Spezies sowie der hydridischen Spezies erfolgt innerhalb weniger Pikosekunden, wobei die agostische Form die höhere Lebensdauer hat.^[131-132] Den Angriff des harten Elektrophils H^+ erfolgt allerdings laut den Rechnungen bevorzugt am Cp-Ring (exo).^[132]

Mueller-Westerhoff favorisierte einen exo-Angriff aufgrund von NMR-Untersuchungen.^[133] Bei Umsetzung von Ferrocen mit $\text{BF}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$ verschwand das Signal der Ringprotonen (vollständige Deuterierung). Bei der Umsetzung dieser perdeuterierten Verbindung mit $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ traten die beiden ursprünglichen Signale der Ringprotonen und des Eisenhydrids wieder auf. Mueller-Westerhoff argumentierte mit dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität: Würde der Angriff von D^+ endo erfolgen (d.h. auf das Eisen), würde sich das Deuterium immer zwischen den beiden Cp-Ringen hin und her bewegen und könnte so nicht die Ringprotonen „verdrängen“. Es ist jedoch fraglich, ob eine solche Annahme bei einem so dynamischen System (und Untersuchungen bei Raumtemperatur) gerechtfertigt sein kann.

Zum gegenteiligen Schluss kamen experimentelle Arbeiten von Ahlberg et al. Er untersuchte die Protonierung von Ferrocen mit Fluorsulfonsäure in $\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SO}_2\text{F}_2$ mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie. Während in protoniertem Ferrocen im ^1H -NMR die Intensitätsverhältnisse von Ringprotonen und Eisenhydrid erwartungsgemäß bei 10:1 liegen, zeigt perdeuteriertes Ferrocen $\text{C}_{10}\text{D}_{10}\text{Fe}$ bei Umsetzung mit Fluorsulfonsäure bei -115°C ein extrem intensives Eisenhydrid-Signal, aber kein Signal für evtl. vorhandene Ringprotonen (durch Umlagerung oder exo-Angriff).^[134] Dieser Befund stellt vermutlich den besten experimentellen Hinweis auf den Ort des elektrophilen Angriffs dar (endo).

Eigene Versuche

Die quantitative Protonierung von Ferrocen gelingt mit HF/PF_5 , wobei das gebildete $[\text{Cp}_2\text{FeH}]^+ \text{PF}_6^-$ beim langsamen Abkühlen auf -80°C in Form großer orange-brauner Nadeln auskristallisiert. Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $\text{P}3_221$. Klar erkennbar ist, dass beide Cp-Ringe nicht parallel sind. Der Winkel zwischen diesen beiden Ebenen liegt bei 11.65° . Trotz eines guten R-Wertes von 3.5% konnte das entscheidende Proton in der Nähe des Eisenatoms nicht lokalisiert werden. Die Fe-C-

Bindungslängen sind mit 2.050(2) - 2.060(2) Å von ähnlicher Länge wie in Cp₂Fe (2.03 Å).^[59]

Die relativ einheitlichen Werte der C-C-Bindungslängen ähneln mit 1.420(3)-1.438(3) Å eher den berechneten Werten der hydridischen Struktur.

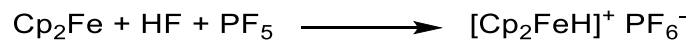


Abbildung 27: Protonierung von Ferrocen

Aufgrund der Größe und der Qualität der Einkristalle konnte Messzeit an der Neutronenquelle des Heinz Maier-Leibnitz-Zentrums in München erhalten werden (zwecks Neutronenbeugung am Einkristall). Zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit war die Messung und Auswertung aber noch nicht abgeschlossen.

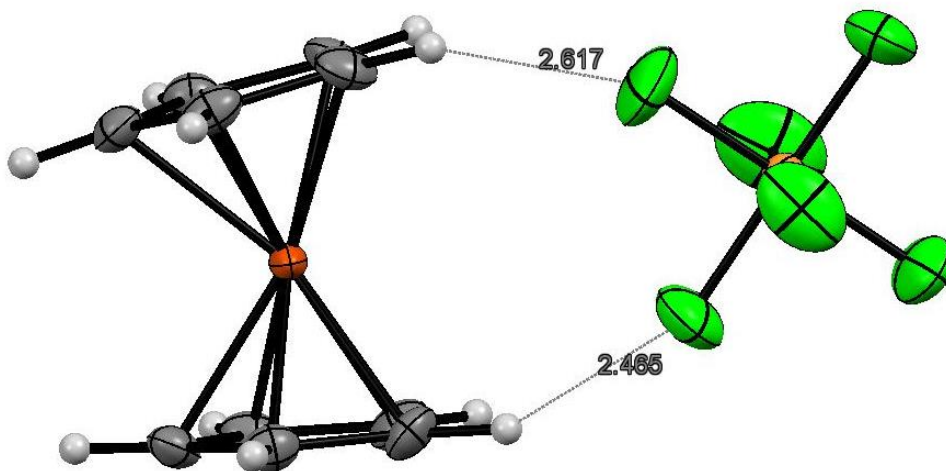


Abbildung 28: Kristallstruktur von [Cp₂FeH]⁺ PF₆⁻ ohne Proton am Eisen

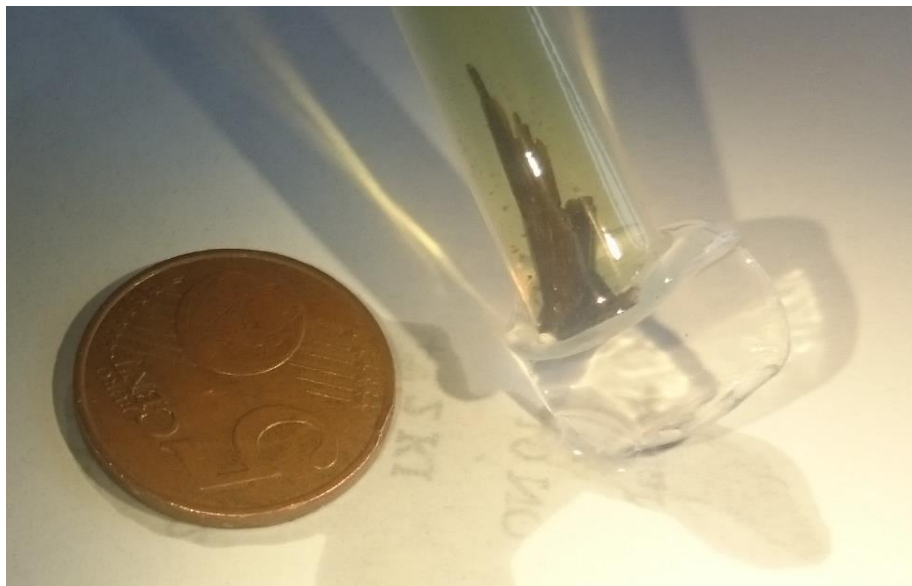


Abbildung 29: Kristalle von $[\text{Cp}_2\text{FeH}]^+ \text{PF}_6^-$ in HF neben einer 5-Cent-Münze

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung von $[\text{Cp}_2\text{FeH}]^+ \text{PF}_6^-$ wird dadurch erschwert, dass die Verbindung entweder in gewöhnlichen organischen (deuterierten) Lösungsmitteln unlöslich ist oder aufgrund seiner hohen Acidität mit ihnen unter Zersetzung reagiert. In wasserfreier HF ist die Verbindung stabil und löslich. Allerdings wirkt sich die Messung im zugeschmolzenen PFA-Rohr in einem Glas-NMR-Rohr in Abwesenheit eines deuterierten Lösungsmittels ebenso wie mögliche Wasserstoff-Austauschreaktionen im supersauren Medium negativ auf die Linienbreite des Spektrums aus. Die Messung wurde bei -20°C durchgeführt – eine weitere Absenkung der Temperatur führt zum Auskristallisieren der Verbindung.

Neben einem sehr breiten Lösungsmittelsignal bei 8.8 ppm kann das Signal bei 5.6 ppm den zehn Ringprotonen zugeordnet werden. Dieses Signal erscheint damit ungefähr 1 ppm Richtung Tieffeld verschoben im Vergleich zu unprotoniertem Ferrocen.^[133] Die Hochfeldverschiebung des Wasserstoffatoms am Eisen (-1.3 ppm) ist charakteristisch für Metallhydride. Wie zu erwarten, weist das ^{13}C Spektrum nur ein einziges Signal bei 77.1 ppm auf.

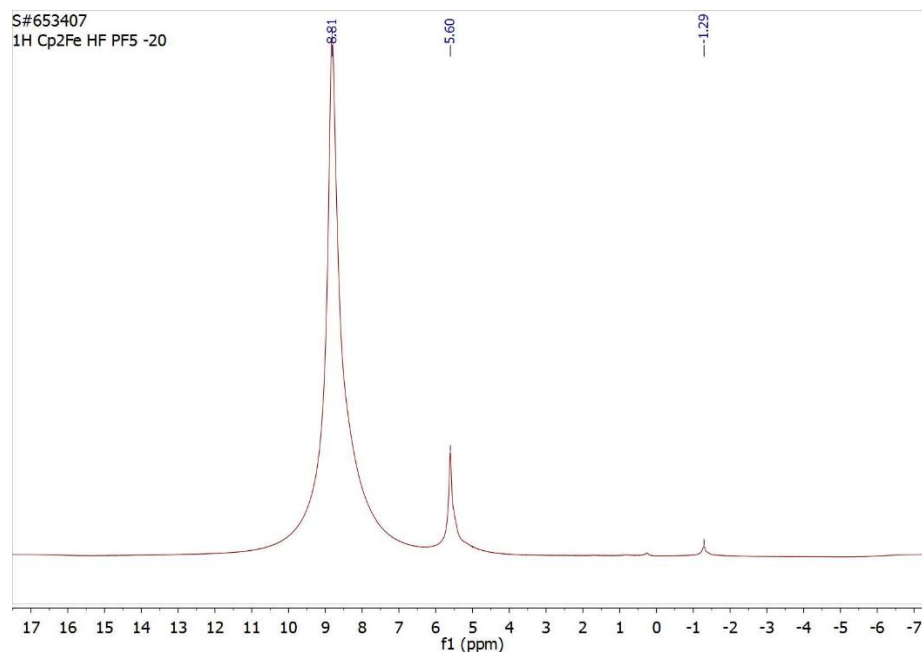
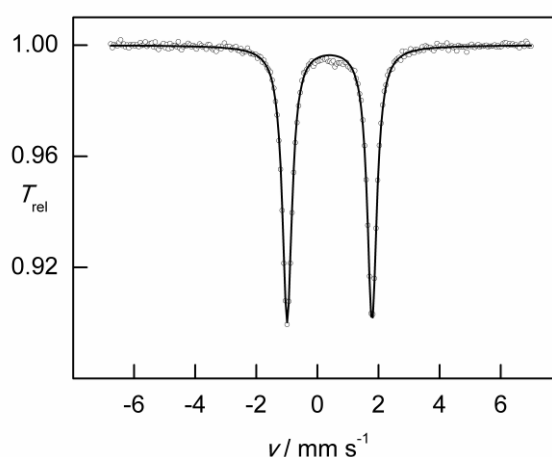


Abbildung 30: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}_2\text{FeH}]^+ \text{PF}_6^-$ in HF bei -20°C

Das in der Glovebox gemessene IR-Spektrum von $[\text{Cp}_2\text{FeH}]^+ \text{PF}_6^-$ ist wenig aussagekräftig in Hinblick auf die Natur des Eisenhydrids. Neben den C-H- und C-C-Valenzschwingungen bei ≈ 3100 bzw. 1400 cm^{-1} können noch C-H- bzw. C-C-Deformationsschwingungen und ($1100\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$) sowie Ferrocen-Gerüstschwingungen ($< 500 \text{ cm}^{-1}$) identifiziert werden. Der sehr starke und breite Peak bei 828 cm^{-1} sowie ein weiterer sehr intensiver Peak bei 555 cm^{-1} (IR) können dem PF_6^- -Ion zugeordnet werden. Interessanterweise ist keine Fe-H-Schwingung erkennbar. Theoretisch sollten diese im Bereich von $1900\text{-}2100 \text{ cm}^{-1}$ auftreten, während Siebert nur eine sehr schwache breite Bande bei ungefähr 1630 cm^{-1} der Fe-H-Valenzschwingung zuordnete.^[125] Allerdings liegt die Eigenabsorption des ATR-Diamantfensters ebenfalls im Bereich um 2000 cm^{-1} , so dass die Fe-H-Schwingung ggf. nicht erkannt werden kann. Die Verwendung von Raman-Spektroskopie als komplementärer Methode (gemessen mit einem Raman-Mikroskop bei -50°C) brachte hier ebenfalls keine Verbesserung, da im Bereich von $> 2000 \text{ cm}^{-1}$ starke Fluoreszenz auftritt, die schwache breite Signale überdeckt, so dass eine seriöse Identifizierung der Fe-H-Bande nicht möglich ist.

Mößbauerspektroskopie

Das bei -196°C aufgenommene Mößbauer-Spektrum von $[\text{Cp}_2\text{FeH}]^+ \text{PF}_6^-$ zeigt ein Dublett bei einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0.40(1)$ mm/s und einer Quadrupolaufspaltung ΔE_Q von $2.78(1)$ mm/s. Die Halbwertsbreite Γ_{FWHM} beträgt $0.38(1)$ mm/s. Insbesondere der charakteristisch hohe Wert für die Quadrupolaufspaltung ist in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten von $\text{Cp}_2\text{FeH}^+ \text{BI}_4^-$ ($\delta = 0.429$ mm/s; $\Delta E_Q = 2.827$ mm/s)^[125] und ermöglicht die Unterscheidung von Cp_2Fe , Cp_2Fe^+ und $[\text{Cp}_2\text{FeH}]^+$.^[135-136]

Abbildung 31: Mößbauer-Spektrum von $[\text{Cp}_2\text{FeH}]^+ \text{PF}_6^-$

Verbindung	Isomerieverschiebung δ in mm/s bezogen auf Fe-Folie*	ΔE_Q in mm/s	Halbwertsbreite Γ in mm/s
$\text{Cp}_2\text{Fe}^{[136]}$	0.48 ± 0.01	2.4 ± 0.02	0.23 ± 0.01
$\text{Cp}_2\text{Fe}^+ \text{BF}_4^-^{[136]}$	0.43 ± 0.01	0.61 ± 0.02	0.49 ± 0.05
$[\text{Cp}_2\text{FeH}]^+ \text{BI}_4^-^{[125]}$	0.429	2.827	
$[\text{Cp}_2\text{FeH}]^+ \text{AlI}_4^-$	0.440	2.757	
$[\text{Cp}_2\text{FeH}]^+ \text{AlCl}_4^-$	0.432	2.802	
$[\text{Cp}_2\text{FeH}]^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-^{[135]}$	0.44 ± 0.01	2.59 ± 0.02	0.18 ± 0.01
$[\text{Cp}_2\text{FeH}]^+ \text{PF}_6^-$	0.40 ± 0.01	2.78 ± 0.01	0.38 ± 0.01

Tabelle 7: Mößbauer-Daten von $[\text{Cp}_2\text{FeH}]^+$; Literaturwerte teilweise umgerechnet mit $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0.224$ mm/s bezogen auf Eisenfolie.^[137]

Oxidation von Decamethylmanganocen

Mangan ist bekannt für die Vielzahl von stabilen Oxidationsstufen in anorganischen Verbindungen, wobei Verbindungen wie MnO_2 oder MnO_4^- starke Oxidationsmittel darstellen. Für Organometallverbindungen ist die Oxidationsstufe +2 am typischsten,^[138] alle anderen höheren Oxidationsstufen sind deutlich seltener, da hier geeignete Startverbindungen oft fehlen.

Manganocen Cp_2Mn nimmt unter den Metallocenen eine Sonderstellung ein, da es sich um einen High-Spin-Komplex mit fünf ungepaarten Elektronen handelt. Die Reaktivität entspricht eher der einer ionischen Verbindung. Es reagiert mit Fe^{2+} Ionen unter Bildung von Ferrocen, hydrolysiert augenblicklich bei Kontakt mit Wasser und ist pyrophor.^[139] Tatsächlich weist Cp_2Mn bei Temperaturen unter $+159^\circ\text{C}$ eine polymere Kettenstruktur auf.^[140-141]

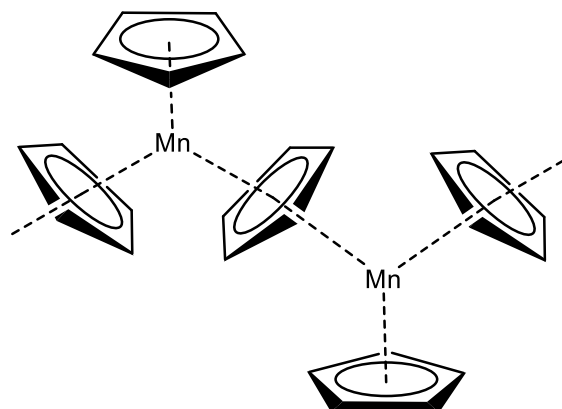


Abbildung 32: Festkörperstruktur von Cp_2Mn

Durch Einführung von Substituenten am Cp-Ring lässt sich die elektronische Struktur stark beeinflussen.^[142] Im Gegensatz zu Cp_2Mn mit einer High-Spin-Elektronenkonfiguration von $S=5/2$ ist Cp^*Mn ein low-spin-Komplex mit $S=1/2$. Der deutlich höhere kovalente Bindungsanteil in Cp^*Mn spiegelt sich auch in den deutlich kürzeren Mn-C-Bindungen ($2.105(2) - 2.118(2) \text{ \AA}$)^[58] im Vergleich zu den Mn-C-Bindungslängen in Cp_2Mn ($2.40(3) - 2.43(3) \text{ \AA}$)^[141] wider. Für 1,1'-Dimethylmanganocen wird ein

temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen dem $S=1/2$ und $S=5/2$ Zustand beobachtet, bei 4 K dominiert der $S=1/2$ Zustand, während bei Raumtemperatur beide Zustände in ähnlichen Mengen vorliegen.^[142]

Decamethylmanganocen Cp^*_2Mn kann aus MnCl_2 und LiCp^* in THF dargestellt werden.^[64, 143] Die Oxidation von Decamethylmanganocen mit schwachen organischen Oxidationsmitteln wie Tetracyanoethen (TCNE) oder 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan (TCNQ) liefert Decamethylmanganocenium-Salze mit paramagnetischen Gegenionen, die Anfang der 90er Jahre große Aufmerksamkeit als molekulare Magnete erfuhren ($\text{Cp}^*_2\text{Mn}^+ \text{TCNQ}^-$ Curie-Temperatur: 6.2 K^[144]; $\text{Cp}^*_2\text{Mn}^+ \text{TCNE}^-$ Curie-Temperatur: 8.8 K^[145]). Das TCNQ-Salz konnte auch strukturell charakterisiert werden. Bei Cp^*_2Mn^+ handelt es sich um ein Low-Spin-Komplex mit $S=1$.^[143]

$\text{Cp}^*_2\text{Mn}^{2+} (\text{SbF}_6)^{-}_2$ entsteht bei der Oxidation von Decamethylmanganocen mit HF/SbF_5 , einem System mit vergleichsweise geringer Oxidationskraft (die Oxidation von Cp^*_2Fe zum Dikation gelingt damit z.B. nicht).

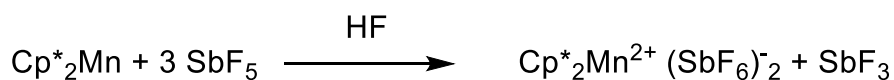


Abbildung 33: Darstellung von $\text{Cp}^*_2\text{Mn}^{2+}$

$\text{Cp}^*_2\text{Mn}^{2+} (\text{SbF}_6)^{-}_2 \cdot 2 \text{HF}$ ist isostrukturell zu $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+} (\text{SbF}_6)^{-}_2 \cdot 2 \text{HF}$ und kristallisiert ebenfalls in der orthorhombischen Raumgruppe Pmmn . Das $\text{Cp}^*_2\text{Mn}^{2+}$ Dikation weist eine deutlich abgeknickte Struktur sowie eine ekliptische Konformation auf. Der Winkel zwischen den Cp^* -Ebenen beträgt 15.90° , der Winkel zwischen den beiden Cp^* -Mittelpunkten und dem zentralen Mn-Atom 163.40° . Das Abknicken des Dikations lässt sich auch durch die Wechselwirkung mit dem SbF_6^- Ion erklären. Der Mn-F-Abstand ist mit 3.459 \AA geringer als für die Eisenverbindung (3.633 \AA), charakteristisch sind auch hier die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Methylgruppen und den Fluoratomen des SbF_6^- Ions.

Die Mn-C-Abstände sind mit 2.205(2)-2.226(3) Å deutlich länger als in $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ (2.12-2.15 Å). Dieses spiegelt sich auch im Abstand zwischen den Cp^* -Mittelpunkten und dem Mn-Atom mit 1.844 Å wider. Diese experimentell gefundenen Werte ähneln auch den berechneten (M06L/def2-TZVPP) mit Mn-C-Abständen von 2.177-2.199 Å sowie Cp^* (Mittelpunkt)-Mangan-Abständen von 1.816 Å (allerdings bei parallelen Cp^* -Ringen, sowie für $S=3/2$). Die im Vergleich zu Eisen größeren Metall-Kohlenstoffabstände lassen sich leicht dadurch erklären, dass die Mangan-Verbindung ein Elektron in schwach bindenden d-Orbitalen weniger aufweist als die Eisenverbindung.

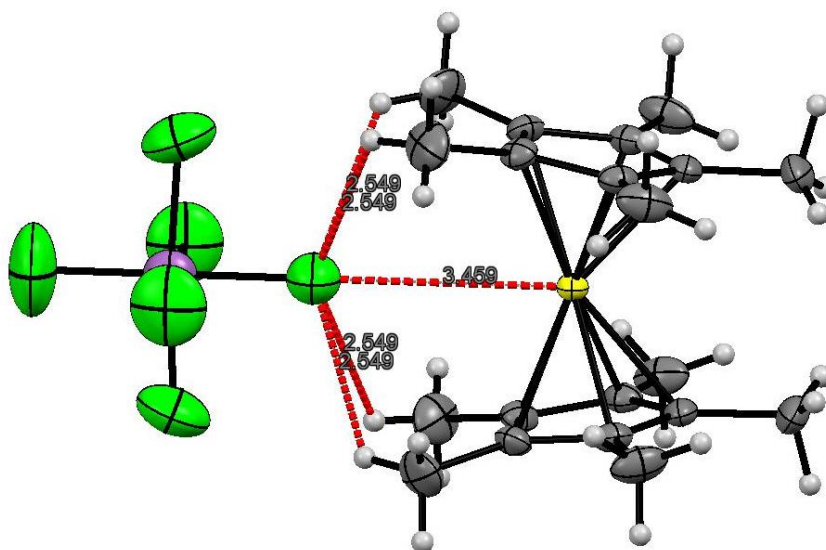
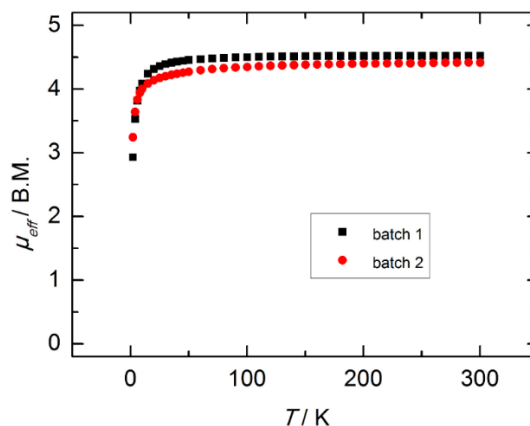
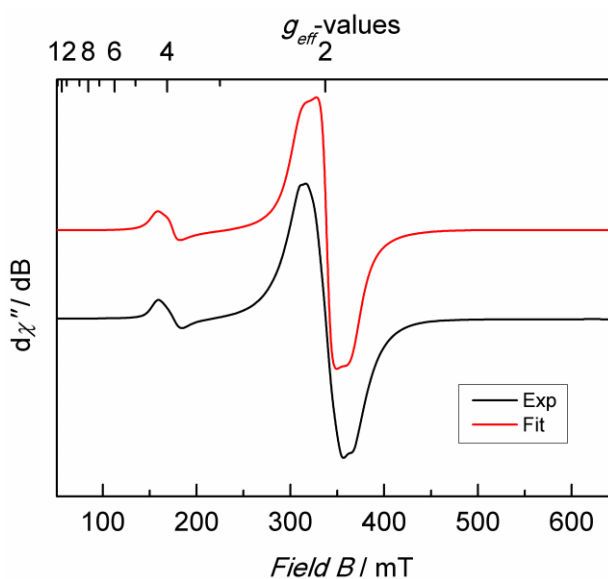


Abbildung 34: Kristallstruktur von $\text{Cp}^*_2\text{Mn}^{2+}(\text{SbF}_6)_2 \cdot 2 \text{HF}$; ein SbF_6^- und HF nicht dargestellt

Die d^3 -Elektronenkonfiguration des $\text{Cp}^*_2\text{Mn}^{2+}$ Dikation lässt sich zusätzlich durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität bestätigen. SQUID-Messungen zeigen ein magnetisches Moment 4.52 bzw. 4.42 μ_B bei 300 K sowie 2.93 bzw. 3.24 μ_B bei 5 K. Diese Werte liegen leicht über dem spin-only-Wert von 3.87 μ_B , zeigen aber trotzdem, dass im $\text{Cp}^*_2\text{Mn}^{2+}$ Dikation drei ungepaarte Elektronen vorliegen.

Abbildung 35: SQUID-Messung von $\text{Cp}^*_2\text{Mn}^{2+} (\text{SbF}_6)_2$

Das X-Band EPR-Spektrum von $\text{Cp}^*_2\text{Mn}^{2+} (\text{SbF}_6)_2$ (in HF bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$) setzt sich aus zwei Komponenten zusammen (beide mit rhombischer Verzerrung). Erstaunlicherweise weist die Spezies mit $g \approx 2$ eine deutlich höhere Intensität auf als die Resonanzen mit $g \approx 4$, die man für ein $S=3/2$ System erwarten würde. Im Fall einer extrem verdünnten Lösung konnte eine Hyperfeinaufspaltung von ^{55}Mn beobachtet werden, allerdings trat auch diese bei $g \approx 2$ und nicht bei $g \approx 4$ auf. Es ist unklar, ob diese Signale tatsächlich dem $\text{Cp}^*_2\text{Mn}^{2+}$ Dikation zugeordnet werden können, oder nur auf Verunreinigungen (z.B. mit $S=1/2$ -Verbindungen) beruhen.

Abbildung 36: EPR-Spektrum von $\text{Cp}^*_2\text{Mn}^{2+} (\text{SbF}_6)_2$

Reduktion von Decamethylmanganocen

Die Tatsache, dass die meisten Metallocene aufgrund ihrer stark reduzierenden Wirkung luftempfindlich sind, lässt die mögliche Bildung von Metallocen-Anionen $[\text{Cp}_2\text{M}]^-$ erst einmal unrealistisch erscheinen. Erstaunlicherweise existieren aber mehrere Publikationen, die die elektrochemische Detektion von Metallocen-Anionen zum Gegenstand haben. So gelang Geiger 1974 die Elektroreduktion von Cobaltocen zum Monoanion (19 \rightarrow 20-Valenzelektronenkomplex). Anhand der cyclovoltammetrischen Experimente konnte festgestellt werden, dass sich das Anion innerhalb eines Zeitraums von 30 Sekunden nicht in Dimethoxyethan, dafür aber in Acetonitril zersetzt.^[66] Auch Vanadocen, Chromocen und Nickelocen lassen sich reversibel zu Anionen reduzieren, auch wenn diese Verbindungen nur begrenzt stabil zu sein scheinen.^[62] Bemerkenswert ist aber, dass die 19 bzw. 20-Valenzelektronenkomplexe Cobaltocen und Nickelocen schon bei weniger negativen Potentialen reduziert werden als die anderen Metallocene. Die chemische Reduktion von Nickelocen mit Natriumnaphtalid liefert dabei eine Mischung verschiedener niedervalenter Nickelverbindungen, u. a. $[\text{Ni}_6\text{Cp}_6]$.^[146] 1993 gelang Bard und Strelets bei Potentialen um -3 V die Reduktion von Ferrocen zum Radikalanion bzw. von Cobaltocen und Nickelocen zu Dianionen, wobei diese Prozesse vermutlich irreversibel sind.^[38]

Metallocen	E ($\text{Cp}_2\text{M}^{0/-}$) in V vs. SCE	E ($\text{Cp}_2\text{M}^{-/2-}$) in V vs. SCE
Cp_2V	<i>-2.74 (in THF)</i>	---
Cp_2Cr	<i>-2.30 (in CH_3CN)</i>	---
Cp_2Mn	unbekannt	---
Cp_2Fe	-3.06 (-42°C THF)	---
Cp_2Co	-1.91 (-47°C THF)	-3.18 (-47°C THF)
Cp_2Ni	-1.84 (-40°C THF)	-3.04 (-40°C THF)

Tabelle 8: Reduktionspotentiale der Metallocene ^[38], Angaben in kursiv ^[62]

Zur Reduktion von Manganocen scheint es aufgrund von dessen Sonderstellung unter den Metallocenen (siehe oben) keine Literaturwerte zu geben. Theoretisch sollte die Reduktion von Cp_2Mn (17-Valenzelektronenkomplex) zu Cp_2Mn^- (18-Valenzelektronenkomplex) besonders vorteilhaft sein und damit bei deutlich weniger negativen Potentialen stattfinden als bei den anderen Metallocenen.

Für das deutlich besser handhabbare Decamethylmanganocen ist das Reduktionspotential bekannt (-2.17 V vs. SCE in CH_3CN)^[64, 147], wobei generell davon ausgegangen werden kann, dass durch die Permethylierung alle Potentiale um ungefähr 0.5 V zu negativeren Werten verschoben werden.^[38, 68] Damit bestätigt sich die Tendenz, dass die Aufnahme eines weiteren Elektrons vorteilhafter für einen 17-Valenzelektronenkomplex (Cp^*_2Mn) ist als für Chromocen (16-Valenzelektronenkomplex) oder Vanadocen (15-Valenzelektronenkomplex). Smart und Robbins gelang außerdem die chemische Reduktion von Cp^*_2Mn mit Natriumnaphtalid in THF, wobei das erhaltene pyrophore Pulver $\text{Na}^+ \text{Cp}^*_2\text{Mn}^-$ mittels NMR und Elementaranalyse allerdings nicht strukturell charakterisiert werden konnte.^[64, 147] Sowohl $\text{Na}^+ \text{Cp}^*_2\text{Mn}^-$ als auch die analogen Kalium- und Caesiumverbindungen haben sich als geeignete Reagentien für die Darstellung von Fulleren-Anionen erwiesen.^[148-150]

Die analoge, ebenfalls diamagnetische Rheniumverbindung $\text{K}^+ \text{Cp}^*_2\text{Re}^-$ ist aufgrund ihrer extremen Empfindlichkeit ebenfalls kaum charakterisiert.^[151]

Die Umsetzung von Decamethylmanganocen mit einem Überschuss von elementarem Kalium in siedendem THF gibt $[\text{K}(\text{THF})_2]^+ \text{Cp}^*_2\text{Mn}^-$, das beim langsamen Abkühlen in einer abgeschmolzenen Glasampulle auskristallisiert. Aufgrund seiner polymeren Kettenstruktur ist die Verbindung schwer löslich bei Raumtemperatur.

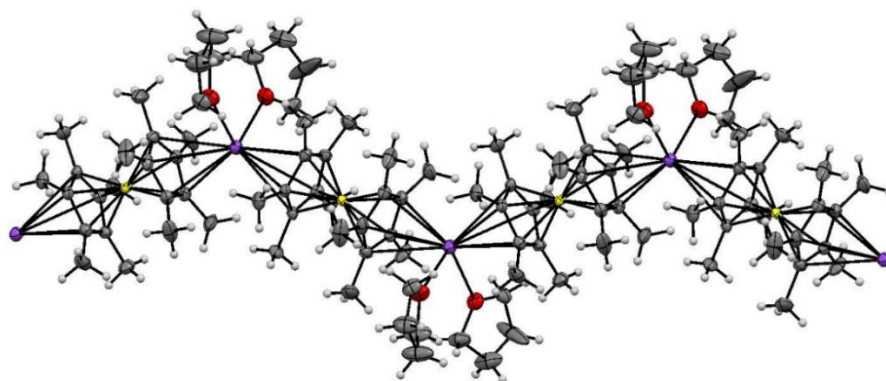


Abbildung 37: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[K(THF)_2]^+ Cp^*_2Mn^-$; Farben: Kalium lila, Mn gelb, Sauerstoff rot, Kohlenstoff grau, Wasserstoff weiß

Die Verbindung $[K(THF)_2]^+ Cp^*_2Mn^-$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ mit zwei kristallographisch unterschiedlichen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Cp^* -Ringe in den beiden $Cp^*_2Mn^-$ Molekülen sind jeweils quasi-parallel (0.20° bzw. 0.28° Abweichung). Der Abstand zwischen den Manganatomen und den geometrischen Mittelpunkten der Cp^* Ringe beträgt 1.67 \AA . Die Mn-C-Bindungslängen unterscheiden sich mit $2.062(4)$ - $2.079(4) \text{ \AA}$ bzw. $2.053(4)$ - $2.084(4) \text{ \AA}$ kaum und sind sehr ähnlich zu den Fe-C-Bindungslängen ($2.045(3)$ - $2.053(2) \text{ \AA}$)^[90] in isoelektronischem Decamethylferrocen (ebenfalls d^6 -low spin). Erwartungsgemäß sind für die C-C-Bindungslängen im Cp^* -Ring keine Auffälligkeiten zu beobachten ($1.426(5)$ - $1.449(5) \text{ \AA}$). Das Kalium-Ion koordiniert an zwei Cp^* -Ringe (verbrückend) und zwei THF-Moleküle, wodurch sich eine polymere Kettenstruktur ergibt, die auch die geringe Löslichkeit der Verbindung bei Raumtemperatur erklärt. Bedingt durch die geringe Löslichkeit sowie durch paramagnetische Verunreinigungen gelang es nicht, die Verbindung NMR-spektroskopisch zu charakterisieren.

	$Cp^*_2Mn^-$ ($3d^6$)	Cp^*_2Mn ($3d^5$) ^[58]	$Cp^*_2Mn^+$ ($3d^4$) ^[152]	$Cp^*_2Mn^{2+}$ ($3d^3$)
Mn-C- Abstand in \AA	2.053(4)- 2.084(4)	2.105(2)- 2.118(2)	2.124(5)- 2.148(5)	2.205(2)- 2.226(3)

Tabelle 9: Übersicht der Mn-C-Bindungslängen für $[Cp^*_2Mn]^n$; $n=+2, +1, 0, -1$

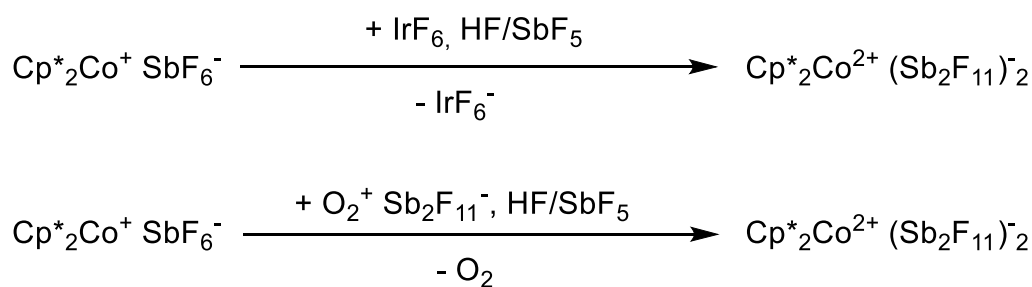
Vergleicht man die Mn-C-Bindungslängen der Cp*₂Mn Grundkörper in unterschiedlichen Oxidationsstufen, so werden signifikante Unterschiede deutlich. Das Cp*₂Mn⁻ Anion weist die kürzesten Mn-C-Bindungslängen auf. Mit einer d⁶-Elektronenkonfiguration ist es isoelektronisch zu Cp*₂Fe, das ähnlich lange Metall-Kohlenstoff-Bindungen hat. Mit zunehmender Oxidationsstufe des Mangans bzw. abnehmender d-Elektronenzahl werden die Mn-C-Bindungen immer länger. Dieses ist auf den schwach bindenden Charakter der Molekülorbitale zurückzuführen, aus dem die Elektronen entfernt werden.

Durch die strukturelle Charakterisierung des Cp*₂Mn⁻ Anions sowie des Cp*₂Mn²⁺ Dikations in dieser Arbeit ist Cp*₂Mn das erste Metallocen, vom dem Kristallstrukturen in vier verschiedenen Oxidationsstufen existieren.

Oxidation von Decamethylcobaltocen

Während Decamethylcobaltocen als 19-Valenzelektronenkomplex ein sehr starkes Reduktionsmittel darstellt (Cp*₂Co/Cp*₂Co⁺ bei E = -1.47 V (in CH₃CN, vs. SCE)^[63] und daher äußerst sauerstoffempfindlich ist, weist das Cobaltocenium-Kation eine extrem hohe Stabilität auf. Erst bei +3.15 V in SO₂ als Lösungsmittel bei -70 °C kann die reversible Oxidation zum Dikation beobachtet werden.^[38] Solch extreme Redoxpotentiale können nur von den stärksten chemischen Oxidationsmitteln (vergleichbar mit elementarem Fluor) erreicht werden.

Auch für das Decamethylcobaltocenium-Ion Cp*₂Co⁺ ist eine ähnlich hohe chemische Stabilität zu erwarten. So gelingt erstaunlicherweise die präparative Darstellung von Cp*₂Co²⁺ nicht durch Verwendung sehr starker Oxidationsmittel wie AsF₅ in SO₂ oder XeF⁺ Sb₂F₁₁⁻ in HF/SbF₅. Erst bei Verwendung von IrF₆ als Oxidationsmittel kann eine Farbveränderung der Lösung von gelb-orange (Cp*₂Co⁺) zu blutrot (Cp*₂Co²⁺) in HF/SbF₅ beobachtet werden. Aus der Lösung konnten beim Abkühlen auf -80 °C dunkle Einkristalle von Cp*₂Co²⁺ (Sb₂F₁₁)⁻² erhalten werden.

Abbildung 38: Darstellung von $[\text{Cp}^*_2\text{Co}]^{2+} (\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2^-$

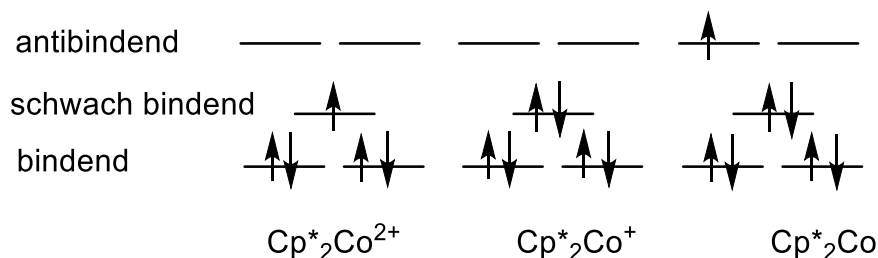
$\text{Cp}^*_2\text{Co}^{2+} (\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2^-$ ist isostrukturell zur analogen Eisenverbindung. Die asymmetrische Einheit enthält jeweils ein halbes (Decamethyl-)Metallocendikation sowie ein $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ Ion, die durch die Symmetrieoperationen jeweils verdoppelt werden. Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/n$ mit nahezu identischen Zellkonstanten. Die Co-C-Bindungslängen betragen 2.117(3)-2.129(3) Å. Die Methylgruppen sind in gestaffelter Konformation, die Cp^* -Ringe parallel. Der Abstand zwischen dem Mittelpunkt der Cp^* -Ringe und dem Cobaltatom beträgt 1.730 Å.

Aufgrund der riskanten Herstellung^[153] von IrF_6 durch Druckfluorierung von elementarem Iridium bei hohen Temperaturen im Autoklaven erschien es sinnvoll, ein anderes Oxidationsmittel einzusetzen, dessen Herstellung und Handhabung weniger problematisch ist. So ist IrF_6 extrem empfindlich gegenüber reduzierend wirkenden Verunreinigungen wie Wasser oder chlorhaltigen Verbindungen. Letztere werden von IrF_6 zu blauem $\text{Cl}_4^+ \text{IrF}_6^-$ oxidiert.^[154]

Alternativ lässt sich Cp^*_2Co^+ auch mit $\text{O}_2^+ \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ in HF/SbF_5 zu $\text{Cp}^*_2\text{Co}^{2+}$ oxidieren. Auch hier konnten Einkristalle von $\text{Cp}^*_2\text{Co}^{2+} (\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2^-$ erhalten werden, allerdings diesmal in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbcn$. Die Co-C-Bindungslängen liegen hier im Bereich von 2.089(6)-2.119(6). Die Methylgruppen der Cp^* -Ringe sind in annähernd ekliptischer Konformation (11° verdreht). Die beiden Cp^* -Ringe sind annähernd parallel (2.55° Abknickwinkel). Der Abstand zwischen dem Mittelpunkt der Cp^* -Ringe und dem Cobaltatom beträgt 1.714 Å, der Winkel zwischen beiden Mittelpunkten 177.57°.

Cp*₂Co²⁺ (Sb₂F₁₁)₂ ; P21/nCp*₂Co²⁺ (Sb₂F₁₁)₂ ; PbcnAbbildung 39: Strukturen der Cp*₂Co²⁺ -Dikationen

In beiden Strukturen des Cp*₂Co²⁺ Dikations ähneln die Co-C-Bindungslängen eher denen von Cp*₂Co (2.091(1)-2.111(1) Å)^[155] und sind somit deutlich länger als im Cp*₂Co⁺ Ion (2.047(2)-2.058(2) Å).^[156] Das Cp*₂Co⁺ Ion weist aufgrund seiner 3d⁶-Elektronenkonfiguration die stärksten Metall-Kohlenstoffbindungen auf. Im Dikation (3d⁵) „fehlt“ ein Elektron in schwach bindenden Orbitalen, im Neutralteil (3d⁷) führt die Anwesenheit eines Elektrons in antibindenden Orbitalen zu einer Schwächung der Co-C-Bindung. Die Struktur des Cp*₂Co²⁺ Dikations lässt sich gut mit DFT-Rechnungen (M06L/Def2TZVPP) reproduzieren: Für ekliptisches Cp*₂Co²⁺ in C_{2v}-Symmetrie ergeben sich Bindungslängen von 2.087-2.115 Å.

Abbildung 40: Orbitaldiagramm für [Cp*₂Co]ⁿ; n=0, +1, +2

Aufgrund der extremen Reduktionsanfälligkeit von $\text{Cp}^*_2\text{Co}^{2+} (\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2^-$ erscheint es ausgeschlossen die Verbindung mittels SQUID zu charakterisieren. Die Charakterisierung mittels X-Band-EPR-Spektroskopie wird durch Zersetzungsprodukte bzw. überschüssiges O_2^+ $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ erschwert. Da das Spektrum keine Hyperfeinaufspaltung von ^{59}Co erkennen ließ, steht eine zuverlässige Zuordnung hier noch aus.

Das $\text{Cp}^*_2\text{Co}^{2+}$ Dikation ist ein seltenes Beispiel einer Organocobalt-Verbindung in der Oxidationsstufe +4.^[110] Die Oxidationsstufen +2 und +3 werden in der Koordinationschemie viel häufiger angetroffen. Auch wenn das genaue elektrochemische Potential zur Oxidation von Cp^*_2Co^+ zu $\text{Cp}^*_2\text{Co}^{2+}$ nicht bekannt ist, so kann trotzdem davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um die am stärksten oxidierend wirkende Organometallverbindung handelt, die strukturell charakterisiert werden konnte.

Oxidation von Decamethylnickelocen

Decamethylnickelocen ist ein 20-Valenzelektronenkomplex und zeigt daher eine hohe Reaktivität schon gegenüber schwachen Oxidationsmitteln, z.B. C_{60} unter Bildung von $\text{Cp}^*_2\text{Ni}^+ \text{C}_{60}^-$ ^[157] oder Elektrophilen.^[158] Die Verbindung ist luftempfindlich, zersetzt sich aber langsam trotz Lagerung in der Glovebox bei Raumtemperatur. Die Synthese erfolgt aus NiBr_2 und Cp^*Li .^[158-159] Kölle et al. gelang die chemische Oxidation von Cp^*_2Ni zum Mono- und Dikation.^[160] Während die erste Oxidation bei einem Potential von -0.73 V (in CH_2Cl_2 vs. SCE) z.B. durch Oxidationsmittel wie CuCl in Wasser oder Hexachlorethan in Toluol erfolgen kann, ist für die Oxidation zu Dikation (Potential +0.37 V in CH_2Cl_2 vs. SCE) die Verwendung stärkerer Oxidationsmittel wie Brom nötig.^[158, 160] Aufgrund der Unlöslichkeit des Dikations in unpolaren Lösungsmitteln bzw. der Zersetzung in koordinierenden Lösungsmitteln konnte $\text{Cp}^*_2\text{Ni}^{2+}$ nicht strukturell charakterisiert werden. Im Gegensatz zu relativ stabilem $\text{Cp}^*_2\text{Ni}^{2+}$ ist $\text{Cp}_2\text{Ni}^{2+}$ deutlich instabiler (schnelle Zersetzung bei 0°C) und daher nur elektrochemisch detektierbar.^[161] In einer späteren elektrochemischen

Arbeit konnte auch für Nickelocen festgestellt werden, dass koordinierende Lösungsmittel zur Zersetzung des Dikations führen,^[162] während es in lewis-aciden Salzschnmelzen (mit AlCl_3) deutlich haltbarer ist.^[163]

Von bislang nicht kristallographisch charakterisiertem Decamethylnickelocen Cp^*_2Ni konnten Einkristalle erhalten werden (Raumgruppe C2/m), die jedoch eine extreme Fehlordnung aufwiesen. Die Kristallstrukturmessung wurde nur bei $-86\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, da bei deutlich tieferen Temperaturen die Kristalle aufgrund einer Phasenumwandlung zersprangen. Die Ni-C-Bindungslängen sind im Bereich vom $2.167(4)$ - $2.177(4)$ Å.

Die Oxidation von Decamethylnickelocen Cp^*_2Ni zu $\text{Cp}^*_2\text{Ni}^{2+}$ gelingt in Anlehnung an die Arbeiten von Kölle^[160] mit Brom in Dichlormethan. Unter Verwendung eines großen Bromüberschusses kann das Polybromid $[\text{Br}_{18}]^{2-}$ mit $\text{Cp}^*_2\text{Ni}^{2+}$ als Kation isoliert werden, das strukturell charakterisiert werden konnte. Das $[\text{Br}_{18}]^{2-}$ Dianion kann auch als Kombination von zwei $[\text{Br}_9]^-$ Monoanionen aufgefasst werden. Die Unterscheidung ist hier schwierig, da die Anionen eine netzwerkartige Struktur ausbilden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe Pbca . Das $\text{Cp}^*_2\text{Ni}^{2+}$ Dikation weist eine gestaffelte Konformation mit parallelen Cp^* Ringen auf. Die Ni-C-Bindungen haben eine Länge von $2.054(2)$ - $2.086(2)$ Å und sind damit von ähnlicher Länge wie im isoelektronischen Cp^*_2Fe . Das zentrale Bromid-Ion Br1 wird verzerrt quadratisch-pyramidal von fünf Br_2 -Molekülen koordiniert.

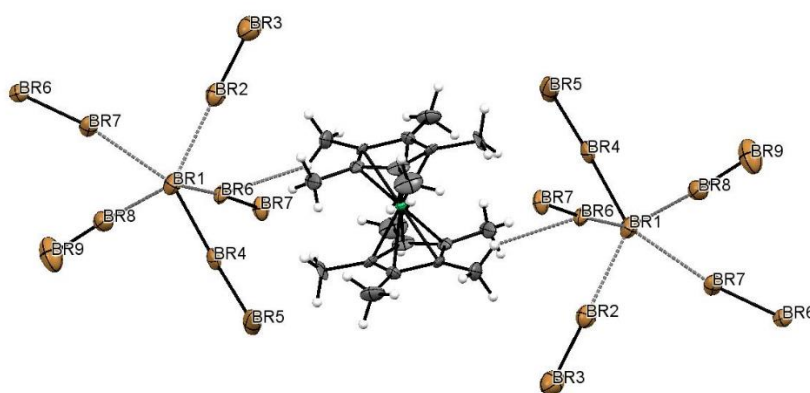
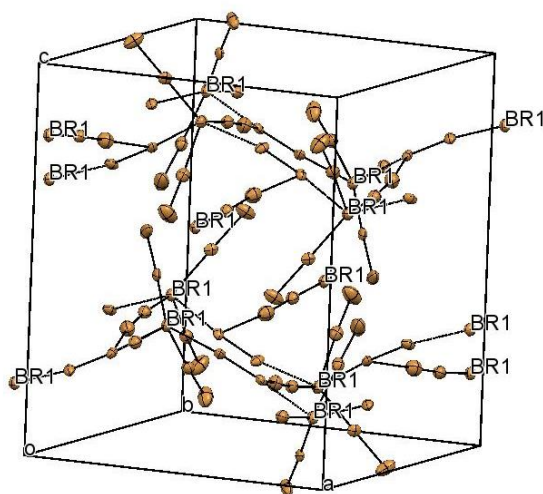


Abbildung 41: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cp}^*_2\text{Ni}^{2+} (\text{Br}_9)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ – Darstellung der Br-Br-Kontakte um Br1 – CH_2Cl_2 ist nicht abgebildet

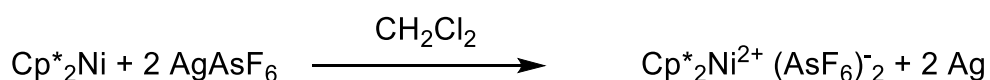
Kurze Br-Br-Kontakte in Å		Lange Br-Br-Kontakte in Å	
Br2-Br3	2.290(3)	Br1-Br4	2.797(3)
Br8-Br9	2.312(3)	Br1-Br2	2.999(3)
Br6-Br7	2.348(2)	Br1-Br6	3.046(3)
Br4-Br5	2.384(2)	Br1-Br8	3.048(3)
		Br1-Br7	3.163(3)

Tabelle 10: Länge der Br-Br-Kontakte in $\text{Cp}^*_2\text{Ni}^{2+} (\text{Br}_9)^{-2} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ Abbildung 42: Brom-Netzwerk in der Kristallstruktur von $\text{Cp}^*_2\text{Ni}^{2+} (\text{Br}_9)^{-2} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

In elementarem Brom beträgt die Br-Br-Bindungslänge im Festkörper bei -150°C $2.27(10) \text{ \AA}$ ^[164] bzw. $2.294(2) \text{ \AA}$.^[165] Vergleicht man die Br-Br-Abstände der Br_2 -Moleküle, die an das zentrale Br- Ion koordinieren, so sind diese im Mittel etwas länger als in elementarem Brom. Dieses ist auf den charge-transfer von Br in das LUMO (σ^*) des Br_2 -Moleküls zurückzuführen, was mit einer leichten Verlängerung der Br-Br-Bindungen einhergeht.

In den vergangenen Jahren konnten einige höhere Polybromid-Ionen kristallographisch charakterisiert werden, z.B. in $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]^+\text{Br}_9^-$ ^[166-167], $[\text{PNP}]^+ [\text{Br}_{11} \cdot \text{Br}_2]^-$ ^[168], $[\text{NC}_9\text{H}_{20}]^{+2} [\text{Br}_{20}]^{2-}$ ^[169], $[\text{NC}_{13}\text{H}_{30}]^{+2} [\text{Br}_{20}]^{2-}$ ^[170] oder $[\text{PC}_{16}\text{H}_{36}]^{+2} [\text{Br}_{24}]^{2-}$.^[171] Diese Verbindungen sind von Interesse, da mit geeigneten Kationen Polybromide ionische Flüssigkeiten mit hoher elektrischer Leitfähigkeit bilden.^[172]

Anstelle von Polybromiden als schwach koordinierenden Anionen kann das $\text{Cp}^*_2\text{Ni}^{2+}$ Dikation auch mit Hexafluorometallaten als Gegenion synthetisiert werden. So gelingt die Oxidation von Decamethylnickelocen mit zwei Äquivalenten AgAsF_6 in Dichlormethan unter Bildung von unlöslichem $\text{Cp}^*_2\text{Ni}^{2+} (\text{AsF}_6)^{-2}$. In wasserfreier HF ist die orange-farbene Verbindung gut löslich und kann von abgeschiedenem elementarem Silber abgetrennt werden. Einkristalle der Zusammensetzung $\text{Cp}^*_2\text{Ni}^{2+} (\text{AsF}_6)^{-2} \cdot 5 \text{HF}$ werden beim Abkühlen auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten (Raumgruppe Pnma).

Abbildung 43: Synthese von $\text{Cp}^*_2\text{Ni}^{2+}$

Diamagnetisches $\text{Cp}^*_2\text{Ni}^{2+}$ (d_6 low spin) ist isoelektronisch zu Cp^*_2Fe , daher ähneln sich auch die Strukturen sehr. In $\text{Cp}^*_2\text{Ni}^{2+} (\text{AsF}_6)^{-2}$ hat das Dikation eine ekliptische Konformation mit quasi-parallelen Cp^* -Ringen (Abweichung 0.60°). Der Abstand zwischen dem geometrischen Mittelpunkt der Cp^* -Ringe und dem Nickelatom beträgt $1.68\text{-}1.69\text{ \AA}$, was einen typischen Wert für ein d^6 -low-spin-Metallocen darstellt. Die Ni-C-Bindungslängen sind mit $2.073(5)\text{-}2.093(7)\text{ \AA}$ etwas länger als im isoelektronischen Decamethylferrocen ($2.045(3)\text{-}2.053(2)\text{ \AA}$)^[90]. Die Ni-F-Abstände weisen eine Länge von $> 4.7\text{ \AA}$ auf.

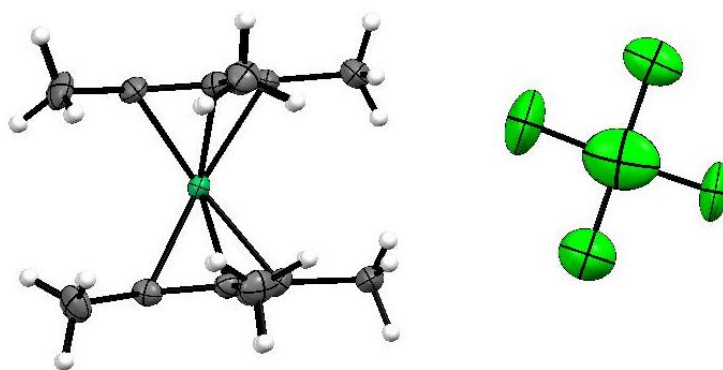


Abbildung 44: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cp}^*_2\text{Ni}^{2+} (\text{AsF}_6)^{-2} \cdot 5 \text{HF}$; ein AsF_6^- sowie HF-Moleküle nicht dargestellt

Das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Cp}^*_2\text{Ni}^{2+}$ in HF zeigt ein Singulett bei 1.67 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum können die Signale bei 6.31 bzw. 117.34 ppm den Methylgruppen bzw. den Ring-Kohlenstoffatomen zugeordnet werden.

Im Allgemeinen tritt die Oxidationsstufe +2 in Nickelverbindungen wesentlich häufiger auf als die Oxidationsstufe +4.^[173] Insbesondere für Organometallverbindungen ohne stickstoffhaltige oder sauerstoffhaltige Liganden ist die Oxidationsstufe +4 für Nickel sehr selten.^[174] So konnte erst 2009 die erste Tetraalkylnickel(IV)-Verbindung dargestellt und strukturell charakterisiert werden.^[175] Allerdings sind Ni(IV)-Verbindungen wichtige Intermediate in Katalysezyklen vor der reduktiven Eliminierung, die teilweise sogar isoliert werden können.^[176]

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass Nickel(IV)-fluoride (zusammen mit den analogen Ag(III)-Verbindungen) die stärksten bekannten Oxidationsmittel darstellen.^[177] So zerfällt NiF_4 bereits in der Kälte unter Abspaltung von elementarem Fluor zu NiF_3 und später NiF_2 , wobei NiF_3 noch Xenon zu XeF_6 oxidieren kann.^[178] Lösungen von NiF_4 in HF/ SbF_5 sind auch in der Lage, PtF_6^- zu PtF_6 zu oxidieren,^[179] das allgemein als stärkstes Oxidationsmittel gilt, da es bei Raumtemperatur Xe ^[180] oder O_2 ^[181] oxidiert.

Auch wenn die Existenz des 17-Elektronenkomplexes $\text{Cp}^*_2\text{Co}^{2+}$ denkbar erscheinen lässt, dass die isoelektronische Verbindung $\text{Cp}^*_2\text{Ni}^{3+}$ existieren könnte, sind die Chancen eher gering. Bei einer Testreaktion von $\text{Cp}^*_2\text{Ni}^{2+}$ mit IrF_6 in HF konnte zumindest keine (Farb-) Reaktion beobachtet werden, so dass die Oxidationskraft von IrF_6 vermutlich noch nicht ausreicht. Bei den wenigen noch extremeren Oxidationsmitteln hingegen drohen Fluorierungsreaktionen anstelle des Elektronentransfers, so dass sich die Ni(V)-Verbindung $\text{Cp}^*_2\text{Ni}^{3+}$ präparativ wahrscheinlich nicht darstellen lässt.

Oxidation von Decamethylchromocen

Decamethylchromocen ist als 16-Valenzelektronenkomplex eine äußerst reaktive Verbindung mit zwei ungepaarten d-Elektronen. Die Synthese

erfolgt aus Chrom(II)-acetat mit zwei Äquivalenten Cp^*Na in THF bei Raumtemperatur.^[63] Mit einem Redoxpotential von -1.04 V (in CH_3CN , vs. SCE)^[63] für die Oxidation von Cp^*_2Cr zu Cp^*_2Cr^+ stellt es ein starkes Reduktionsmittel dar, wobei das gebildete Cp^*_2Cr^+ die für Chromverbindungen typische Oxidationsstufe +3 aufweist. Erstaunlicherweise reagiert Cp^*_2Cr sogar mit SF_6 unter Bildung von Spezies wie $\text{Cp}^*_2\text{Cr}^+ [\text{Cp}^*\text{CrF}_5\text{CrCp}^*]^-$ oder $[\text{Cr}_8\text{Cp}^*_6\text{F}_{18}]$.^[182] Diese Tatsache ist insofern bemerkenswert, als SF_6 so reaktionsträge ist, dass es selbst mit geschmolzenem Natrium nicht reagiert. Wie andere Metallocene auch reagiert Decamethylchromocen mit schwachen Oxidationsmitteln wie Tetracyanoethen in einer Redoxreaktion unter Bildung des Salzes $\text{Cp}^*_2\text{Cr}^+ [\text{C}_2(\text{CN})_4]^-$.^[183]

Die Umsetzung von Decamethylchromocen mit starken Oxidationsmitteln ist nie untersucht worden. Tatsächlich ergeben diese Reaktionen vollkommen unterschiedliche Produkte, die mittels Kristallstruktur identifiziert werden konnten. Da die Reaktionen teilweise Gemische unterschiedlicher Verbindungen liefern, die kaum präparativ voneinander trennbar sind, gestaltet sich die vollständige Charakterisierung dieser Verbindungen als schwierig.

Bei der Reaktion von Decamethylchromocen mit der kaum oxidierend wirkenden Supersäure HF/PF_5 wird unter Wasserstoffentwicklung $\text{Cp}^*_2\text{Cr}^+ \text{PF}_6^-$ gebildet. Dabei wirken lediglich die Protonen als Oxidationsmittel. Gelbe Einkristalle der Zusammensetzung $\text{Cp}^*_2\text{Cr}^+ \text{PF}_6^- \cdot \text{HF}$ (tetragonale Raumgruppe $I4/m$) konnten aus HF erhalten werden. Die parallelen Cp^* -Ringe liegen in gestaffelter Konformation vor. Die Cr-C-Bindungslängen haben mit 2.195(3)-2.209(2) eine ähnliche Länge wie die Mn-C-Bindungen in isoelektronischem $\text{Cp}^*_2\text{Mn}^{2+}$.

Im Gegensatz zu PF_5 ist SbF_5 ein starkes Oxidationsmittel. Decamethylchromocen reagiert mit HF/SbF_5 in der Kälte zu einem gelben Niederschlag (vermutlich $\text{Cp}^*_2\text{Cr}^+ \text{SbF}_6^-$), der beim Erwärmen auf Raumtemperatur unter Bildung einer blauen Lösung langsam verschwindet. Die Strukturbestimmung an den blauen Einkristallen (Raumgruppe $P2(1)/c$) lieferte $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{SbF}_6)_2]_2$, das zwei kristallographisch unterschiedliche

Cluster in der asymmetrischen Einheit aufweist, die Bindungslängen unterscheiden sich jedoch kaum. Offensichtlich wird unter den Reaktionsbedingungen keine isolierbare Chromverbindung mit einer Oxidationsstufe $> +3$ gebildet. Stattdessen wird ein Cp*-Ring vermutlich in protonierter Form abgespalten.

$[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{SbF}_6)_2]_2$ liegt als dimerer Halbsandwich-Komplex vor, wobei die Chromatome über zwei SbF_6^- Ionen als Chelatliganden verbrückt sind. Neben der η^5 -Koordination des Chromatoms an den Cp*-Ring weist das Chromatom auch noch eine Bindung zu einem Fluoratom eines terminalen SbF_6^- Liganden auf. Die Chrom-Fluor-Abstände zu den verbrückenden SbF_6^- Ionen sind mit 2.047(2) Å und 2.072(2) Å (bzw. 2.029(3) Å und 2.063(2) Å) etwas länger als zum terminalen SbF_6^- Liganden (2.006(3) Å bzw. 2.003(3) Å).

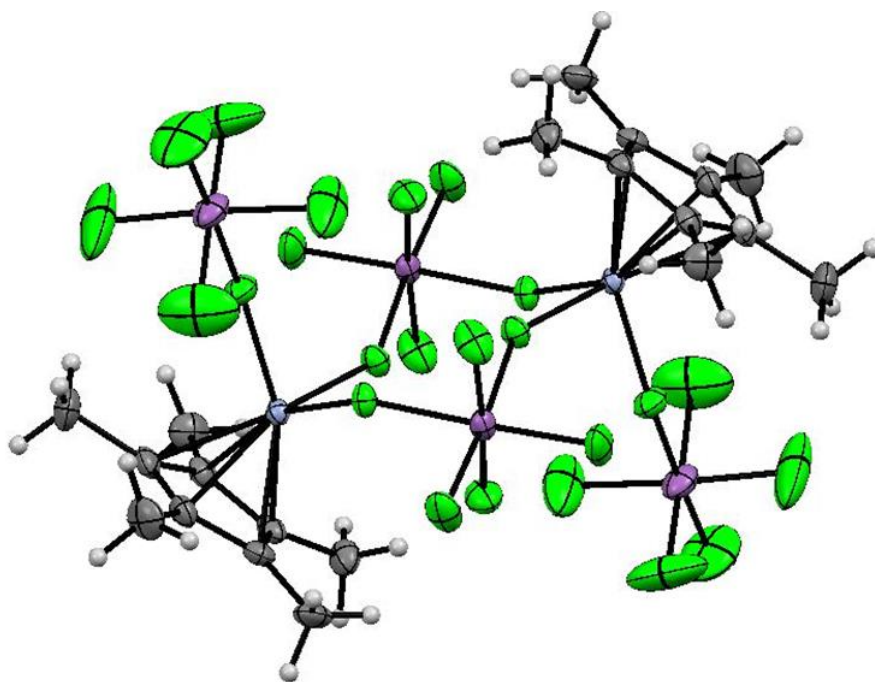


Abbildung 45: Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{SbF}_6)_2]_2$

Vergleicht man die Cr-F-Abstände mit denen anderer fluorhaltiger Cp*Cr(III) Verbindungen,^[182] so zeigt sich, dass in $\text{Cp}^*\text{CrF}_2(\text{dmap})$ die Cr-F-Bindungen deutlich kürzer sind (1.868(2) Å). Auch im Fall von verbrückenden Fluoratomen (z.B. in $[\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2\text{F}_5]^-$) sind die Cr-F-Abstände mit 1.9655(5) Å immer noch kürzer als in $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{SbF}_6)_2]_2$. Obwohl also die Cr-F-Bindungen in $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{SbF}_6)_2]_2$ weniger kovalent bzw. schwächer sind als

in den anderen diskutierten Verbindungen, ist hier SbF_6^- definitiv kein schwach koordinierendes Anion. Das Ausmaß der Wechselwirkung spiegelt sich auch darin wider, dass die an das Chromatom koordinierenden Fluoratome signifikant längere Bindungen zum Antimonatom haben als die nicht koordinierenden Fluoratome (1.928(2)-1.975(3) Å gegenüber 1.831(4)-1.864(3) Å).

Die Chrom-Kohlenstoff-Bindungslängen in $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{SbF}_6)_2]_2$ sind mit 2.185(4)-2.209(4) Å etwas kürzer als die in $\text{Cp}^*\text{CrF}_2(\text{dmap})$ oder in $[\text{Cp}^*_2\text{Cr}_2\text{F}_5]^-$ mit 2.232(3)-2.261(3) Å bzw. 2.226(2)-2.247(2) Å.

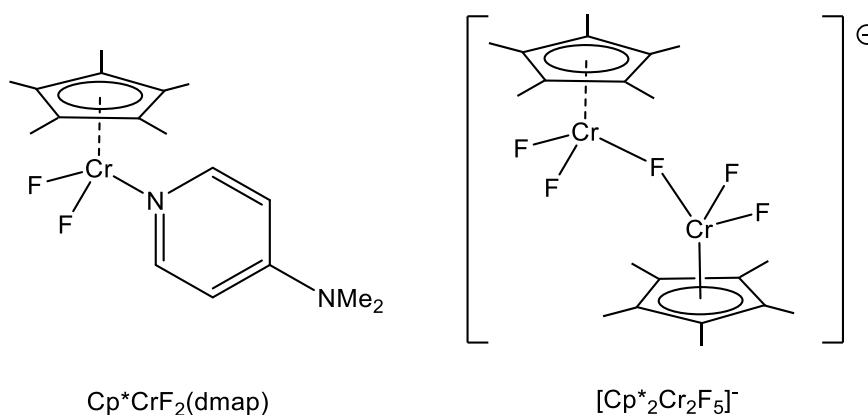
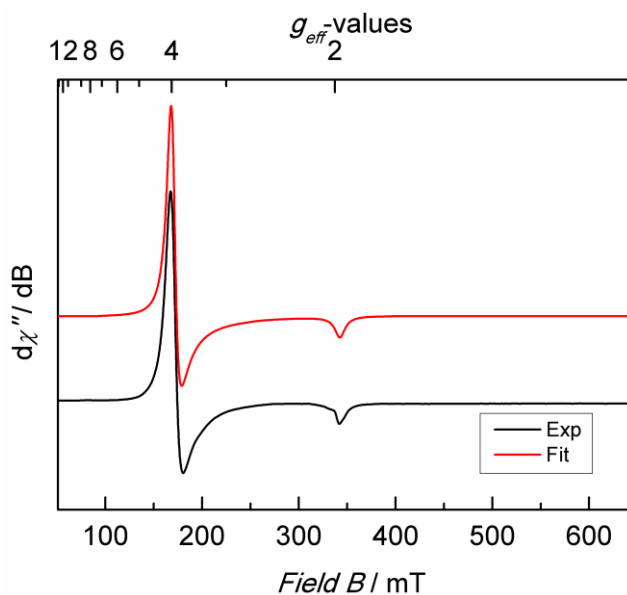
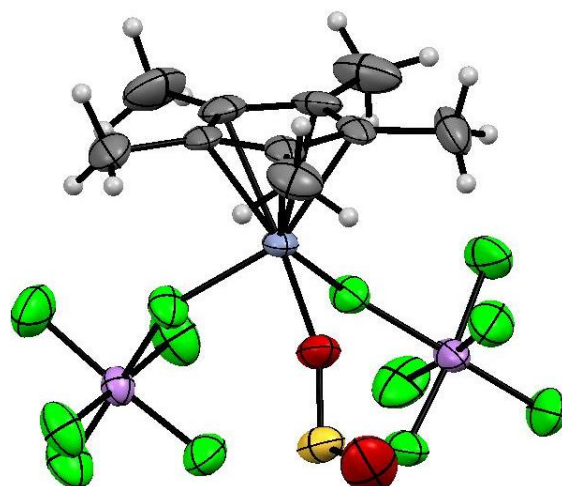


Abbildung 46: Strukturell bekannte Cp-Cr(III)-Fluoride

Das X-Band EPR-Spektrum einer gefrorenen Lösung von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{SbF}_6)_2]_2$ bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt ein axiales Spektrum, typisch für ein System mit $S = 3/2$. Das simulierte Spektrum mit g-Werten von $g_x=g_y=3.96$ sowie $g_z=1.97$ ähnelt sehr stark dem gemessenen Spektrum.

Abbildung 47: X-Band EPR-Spektrum von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{SbF}_6)_2]_2$

Wird zur Oxidation von Decamethylchromocen AsF_5 in SO_2 verwendet, entsteht der Halbsandwichkomplex $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{OSO})(\text{AsF}_6)_2] \cdot \text{SO}_2$, der aus HF auskristallisiert werden konnte. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit drei kristallographisch unterschiedlichen Molekülen in der asymmetrischen Einheit sowie mit einem fehlgeordneten nicht-koordinierenden SO_2 -Molekül.

Abbildung 48: Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{OSO})(\text{AsF}_6)_2] \cdot \text{SO}_2$, fehlgeordnetes SO_2 nicht dargestellt

Vergleicht man die Cr-C- sowie die Cr-F-Bindungslängen in $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{SbF}_6)_2]_2$ und in $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{OSO})(\text{AsF}_6)_2$, so sind nur sehr geringe Unterschiede erkennbar. Die hohe Lewis-Acidität beider Verbindungen spiegelt sich darin wider, dass im Fall der Antimonverbindung SbF_6^- als verbrückender Ligand auftritt, während im Fall der Arsenverbindung normalerweise nur schwach koordinierendes SO_2 als Ligand an das Chromatom gebunden ist. Leider verhindert diese Reaktivität die Handhabung der Verbindungen in organischen Lösungsmitteln.

Bindung	Molekül 1	Molekül 2	Molekül 3
Cr-C, Länge in Å	2.186(8)- 2.215(7)	2.192(7)- 2.220(8)	2.165(10)- 2.217(9)
Cr-O, Länge in Å	2.065(6)	2.057(6),	2.043(6)
Cr-F, Länge in Å	2.026(5), 2.036(5),	2.027(5), 2.029(5)	2.036(5), 2.036(5)

Tabelle 11: Übersicht wichtiger Bindungslängen in $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{OSO})(\text{AsF}_6)_2]$

Betrachtet man die Versuche zu Cp^*_2Cr in ihrer Gesamtheit, so wird klar, dass bei dem am schwächsten oxidierenden System HF/PF_5 kein Cp^* -Ring abgespalten wird, während HF/SbF_5 oder SO_2/AsF_5 zum Verlust eines Cp^* -Ringes führen. Um die Hypothese zu testen, dass die Abspaltung eines Cp^* -Ringes durch Oxidation von Cp^*_2Cr^+ verursacht wird, wurde Cp^*_2Cr^+ PF_6^- in HF mit Xenondifluorid umgesetzt.

Bei der Umsetzung der gelb-braunen Lösung ($\text{Cp}^*_2\text{Cr}^+ \text{PF}_6^-$) mit XeF_2 ändert sich die Farbe nach rotbraun beim Erwärmen auf Raumtemperatur. Da sich beim Abkühlen auf -80°C kein Niederschlag bildet, muss PF_5 als Fällungsmittel dazu kondensiert werden. Der dabei entstehende braune Niederschlag konnte mittels Kristallstruktur als $[\text{Cp}^*_2\text{CrF}_2]^{2+} (\text{PF}_6^-)_2 \cdot 3 \text{HF}$ identifiziert werden (Raumgruppe $I4mm$). Es handelt sich hier also um eine Organochrom-Fluor-Verbindung in der Oxidationsstufe +6, leider sind jedoch die Fluorliganden am Chromatom stark fehlgeordnet. Aufgrund der

in das Kristallgitter eingebauten HF ist der Schmelzpunkt der Verbindung sehr niedrig (geschätzt $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$), so dass die Kristalle beim Versuch, diese aus der kalten HF abzudekantieren, sich wieder auflösen bzw. schmelzen. Paramagnetische Verunreinigungen haben bisher die Aufnahme aussagekräftiger NMR-Spektren verhindert. Bei allen Versuchen, PF_6^- z.B. gegen AsF_6^- oder SbF_6^- auszutauschen, schienen zwar Reaktionen stattzufinden, es konnten jedoch keine Einkristalle erhalten werden und es traten auch verstärkt Zersetzungsreaktionen auf.

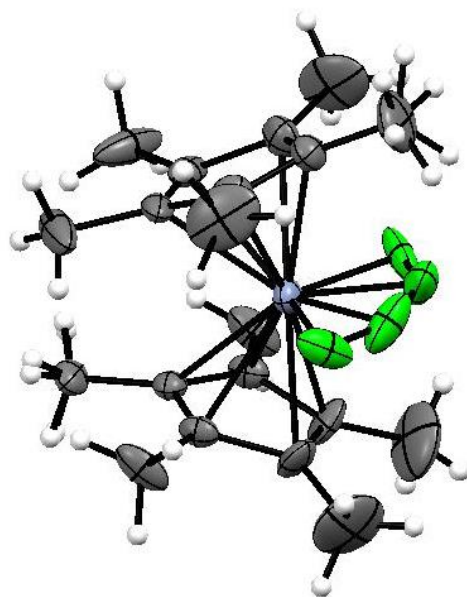


Abbildung 49: fehlgeordnete Struktur von $[\text{Cp}^*_2\text{CrF}_2]^{2+} (\text{PF}_6^-)_2 \cdot 3 \text{HF}$; HF und PF_6^- Ionen sind nicht dargestellt

Auch wenn die Charakterisierung von $[\text{Cp}^*_2\text{CrF}_2]^{2+} (\text{PF}_6^-)_2$ bislang nur unzureichend ist, lassen sich jedoch einige Erkenntnisse aus der Reaktion gewinnen. Im Gegensatz zu den Reaktionen mit AsF_5 oder SbF_5 kommt es hier nicht zu einer Abspaltung eines Cp^* -Ringes. Anstelle dessen wirkt XeF_2 als Fluorierungsmittel. Chrom(VI)-Verbindungen sind im Allgemeinen starke Oxidationsmittel (z.B. CrO_4^{2-}) und werden durch starke Donorliganden wie O^{2-} stabilisiert. Die Existenz von $[\text{Cp}^*_2\text{CrF}_2]^{2+}$ als Organochrom(VI)-Verbindung stellt sicherlich eine absolute Ausnahme dar. Sogar F^- ist kein guter Ligand, um Cr(VI) zu stabilisieren. So zerfällt CrF_6 ^[184], so fern es sich überhaupt bildet, unter normalen Bedingungen zu CrF_5 und $\frac{1}{2} \text{F}_2$.^[185] Im Fall von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{SbF}_6)_2]_2$ und $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{OSO})(\text{AsF}_6)_2]$ sind SbF_6^- und AsF_6^- so

schlechte σ -Donor-Liganden, dass maximal die Oxidationsstufe + 3 stabilisiert werden kann. Das $\text{Cp}^*_2\text{Cr}^{2+}$ Dikation konnte jedoch in keiner Form nachgewiesen werden.

Oxidation von Decamethylosmocen

Aufgrund der erfolgreichen Oxidation von Cp^*_2Fe zu $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ erschien die analoge Untersuchung der schweren Homologen Cp^*_2Ru und Cp^*_2Os lohnenswert. Ruthenocen und Osmocen bzw. ihre Derivate stellen eine Ausnahme in der zweiten und dritten Übergangsmetallreihe dar, da sie eine ferrocenartige Struktur mit parallelen Cp-Ringen ohne zusätzliche M-H- oder M-M-Bindungen aufweisen.

Von Cp^*_2Ru ist bereits bekannt, dass das Radikal-Monokation durch Oxidation von Cp^*_2Ru mit Silbersalzen erzeugt werden kann. Allerdings ist Cp^*_2Ru^+ instabil und zersetzt sich unter Deprotonierung innerhalb von Stunden bei Raumtemperatur. Die elektrochemische Oxidation zu $\text{Cp}^*_2\text{Ru}^{2+}$ (bei + 1.25 V vs. SCE) ist irreversibel.^[186-187]

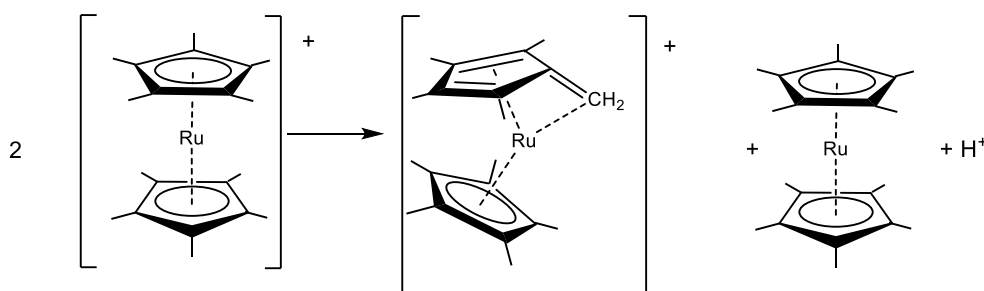
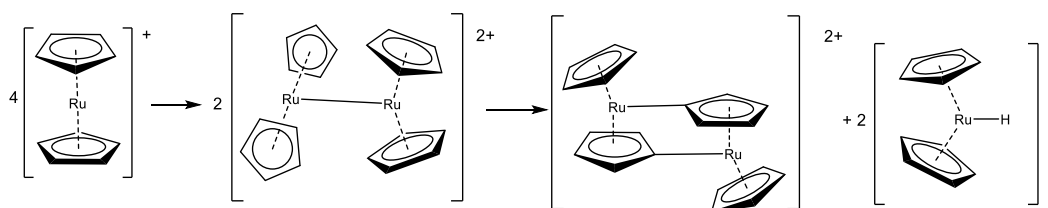


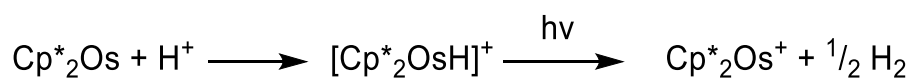
Abbildung 50: Zersetzung von Cp^*_2Ru^+

Das unsubstituierte Cp_2Ru^+ Kation dimerisiert hingegen unter Ausbildung einer Metall-Metall-Bindung bzw. unter Metallierung der Cp-Ringe. Weiterhin wird bei der elektrochemischen Synthese von Cp_2Ru^+ auch $[\text{Cp}_2\text{RuH}]^+$ als Nebenprodukt gebildet.^[188-189]

Abbildung 51: Zersetzung von Cp₂Ru⁺

Im Fall von Cp₂Os wird anstatt des Monokations ein dimeres Dikation [(Cp₂Os)₂]²⁺ mit Os-Os-Einfachbindung erhalten.^[190] Im Gegensatz dazu weist die Kristallstruktur von Cp*₂Os⁺ BF₄⁻^[191] eine monomere Struktur auf (wie Cp*₂Re).^[192] Vermutlich verhindert hier der sterische Anspruch der zehn Methylgruppen die Dimerisierung. Aufgrund der deutlich größeren Stabilität von Cp*₂Os⁺ gegenüber Cp*₂Ru⁺ wurde der Schwerpunkt der Arbeit auf Reaktionen von Cp*₂Os gelegt, da hier eher die Chance auf Erfolg bestand.

Cp*₂Os, das deutlich basischer als Cp*₂Ru ist,^[193] kann ausgehend von Na₂OsCl₆ und Cp*H synthetisiert werden.^[194] Die Verbindung ist auch kommerziell erhältlich, jedoch verhindert der hohe Preis von Osmiumverbindungen jede wirtschaftliche Anwendung. Im Rahmen von Grundlagenforschung wurde jedoch kürzlich über die Anwendung von Cp₂Os^[195] bzw. Cp*₂Os^[196] für die photolytische Wasserspaltung berichtet, da diese Verbindungen beim Bestrahlen in sauren Lösungen Wasserstoffgas freisetzen.

Abbildung 52: Darstellung und Photolyse von [Cp*₂OsH]⁺

Die Reaktivität von Decamethylsmocen gegenüber sehr starken Säuren wie Oleum^[197] oder Trifluormethansulfonsäure^[198] wurde bereits in der Vergangenheit gründlich untersucht. Allerdings konnten die NMR-spektroskopisch identifizierten Verbindungen nicht mittels Kristallstrukturen charakterisiert werden. Im Gegensatz dazu sind halogenierte Derivate von Osmocen^[199] und Decamethylsmocen^[200] mit der allgemeinen Formel [Cp₂OsX]⁺ (X= Cl, Br, I) bereits lange bekannt und strukturell

charakterisiert, z.B. $[\text{Cp}_2\text{OsCl}]^+ \text{PF}_6^-$ [201] oder $[\text{Cp}^*_2\text{OsCl}]^{+2} [\text{OsCl}_6]^{2-}$. [202] Obwohl es sich um 18-Elektronenkomplexe mit Osmium in der Oxidationsstufe +4 handelt, sind die unsubstituierten Haloosmocenium-Salze schwache Oxidationsmittel, die als Hydrid-Akzeptoren eingesetzt werden können. [203]

Auch die Verbindung $\text{Cp}_2\text{Os}^{2+} (\text{BF}_4)^-_2$ ist in diesem Zusammenhang zu erwähnen. Hier koordiniert ein BF_4^- Ion über ein Fluoratom an das Osmiumatom. [204] Der Os-F-Abstand beträgt 2.070 Å, so dass es sich hier nicht um „nacktes“ $\text{Cp}_2\text{Os}^{2+}$ handelt, sondern viel eher um das Addukt $[\text{Cp}_2\text{OsF} \cdot \text{BF}_3]^+ \text{BF}_4^-$.

Insgesamt scheinen Osmocen-Halogen-Verbindungen mit Osmium in der Oxidationsstufe >4 nicht bekannt zu sein.

Im Rahmen meiner Versuche zur Oxidation von Cp^*_2Os in HF wurde schnell das Problem deutlich, dass selbst bei tiefen Temperaturen die Protonierung von Cp^*_2Os anstelle der Bildung von $\text{Cp}^*_2\text{Os}^{2+}$ bevorzugt wird. So zeigte das $^1\text{H-NMR}$ eines Oxidationsversuches von Cp^*_2Os mit $\text{HF/SbF}_5/\text{XeF}^+ \text{SbF}_6^-$ das charakteristische Signal bei -14 ppm für ein Osmium-Hydrid neben einigen weiteren Signalen, die nicht bestimmten Verbindungen zugeordnet werden konnten. Selektiv hingegen gelingt die zweifache Protonierung von Decamethylosmocen mit HF/PF_5 in quantitativer Ausbeute.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in HF zeigt zwei Singulets bei 2.92 und -14.34 ppm ungefähr im Verhältnis 15:1. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum kann das Signal bei 7.16 ppm den Methylgruppen und das Signal bei 105.59 ppm dem Cp-Ring zugeordnet werden.

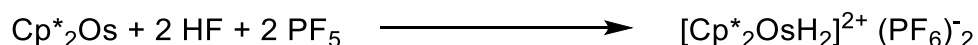


Abbildung 53: Protonierung von Decamethylosmocen

$[\text{Cp}^*_2\text{OsH}_2]^{2+} (\text{PF}_6)^-_2 \cdot \text{HF}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pmmn. Aufgrund der Fehlorderungen der Anionen sowie von

hohen Fehlern bei den C-C-Bindungslängen ist die Qualität der Kristallstruktur nur gering. Deutlich erkennbar ist aber die abgeknickte Metallocenstruktur durch die äquatoriale Koordination der beiden Hydrido-Liganden. Der Winkel zwischen beiden Cp*-Ebenen beträgt 19.81°.

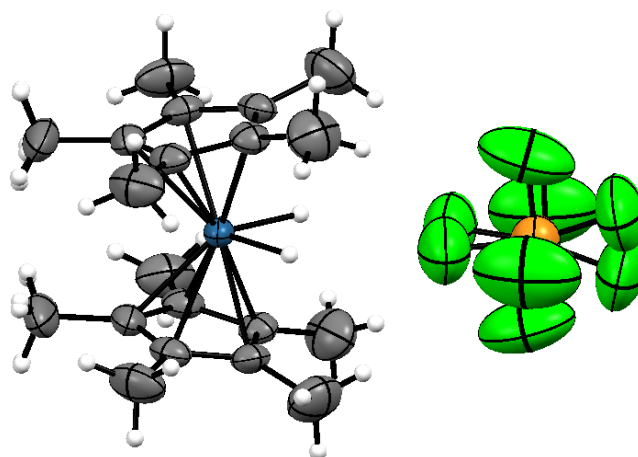


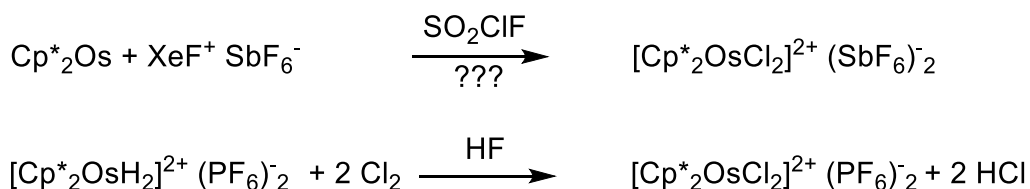
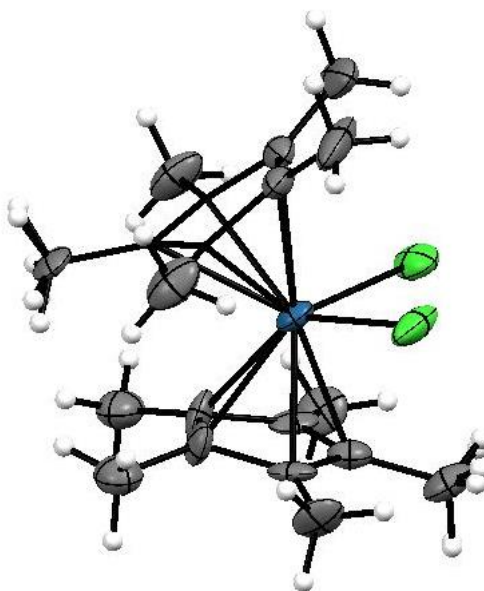
Abbildung 54: Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*_2\text{OsH}_2]^{2+} (\text{PF}_6)_2 \cdot 2 \text{HF}$ – nur das Dikation und ein fehlgeordnetes Anion sind dargestellt

Die Os-C-Bindungslängen liegen im Bereich von 2.26-2.29 Å. Die Wasserstoffatome am Osmium konnten bei einer Bindungslänge von 1.67(8) Å lokalisiert werden. Die berechneten (M06L/def2TZVP) Os-H-Bindungslängen in $[\text{Cp}^*_2\text{OsH}_2]^{2+}$ betragen 1.612 Å bei einem H-H-Abstand von 1.972 Å, so dass $[\text{Cp}^*_2\text{OsH}_2]^{2+}$ als Os(VI)-Dihydridokomplex und nicht als Os(IV)-Diwasserstoffkomplex formuliert werden muss.

Osmium-Hydrido-Komplexe mit dem Pentamethylcyclopentadienylliganden finden sich bereits in der Literatur: Neben dem monomolekularen und strukturell charakterisierten Komplex $[\text{Cp}^*\text{OsH}_5]$ sind dessen Derivate $[\text{Cp}^*\text{OsH}_6]^+$ und $[\text{Cp}^*\text{OsH}_4]^-$ sowie die Struktur eines dimeren, von vier Wasserstoffatomen verbrückten Komplexes $[\text{Cp}^*_2\text{Os}_2\text{H}_4]$ bekannt.^[205] Außer diesen Halbsandwich-Komplexen ist auch die Kristallstruktur von einfach protoniertem Decamethylsmocen, also eines Os(IV)-Hydrids mit der Zusammensetzung $[\text{Cp}^*_2\text{OsH}]^+_2 \text{Os}_2\text{Br}_8^{2-}$, bereits publiziert.^[206]

Versuche, die Oxidationen in anderen oxidationsstabilen Lösungsmitteln durchzuführen, waren nur teilweise von Erfolg. Von der Umsetzung von Cp^*_2Os mit $\text{XeF}^+ \text{SbF}_6^-$ in SO_2ClF konnten einige Einkristalle erhalten

werden, die erstaunlicherweise als $[\text{Cp}^*_2\text{OsCl}_2]^{2+} (\text{SbF}_6)^{-}_2$ identifiziert werden konnten. Es ist unklar, ob die Bildung dieser Osmium(VI)-Verbindung auf eine Reaktion mit dem Lösungsmittel oder mögliche Verunreinigungen wie SO_2Cl_2 zurückzuführen ist. Es erschien sinnvoll, eine reproduzierbare Methode zu entwickeln, um dieses Kation präparativ darstellen zu können. Bei der Reaktion von farblosem $[\text{Cp}^*_2\text{OsH}_2]^{2+} (\text{PF}_6)^{-}_2$ mit elementarem Chlor in HF bildet sich innerhalb Minuten bei Raumtemperatur eine orangefarbene Lösung, aus der sich orangefarbene Kristalle von $[\text{Cp}^*_2\text{OsCl}_2]^{2+} (\text{PF}_6)^{-}_2$ bei Raumtemperatur abscheiden. Mittels NMR-Spektroskopie konnte ermittelt werden, dass spätestens nach einer Stunde das Hydrid-Signal komplett verschwunden ist.

Abbildung 55: Darstellung von $[\text{Cp}^*_2\text{OsCl}_2]^{2+}$ Abbildung 56: Dikation aus Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*_2\text{OsCl}_2]^{2+} (\text{PF}_6)^{-}_2$

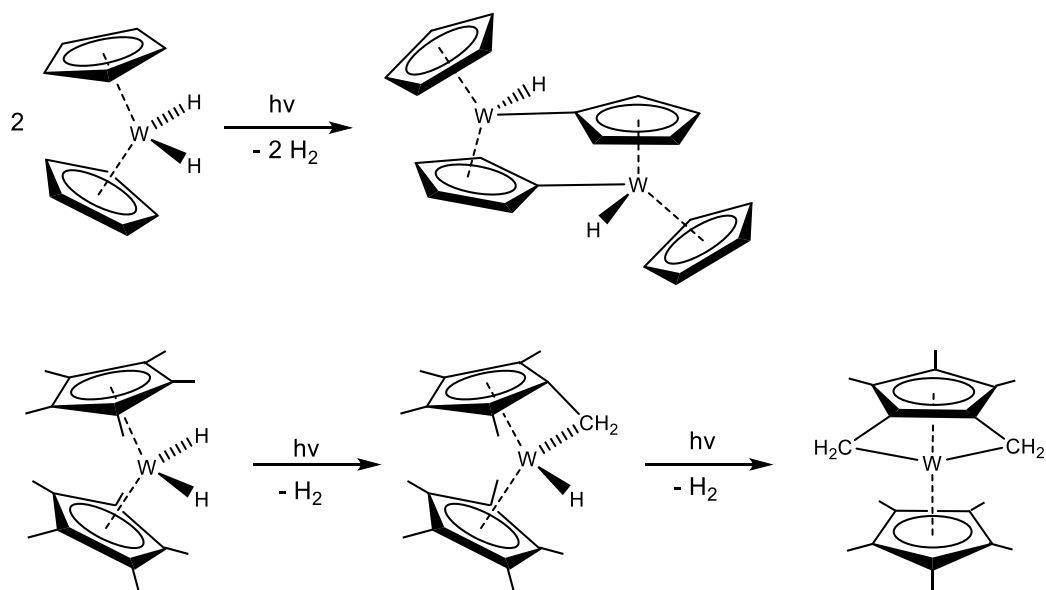
$[\text{Cp}^*_2\text{OsCl}_2]^{2+} (\text{PF}_6)^{-}_2$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma. Der R_1 -Wert ist jedoch mit 7.5% relativ schlecht. Die Struktur zeigt deutlich die stark abgewinkelte Struktur des $[\text{Cp}^*_2\text{OsCl}_2]^{2+}$ Dikations. Der Winkel zwischen beiden Cp^* -Ebenen beträgt dabei 43.99° und liegt damit, aufgrund des erhöhten sterischen Anspruchs der beiden Chloro-Liganden, deutlich höher als für das in der Literatur bekannte und strukturell charakterisierte $[\text{Cp}^*_2\text{OsCl}]^+$ Kation (31.7°).^[202]

Die Os-Cl-Bindung in $[\text{Cp}^*_2\text{OsCl}_2]^{2+} (\text{PF}_6)^{-}_2$ ist mit $2.355(5)$ Å von vergleichbarer Länge wie in der Osmium(IV)-Verbindung $[\text{Cp}^*_2\text{OsCl}]^+_2 [\text{OsCl}_6]^{2-}$. Im Kation beträgt die Os-Cl-Bindungslänge 2.400 Å, im Anion hingegen $2.337(2)$ - $2.345(3)$ Å.^[202]

Ähnliches gilt für die Os-C-Abstände, die im PF_6^- Salz mit sehr großen Ungenauigkeiten behaftet sind. Sie liegen mit $2.24(2)$ – $2.385(17)$ Å in einem ähnlichen Bereich wie in $[\text{Cp}^*_2\text{OsCl}]^+_2 [\text{OsCl}_6]^{2-}$, das Os-C-Abstände von $2.218(6)$ - $2.335(7)$ Å aufweist.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es gelungen ist, sowohl Os(VI)-Hydrido- sowie Os(VI)-Chlorokomplexe von Decamethylsocen zu isolieren und strukturell zu charakterisieren. Offensichtlich wird die Bildung dieser 18-Elektronenkomplexe gegenüber der Os(IV)-Verbindung $\text{Cp}^*_2\text{Os}^{2+}$ bevorzugt.

Das hypothetische $\text{Cp}^*_2\text{Os}^{2+}$ Dikation wäre als 16-Elektronenkomplex äußerst reaktiv. So sind die isoelektronischen Verbindungen $\text{Cp}_2\text{W}^{[207]}$ bzw. $\text{Cp}^*_2\text{W}^{[208]}$ instabil (Cp_2W konnte in einer Argonmatrix durch Bestrahlung von $[\text{Cp}_2\text{WH}_2]$ bei 10 K nachgewiesen werden) und entziehen sich ihrer Isolierung durch Folgereaktionen (C-H-Aktivierung) unter Bildung von Wolfram(IV)-Verbindungen (18-Elektronenkomplexe).^[209-211]

Abbildung 57: Folgereaktionen von Cp₂W und Cp*₂W

Reaktionen zur Erhöhung der Koordinationszahl sind typisch für koordinativ ungesättigte 16-Elektronenkomplexe. So bilden Fragmente wie Cr(CO)₅, W(CO)₅ oder [CpRe(CO)₂] sogar Komplexe in flüssigem Xenon.^[212-215] Allerdings sind Verbindungen wie [Cr(CO)₅Xe]^[216] bzw. [W(CO)₅Xe]^[217] jedoch nur von geringer Lebensdauer (2 s bei -98°C bzw. 1.5 Minuten bei -103°C).

In diesem Kontext erscheint die Koordination von Xenon an Cp*₂Os²⁺ prinzipiell denkbar. Drei wichtige Voraussetzungen sind hier gegeben: Durch die positive Ladung sollte die schwache Metall-Xenon-Bindung durch eine zusätzliche elektrostatische Wechselwirkung verstärkt werden. Auch ausgehend von den ähnlichen Größenverhältnissen ist Osmium ein besserer Bindungspartner für Xenon als z.B. Chrom. Ein weiterer Vorteil von Cp*₂Os²⁺ gegenüber anderen Systemen ist, dass durch die sterische Abschirmung der Methylgruppen eine starke Koordination eines Anions (z.B. SbF₆⁻) direkt an das Metall verhindert wird. Mittels quantenchemischer Rechnungen konnten Strukturen von [Cp*₂OsXe]²⁺ mit unterschiedlichen Funktionalen durchgeführt werden, um anhand der Länge der Os-Xe-Bindung eine Abschätzung der Stabilität vornehmen zu können.

Um die Eignung der ausgewählten Funktionale für Metall-Xenon-Komplexe zu testen, werden die Metall-Xenon-Bindungslängen aus kristallographisch charakterisierten Verbindungen^[218-220] mit den Ergebnissen der Rechnungen verglichen (Tabelle). Als Referenzverbindungen wurden $[\text{AuXe}_4]^{2+} (\text{Sb}_2\text{F}_{11})^{-2}$, $[(\text{F}_3\text{As})\text{AuXe}]^+ \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ sowie $[\text{HgXe}]^{2+} (\text{SbF}_6)^- (\text{Sb}_2\text{F}_{11})^-$ ausgewählt. Die thermische Stabilität dieser Verbindungen steigt dabei in dieser Reihe an. Während sich $[\text{AuXe}_4]^{2+} (\text{Sb}_2\text{F}_{11})^{-2}$ oberhalb -40°C zersetzt^[218], sind $[(\text{F}_3\text{As})\text{AuXe}]^+ \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ sowie $[\text{HgXe}]^{2+} (\text{SbF}_6)^- (\text{Sb}_2\text{F}_{11})^-$ bei Raumtemperatur stabil, letzteres unter Xenonüberdruck sogar bis $+60^\circ\text{C}$.^[220]

Die Berechnung von Metall-Edelgasverbindungen ist eine Herausforderung, da die Wechselwirkungen deutlich länger und schwächer als die meisten anderen koordinativen Bindungen sind, somit sind nicht alle Funktionale gleich gut dafür geeignet.

Der Vergleich der unterschiedlichen Funktionale zeigt, dass M06L immer die größten Bindungslängen (und damit schwächsten Bindungen) prognostiziert. PBE1PBE weist mittlere Werte auf, LC-mPWPW91 hingegen die kürzesten der verglichenen DFT-Methoden. Dessen Werte kommen auch denen der MP2-Rechnungen sehr nahe. Bei den Goldverbindungen stimmen die Werte von LC-mPWPW91 und MP2 sehr gut mit den experimentellen Werten überein, während die Werte von M06L mindestens 0.1 \AA zu lang sind. Für $[\text{HgXe}]^{2+}$ ist der Trend der Bindungslängen gleich, allerdings liegt hier der Wert von M06L dem (überraschend langen) experimentellen Wert am nächsten. Möglicherweise liegt der Grund hierfür in der Koordinationsumgebung des Quecksilberatoms (schwache Kontakte zu sechs Fluoratomen der Gegenionen) und der hieraus resultierenden Abweichung von den errechneten Werten für die Gasphase. Die für $[\text{Cp}^*_2\text{OsXe}]^{2+}$ berechneten Os-Xe-Bindungslängen sind bei Verwendung derselben Funktionale nur wenig länger als die Au-Xe-Bindungen in $[\text{AuXe}_4]^{2+}$, aber deutlich kürzer (ungefähr 0.2 \AA) als für das nur bei sehr tiefen Temperaturen existierende $[\text{W}(\text{CO})_5\text{Xe}]$. Die Existenz von $[\text{Cp}^*_2\text{OsXe}]^{2+}$ ist also prinzipiell möglich.

Verbindung	Rechnung/Experimentell	Metall-Xenon-Bindungslänge in Å
[AuXe ₄] ²⁺	Kristallstruktur ^[218]	2.728(6) – 2.750(5)
[AuXe ₄] ²⁺	M06L/def2TZVP	2.875
[AuXe ₄] ²⁺	PBE1PBE/def2TZVP	2.794
[AuXe ₄] ²⁺	LC- mPWPW91/def2TZVP	2.709
[AuXe ₄] ²⁺	MP2/def2TZVP	2.722
[(F ₃ As)AuXe] ⁺	Kristallstruktur ^[220]	2.607(6)
[(F ₃ As)AuXe] ⁺	M06L/def2TZVP	2.719
[(F ₃ As)AuXe] ⁺	PBE1PBE/def2TZVP	2.662
[(F ₃ As)AuXe] ⁺	LC- mPWPW91/def2TZVP	2.596
[(F ₃ As)AuXe] ⁺	MP2/def2TZVP	2.624
[HgXe] ²⁺	Kristallstruktur ^[220]	2.769(4)
[HgXe] ²⁺	M06L/def2TZVP	2.731
[HgXe] ²⁺	PBE1PBE/def2TZVP	2.671
[HgXe] ²⁺	LC- mPWPW91/def2TZVP	2.587
[HgXe] ²⁺	MP2/def2TZVP	2.616
[Cp* ₂ OsXe] ²⁺	M06L/def2TZVP	3.038
[Cp* ₂ OsXe] ²⁺	PBE1PBE/def2TZVP	2.845
[Cp* ₂ OsXe] ²⁺	LC- mPWPW91/def2TZVP	2.737
[Cp* ₂ OsXe] ²⁺	MP2/def2TZVP	2.728
[W(CO) ₅ Xe]		Kein experimenteller Wert
[W(CO) ₅ Xe]	M06L/def2TZVP	3.161
[W(CO) ₅ Xe]	PBE1PBE/def2TZVP	3.041
[W(CO) ₅ Xe]	LC- mPWPW91/def2TZVP	2.941
[W(CO) ₅ Xe]	MP2/def2TZVP	2.915

Tabelle 12: Berechnete bzw. experimentelle M-Xe-Komplexe

Die Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{OsXe}]^{2+}$ stellt eine besonders schwierige Herausforderung dar, da die Oxidation zu (instabilem) $\text{Cp}^*_2\text{Os}^{2+}$ quantitativ in Gegenwart von Xenon erfolgen müsste. HF als Lösungsmittel muss hier vermutlich vermieden werden, da es nucleophiler als Xenon ist und stattdessen an das Osmiumatom koordinieren könnte. Gleichzeitig muss das Oxidationsmittel bei tiefen Temperaturen noch reaktiv sein, darf aber nicht zu Nebenreaktionen führen. Oxidationsversuche mit AsF_5 in flüssigem Xenon (unter Druck) bei -78°C führten zur Bildung eines braunen Feststoffs, der allerdings komplett unlöslich in Xenon war und auf diesem schwamm (aufgrund der hohen Dichte von flüssigem Xenon). Mit dem Abpumpen des Xenons wurde die Farbe deutlich weniger intensiv. Das $^1\text{H-NMR}$ in HF zeigte allerdings auch hier ein Gemisch von Verbindungen, weswegen die Versuche an dieser Stelle abgebrochen wurden. Die letzte Chance $[\text{Cp}^*_2\text{OsXe}]^{2+}$ darzustellen, bestünde darin, Cp^*_2Os mit $\text{XeF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ in flüssigem SbF_5 als Lösungsmittel zu oxidieren. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von SbF_5 müsste man die Reaktion aber vermutlich bei mindestens 0°C in massiven zugeschmolzenen Glasampullen durchführen. Ein ähnliches Verfahren (Erhitzen der Ampullen mit Xenonüberdruck auf 80°C) führte im Fall von $[\text{HgXe}]^{2+} (\text{SbF}_6)^- (\text{Sb}_2\text{F}_{11})^-$ zum Erfolg.^[220]

2.3 Zwei-Elektronen-Oxidation von $C_6(CH_3)_6$

Einleitung Benzolkationen

Bedingt durch den positiven induktiven Effekt der sechs Methylgruppen ist Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ ein sehr elektronenreiches aromatisches System. So bildet es mit elektronenarmen Olefinen (z.B. Tetracyanoethen) Charge-Transfer-Komplexe, bei denen Elektronendichte vom Donor (Hexamethylbenzol) zum Akzeptor (Tetracyanoethen) übertragen wird.^[221-222] Erst durch Anwendung sehr starker Oxidationsmittel (d. h. Molekülen mit sehr hoher Elektronenaffinität) wird die Triebkraft der Reaktion groß genug, um ein Elektron vollständig aus dem Benzolmolekül zu entfernen. Für das gebildete Radikalkation ist aufgrund des Jahn-Teller-Effekts^[28] eine Verzerrung des Sechsrings zu erwarten.

Wie sich aus den in Tabelle 13 gezeigten Ionisierungsenergien von Benzol und einigen Derivaten ablesen lässt, nimmt die Ionisierungsenergie mit steigender Anzahl von Substituenten mit +I-Effekt (z.B. Methylgruppe) ab. Im Gegensatz dazu erhöht die Einführung von stark elektronegativen Substituenten mit –I-Effekt (F, Cl) die Ionisierungsenergien.

Molekül	Vertikale Ionisierungsenergie I_p in der Gasphase in eV	Oxidationpotential E_p (irreversibel) in CH_3CN in V vs. NHE
Benzo ^[223]	9.23	2.86
1,3,5-Trimethylbenzol ^[223]	8.42	2.26
Hexamethylbenzol ^[223]	7.85	1.82
Hexafluorbenzol ^[224]	9.88	---
Hexachlorbenzol ^[225]	9.38	---
Hexabrombenzol ^[225]	9.0	---
Hexaiodbenzol ^[225]	8.09	---

Tabelle 13: Ionisierungsenergien einiger substituierter Benzole

Während die Oxidation von C_6F_6 zu $C_6F_6^+$ nur mit extremen Oxidationsmitteln (IrF_6 , OsF_6/SbF_5 oder O_2^+ -Salzen) gelingt,^[226] erfolgt die

Oxidation von C_6I_6 , C_6Br_6 und C_6Cl_6 zu den jeweiligen Radikalkationen schon mit SbF_5 .^[227] Dadurch ergibt sich, dass die analoge Reaktion für das noch leichter oxidierbare Hexamethylbenzol mit Leichtigkeit vorstattengehen sollte. Es ist allerdings anzunehmen, dass das Hexamethylbenzol-Radikalkation aufgrund der sechs benzyliischen Positionen leicht Zersetzungsreaktionen eingehen könnte. Aufgrund der geringen thermischen Stabilität von Benzol-Radikalkationen, der benötigten starken Oxidationsmitteln und der damit verbundenen schwierigen Handhabung sind nur wenige solcher Verbindungen isoliert und strukturell charakterisiert worden. Für mögliche Benzol-Dikationen gelten diese Schwierigkeiten in besonderem Maße.

Die angebliche Isolierung des Hexaiodbenzol-Dikations $C_6I_6^{2+}$ ^[228-229] konnte später widerlegt werden (es handelte sich nur um $C_6I_6^+$).^[227, 230] 2014 gelang Roithova *et al.* der Nachweis von $C_6H_6^{2+}$ in der Gasphase bei 4 K mittels Infrarot-Prädissoziations-Spektroskopie.^[231] Dieses weist eine stark verzerrte Sechsringstruktur auf, die durch Laser-Bestrahlung zu pentagonal-pyramidalen $C_6H_6^{2+}$ isomerisiert. Umso erstaunlicher erscheinen Publikationen von Hogeveen aus den siebziger Jahren, der mittels Tieftemperatur-NMR die Existenz von $C_6(CH_3)_6^{2+}$ publizierte und für dieses ebenfalls eine pentagonal-pyramidale Struktur mit sechsfach koordiniertem Kohlenstoff vorschlug.^[232-235]

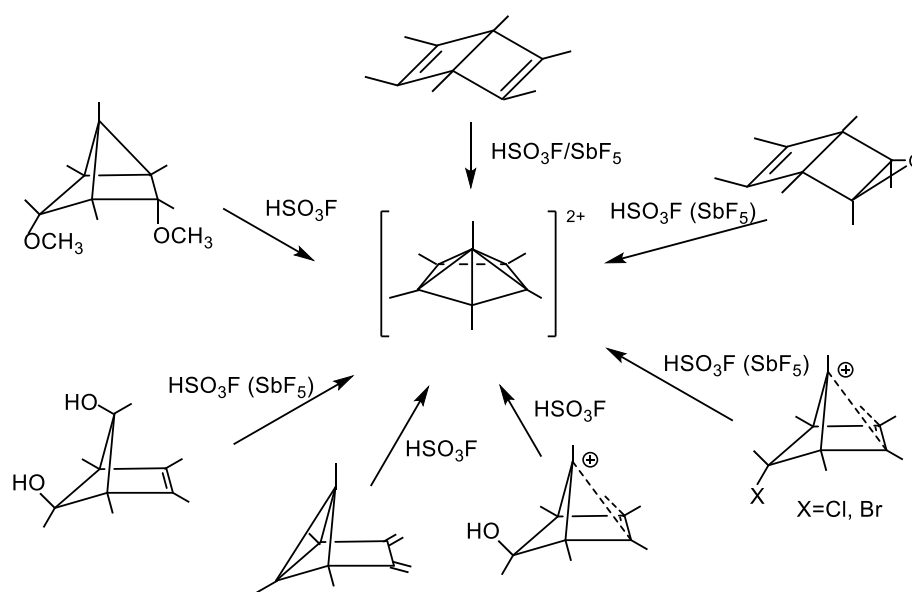


Abbildung 58: Hogeveens Synthesewege zur Darstellung von $C_6(CH_3)_6^{2+}$

Diese ungewöhnlichen Befunde von Hogeveen stehen zunächst einmal im Gegensatz zu allgemeinen Prinzipien der organischen Chemie, nämlich der Vierbindigkeit des Kohlenstoffs sowie der hexagonal-planaren Struktur von Benzol und seinen Derivaten, die Kekulé vor mehr als 150 Jahren erkannte.^[236-237] Der Strukturvorschlag Kekulé für Benzol war zur damaligen Zeit allerdings nicht unumstritten. Andere berühmte Chemiker wie Ladenburg und Dewar schlugen andere räumliche Strukturen vor (Prisman^[238]/Dewarbenzol^[239]). Diese sogenannten Valenzisomere konnten erst in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts mittels aufwendiger organischer Synthesen dargestellt werden.^[240-243] Diese Valenzisomere sind mehrere hundert kJ/mol energiereicher als Benzol und daher nur metastabil und isomerisieren innerhalb von Stunden bzw. Tagen, Benzvalen und Prisman sind sogar potentiell explosiv.^[244]

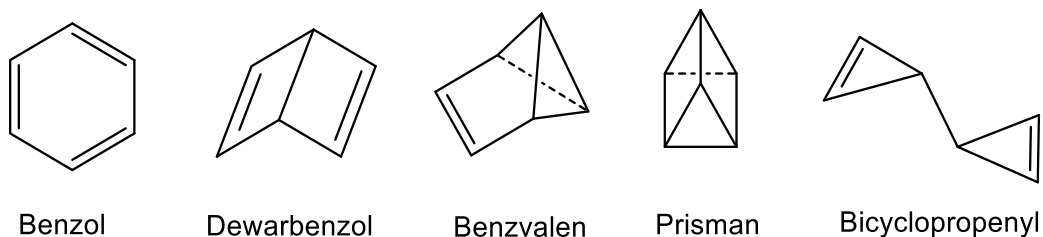


Abbildung 59: Valenzisomere von Benzol

Darstellung hyperkoordinierter Kohlenstoffverbindungen

Das Dogma von der Vierbindigkeit des Kohlenstoffs wurde durch die Arbeiten von Olah auf dem Gebiet der Supersäuren erschüttert, für die er später mit dem Chemienobelpreis ausgezeichnet wurde.^[245-246] Protoniertes Methan CH_5^+ , von dessen intermediärer Existenz z.B. bei der Umsetzung von Methan mit $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ ausgegangen werden kann,^[247] ist das einfachste Beispiel für eine hyperkoordinierte Kohlenstoffverbindung. Im Gegensatz zu „klassischen Carbokationen“ mit Elektronensextett wie CH_3^+ besteht in CH_5^+ eine 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung zwischen einem CH_3^+ und einem H_2 -Fragment.^[248] Während die Isolierung von CH_5^+ -Salzen wahrscheinlich unmöglich ist, gelang der Arbeitsgruppe von Schmidbaur die Isolierung von Organogoldverbindungen, bei dem der zentrale Kohlenstoff

fünf- bzw. sechsfach koordiniert ist.^[249-250] Bei den Verbindungen $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_5\text{C}]^+$ bzw. $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{C}]^{2+}$ handelt es sich hierbei um formale Derivate von CH_5^+ und CH_6^{2+} . Die hohe Stabilität dieser Verbindungen beruht unter anderem auf den aurophilen Wechselwirkungen zwischen den Goldatomen. Tatsächlich ist sechsfach koordinierter Kohlenstoff in anorganischen Carbido-Clustern keine Seltenheit, so wurde kürzlich oktaedrisch koordiniertes C^{4-} im Eisen-Molybdän-Cofaktor der Nitrogenase identifiziert,^[251] einem Enzym, das die Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak katalysiert.

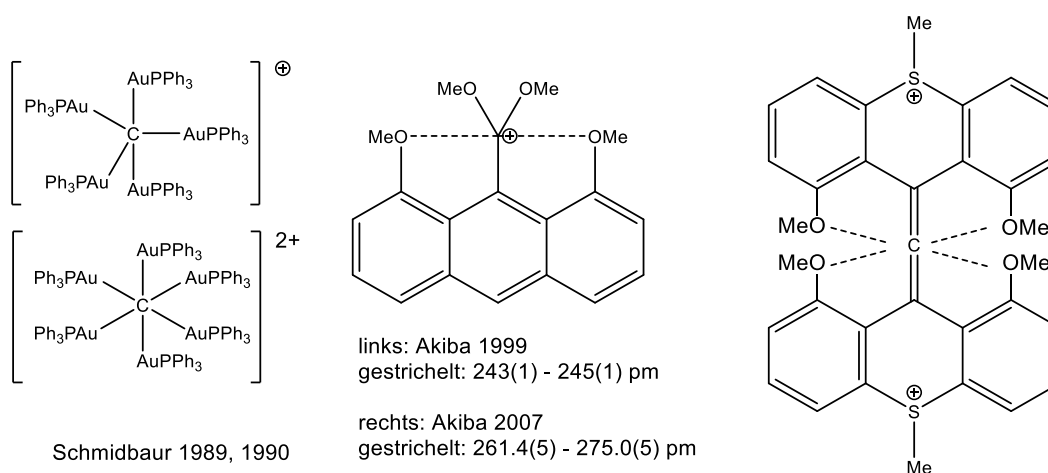


Abbildung 60: Verbindung mit einer Koordinationszahl > 4 für Kohlenstoff

Eine andere (mehr organische) Strategie zur Realisierung hyperkoordinierter Kohlenstoffverbindungen verfolgte die Arbeitsgruppe um Akiba. Durch Erzeugung elektrophiler Carbokationen in räumlicher Nähe zu intramolekularen Elektronenpaardonoren (Methoxy-Gruppe) ist der zentrale Kohlenstoff formal fünf- bzw. sechsfach koordiniert.^[252-253] Zwar liegen die C-O-Abstände mit rund 2.4 Å bzw. 2.7 Å deutlich unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von Kohlenstoff und Sauerstoff, jedoch sind diese Wechselwirkungen nur schwach.

2013 gelang den Arbeitsgruppen um Krossing und Meyer die Isolierung und Kristallstrukturanalyse des 2-Norbornylkations,^[254] dessen ungewöhnliche nicht-klassische Struktur eine jahrzehntelange Kontroverse in der organischen Chemie ausgelöst hatte.^[255] Die Besonderheit dieses nicht-

klassischen Kations ist eine 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung in Form einer intramolekularen Koordination (Abstand $\sim 1.80 \text{ \AA}$) eines Carbokations an eine Doppelbindung (C-C-Bindungslänge 1.39 \AA), so dass hier formal fünffach koordinierter Kohlenstoff vorliegt. Substituierte Derivate des Norbornyl-Kations waren bereits in den 80er Jahren mittels Kristallstrukturanalyse untersucht worden.^[256]

Eigene Versuche zur Darstellung von $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+}$

Erste Versuche zur Darstellung von pentagonal-pyramidalem $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+}$ ausgehend von kommerziell erhältlichem Hexamethylbenzol mit starken Oxidationsmitteln wie $\text{O}_2^+ \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ in HF/SbF_5 scheiterten daran, dass unter diesen Bedingungen Hexamethylbenzol protoniert wird. Die Protonierung erfolgt offenbar schneller als die Oxidation und das gebildete Arenium-Ion (Wheland-Komplex) ist dann nicht mehr oxidierbar. Oxidationsversuche von Hexamethylbenzol in SO_2 führten ebenfalls nicht zum Ziel. Hier konnte das vollkommen unerwartete Dikation $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{SO}^{2+}$ identifiziert werden (siehe nächstes Unterkapitel). Da offenbar Hexamethylbenzol als Startmaterial ungeeignet war, schien die Wiederholung der Versuche von Hogeveen am sinnvollsten, der Hexamethyldewarbenzol bzw. einige Derivate davon zur Darstellung von $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+}$ genutzt hatte.

Hexamethyldewarbenzol kann durch Trimerisierung von Dimethylacetylen mittels AlCl_3 erhalten werden.^[257-258] Die Reaktion verläuft intermediär über das Addukt von Tetramethylcyclobutadien mit AlCl_3 ,^[259-260] das dann mit einem weiteren Molekül Dimethylacetylen zum Hexamethyldewarbenzol reagiert. Die Trennung von schwerer flüchtigem Hexamethylbenzol erfolgt durch Destillation, bedingt durch die thermische Zersetzung (Isomerisierung) ist die Ausbeute an Hexamethyldewarbenzol aber bestenfalls mäßig. Die Verbindung wird am besten unter Argon bei -20°C gelagert, da sowohl Raumtemperatur als auch Säurespuren oder Metallionen zur Isomerisierung zum Hexamethylbenzol führen können. Außerdem wird Hexamethyldewarbenzol an Luft langsam oxidiert.^[258] Im Gegensatz zu planarem Hexamethylbenzol ist der Sechsring im Hexamethyldewarbenzol erkennbar abgeknickt. Die zentrale elongierte C-

C-Bindung, die den beiden Cyclobutenringen gemeinsam ist, ist das Hauptmerkmal des Dewarbenzols.

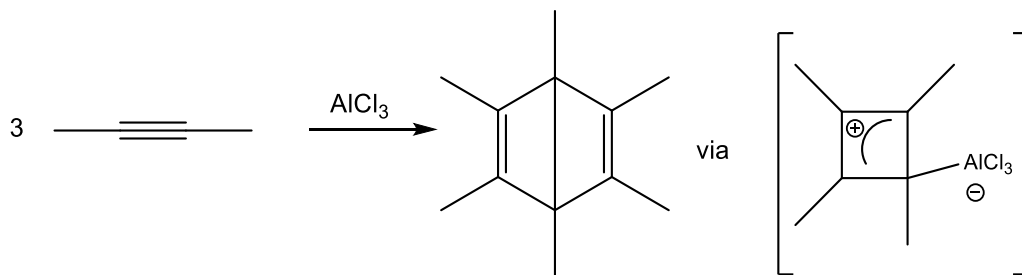


Abbildung 61: Synthese von Hexamethyldewarbenzol

Versuche zur Darstellung von $C_6(CH_3)_6^{2+}$ durch Reaktion von Hexamethyldewarbenzol mit einem Überschuss von SbF_5 oder AsF_5 in wasserfreier HF scheiterten. Stattdessen konnten die Kristallstrukturen von protoniertem Hexamethyldewarbenzol erhalten werden. Protoniertes Hexamethyldewarbenzol ist thermisch instabil und isomerisiert in Lösung langsam zum planaren Wheland-Komplex. Aufgrund der schlechten Qualität der Datensätze sind die entsprechenden Kristallstrukturen aber nicht in dieser Arbeit enthalten.

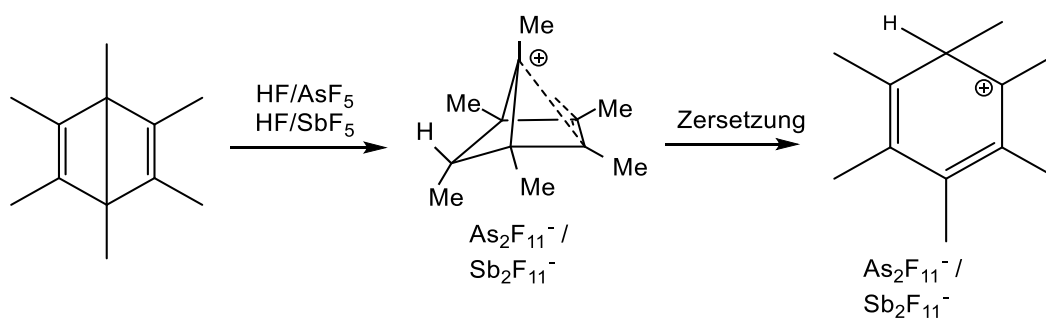


Abbildung 62: Bildung und Zersetzung von $C_6(CH_3)_6H^+$

$C_6(CH_3)_6H^+ Sb_2F_{11}^-$ und $C_6(CH_3)_6H^+ As_2F_{11}^-$ sind isostrukturell und kristallisieren beide in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$. In beiden ist das Anion jeweils leicht fehlgeordnet. Dennoch ist die Qualität der Datensätze mit R_1 -Werten von 4.3 bzw. 3.2 % deutlich besser als die 1994 von Laube publizierte Kristallstruktur von protoniertem Dewarbenzol, da das Kation teilweise fehlgeordnet war ($R_1 = 12.3\%$).^[261]

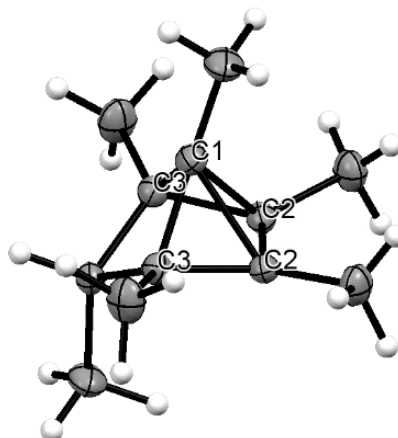


Abbildung 63: Struktur des Kations aus der Kristallstruktur von $C_6(CH_3)_6H^+$
 $As_2F_{11}^-$

In $C_6(CH_3)_6H^+ As_2F_{11}^-$ ist die Bindungslänge C1-C2 mit 1.722(3) Å deutlich länger als die C1-C3-Bindung (1.572(3) Å). Anhand der verhältnismäßig langen C2-C2 Bindung (1.412(4) Å) ist die Schwächung der C-C-Doppelbindung durch die intramolekulare Koordination von C1 erkennbar. Die experimentell gefundenen Bindungslängen stimmen gut mit den berechneten (B3LYP/def2-TZVP) überein: C2-C2 (1.4099 Å), C1-C3 (1.560 Å) und C1-C2 (1.7376 Å). Die Fünffach-Koordination des apikalen Kohlenstoffatom C1 (mittels 3-Zentren-2-Elektronenbindung) ähnelt stark der ebenfalls nichtklassischen Struktur des 2-Norbornyl-Kations.

Die von Hogeveen beschriebene Bildung von $C_6(CH_3)_6^{2+}$ bei der Umsetzung von Hexamethyldewarbenzol mit Supersäuren konnte nicht bestätigt werden. Dieser Befund steht auch im Einklang mit Arbeiten von Olah, der mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie ebenfalls nur die Protonierung aber keine Zwei-Elektronen-Oxidation beobachtete.^[262] Für weitere Versuche erschien es sinnvoll, von einem bereits oxidierten Derivat des Hexamethyldewarbenzols auszugehen. Aufgrund der einfachen Synthese und Handhabung von Hexamethyldewarbenzolepoxid wurde dieses als Startmaterial für weitere Versuche gewählt. Dieses lässt sich durch Umsetzung von Hexamethyldewarbenzol mit Peroxycarbonsäuren darstellen.^[263]

Die vorsichtige Umsetzung von Hexamethyldewarbenzolepoxid mit magischer Säure HSO_3F /Überschuss SbF_5 bei $\approx -70^\circ\text{C}$ liefert tatsächlich pentagonal-pyramidales $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+}$, das durch Hinzugabe von wasserfreier HF als Fällungsmittel in der Kälte als SbF_6^- Salz auskristallisiert werden kann.

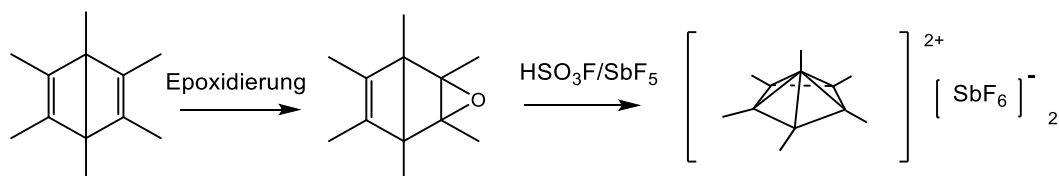


Abbildung 64: Erfolgreiche Darstellung von $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+}$

Die Reaktion verläuft dabei mechanistisch vermutlich über die Protonierung des Epoxids, das sich dann intramolekular umlagert. Die heterolytische Abspaltung der Hydroxygruppe aus dem Monokation $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{OH}]^+$ erfolgt dann durch erneute Protonierung im supersauren Medium, bzw. durch die starke Lewis-Säure SbF_5 .

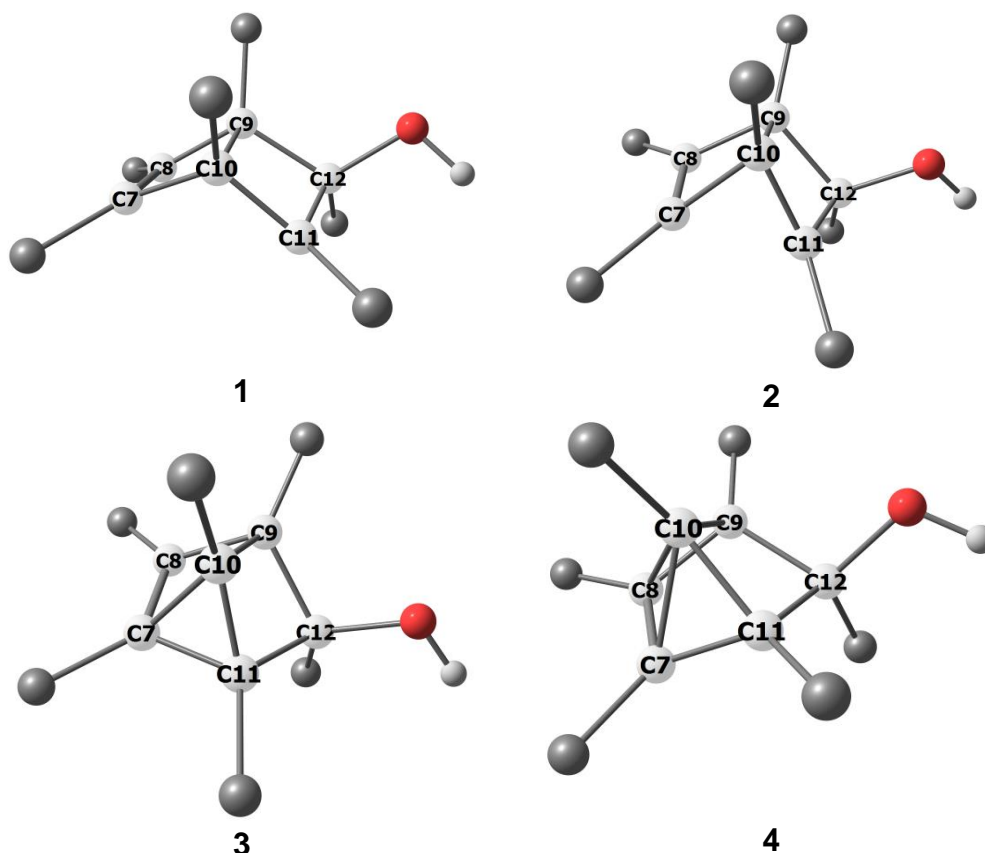


Abbildung 65: Umlagerung von $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OH}^+$ (DFT Rechnung); die Wasserstoffatome der Methylgruppen sind nicht dargestellt

Das gebildete $C_6(CH_3)_6^{2+} (SbF_6^-)_2 \cdot HSO_3F$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül HSO_3F in der asymmetrischen Einheit. Aufgrund der exzellenten Qualität des Datensatzes ($R_1 = 1.8\%$) konnten die Positionen sämtlicher Wasserstoffatome verfeinert werden. Die C-C-Bindungen des planaren Fünfrings weisen Längen von 1.439(3) Å bis 1.445(2) Å auf und sind damit erwartungsgemäß etwas kürzer als die C-C-Einfachbindungen zu den Methylgruppen mit 1.479(3) Å bis 1.489(3) Å. Auffallend sind die fünf ungewöhnlich, aber annähernd gleich langen C-C-Bindungen mit 1.694(2)-1.715(3) Å vom Fünfring zum apikalen Kohlenstoffatom (Pyramidenspitze). Diese experimentellen Werte sind sehr ähnlich zu den Werten aus DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP), die im Bereich zwischen 1.708 und 1.714 Å liegen. Der Abstand der Pyramidenspitze zur Cp^* -Ebene beträgt ungefähr 1.18 Å. Die basalen Methylgruppen sind dabei leicht aus der Ebene nach oben gebogen. Die meisten Wasserstoffatome von $C_6(CH_3)_6^{2+}$ bilden aufgrund ihrer partiell positiven Ladung Wasserstoffbrücken zu den SbF_6^- -Anionen aus. Die asymmetrische Einheit enthält drei Fluoroantimonat-Fragmente, von denen sich zwei auf speziellen Lagen in der Zelle befinden, die nur zu 50% besetzt sind, so dass das Verhältnis zwischen SbF_6^- -Anionen und $C_6(CH_3)_6^{2+}$ -Ionen zwei zu eins beträgt.

Das pentagonal-pyramidale $C_6(CH_3)_6^{2+}$ -Ion stellt vermutlich die einzige isolierte Verbindung dar, bei der ein Kohlenstoffatom kovalent an sechs weitere Kohlenstoffatome gebunden ist.

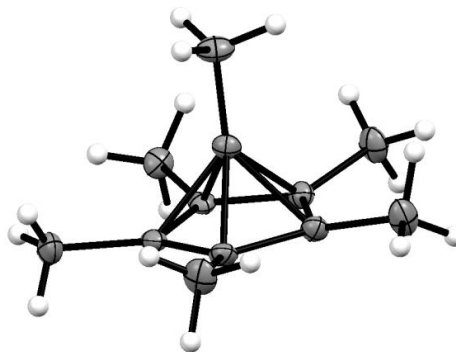


Abbildung 66: Kristallstruktur von $C_6(CH_3)_6^{2+} (SbF_6^-)_2 \cdot HSO_3F$; Gegenionen und HSO_3F sind aus Übersichtsgründen nicht dargestellt

Auch wenn dieser Strukturtyp für organische Verbindungen einmalig ist, finden sich ähnliche Beispiele in der Borchemie, z.B. Schnöckels pentagonal-pyramidales $[\text{Cp}^*\text{BBr}]^+ \text{AlBr}_4^-$, das formal als Addukt von Cp^{*+} an BBr^{2+} bzw. Cp^{*+} and BBr aufgefasst werden kann.^[264] Die strukturelle Ähnlichkeit von $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+}$ und $[\text{Cp}^*\text{BBr}]^+$ lässt den Schluss zu, dass die Fragmente $[\text{B}-\text{Br}]$ und $[\text{C}-\text{CH}_3]^+$ isolobal sind. Diese Analogie lässt sich auch auf $\text{C}_4\text{B}_2\text{H}_6$ übertragen.^[265] Alle drei Verbindungen weisen entsprechend den Wade-Regeln sechzehn Gerüstelektronen, d.h. acht Gerüstelektronenpaare auf. Da die Verbindungen jeweils zwei Gerüstelektronenpaare mehr als Ecken haben ($n=6$), handelt es sich um nido-Cluster.

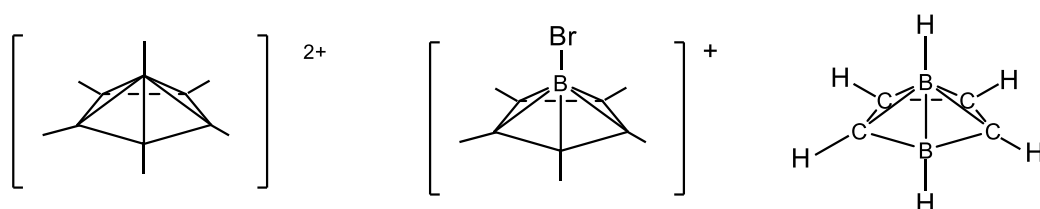


Abbildung 67: pentagonal-pyramidale nido-Cluster: $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+}$, $[\text{Cp}^*\text{BBr}]^+$, $\text{C}_4\text{B}_2\text{H}_6$

Zieht man von den sechzehn Gerüstelektronen im $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+}$ zehn Elektronen für die fünf C-C-Einfachbindungen des Cp^* -Rings ab, bleiben sechs Elektronen für die Bindung zwischen den fünf C-Atomen des Cp^* -Rings mit dem apikalen Kohlenstoffatom übrig, was sich mithilfe von NBO-Rechnungen^[266-267] bestätigen lässt. Damit wird auch die $4n+2$ Elektronen-Regel für die Aromatizität pyramidalen Verbindungen erfüllt.^[268] Für die ungefähr 1.7 Å langen C-C-Bindungen zur Pyramidenspitze lässt sich jeweils eine Wiberg-Bindungsordnung von ≈ 0.54 abschätzen. In der Gesamtsumme wird aber bei keinem Kohlenstoffatom eine Bindungsordnung von > 4 erreicht, so dass für den apikalen Kohlenstoff trotz seiner Sechsfachkoordination die Oktettregel weiterhin gültig ist.

Zusätzlich zur Kristallstruktur konnte $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+} (\text{SbF}_6)^{-2} \cdot \text{HSO}_3\text{F}$ mittels Tieftemperatur-NMR charakterisiert werden, während alle Versuche zur Messung von Raman-Spektren an der Zersetzlichkeit der Verbindung scheiterten.

$C_6(CH_3)_6^{2+}$ zeigt zwei breite Signale im 1H NMR bei $-60^\circ C$ (gemessen in $HSO_3F/HF/SbF_5$ im zugeschmolzenen PFA-Rohr). Das intensivere bei 2.52 ppm kann den fünf basalen Methylgruppen zuordnet werden, das Signal bei 1.85 ppm hingegen der apikalen Methylgruppe. Zwei der insgesamt vier Signale im ^{13}C -NMR können den C-Atomen der Pyramide zugeordnet werden (125.34 ppm: Fünfring; 20.97 ppm Pyramidenspitze). Die basalen Methylgruppen erscheinen bei 8.49 ppm, während die Methylgruppe an der Pyramidenspitze dem hochfeldverschobenen Signal bei -4.49 ppm zugeordnet werden kann. Diese für ein Dikation sehr ungewöhnliche chemische Verschiebung regte dazu an, mittels theoretischer Methoden die magnetische Abschirmung in $C_6(CH_3)_6^{2+}$ genauer zu untersuchen. Die Berechnung der NICS-Werte nach Schleyer^[269-270] zeigte mit Werten von NICS(0.5) -40.553 bzw. NICS(1) -41.004 innerhalb des Pyramidenkegels, und mit NICS(-0.5) -13.878 bzw. NICS(-1) -9.262 auf der Unterseite der Pyramide das Vorhandensein eines diatropischen Ringstroms an, der typischerweise bei aromatischen Systemen auftritt.

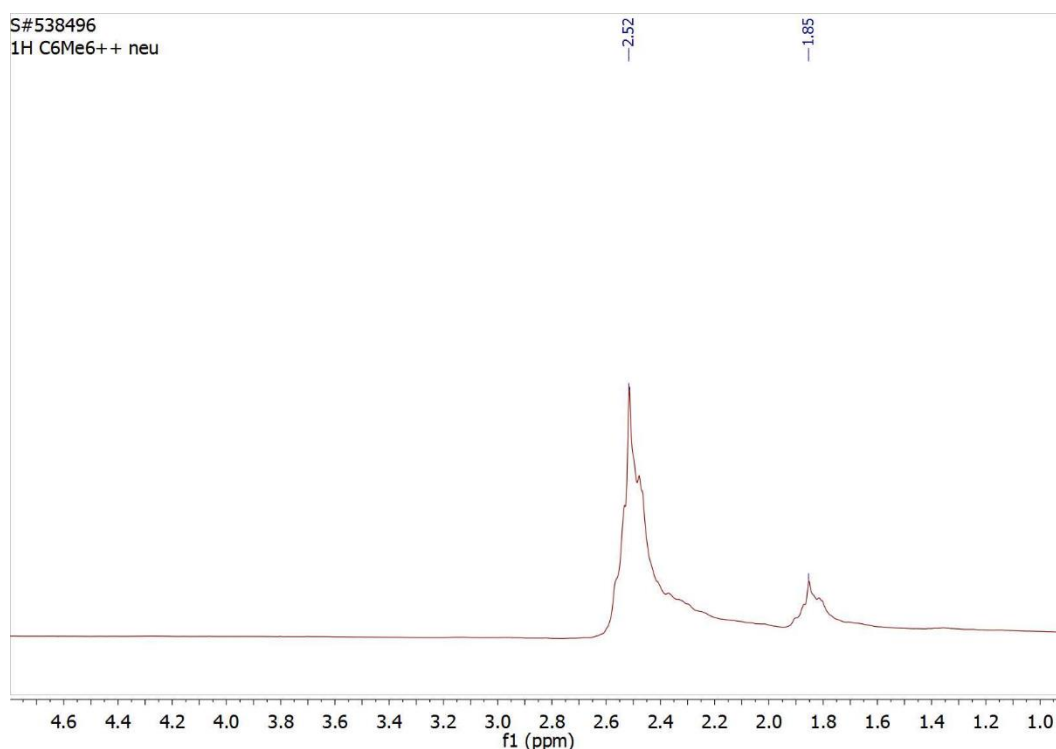


Abbildung 68: 1H NMR Spektrum von $C_6(CH_3)_6^{2+}$ in $HF/HSO_3F/SbF_5$ ($-60^\circ C$)

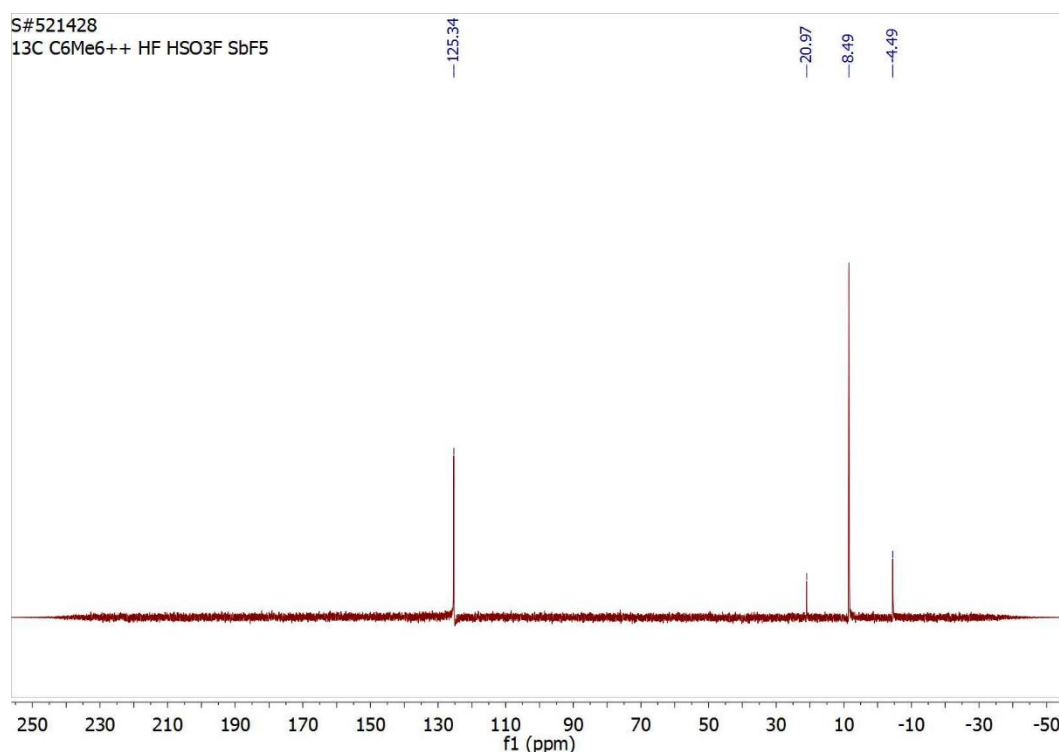


Abbildung 69: ^{13}C NMR Spektrum von $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+}$ in $\text{HF}/\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$

Obwohl pentagonal-pyramidales $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+}$ isoliert werden kann, ist es nicht das energieärmste Isomer. DFT Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP) zeigen, dass das Isomer mit einem Sechsring in Sesselkonformation das globale energetische Minimum darstellt. Der planare Sechsring (Triplett, +3.9 kJ/mol), der Sechsring in Wannenkonformation (Singulett, +24.4 kJ/mol), das pentagonal-pyramidale Isomer (Singulett, +26.5 kJ/mol) und der planare Sechsring (Triplett, +35.3 kJ/mol) sind energiereicher. Die Bildung von pentagonal-pyramidalem $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+}$ kann daher nur mit dem Syntheseweg erklärt werden. Außerdem ist die Aktivierungsenergie zur Umlagerung des pentagonal-pyramidalen Isomers zu einem Sechsring vermutlich relativ groß und führt daher zu einer kinetischen Stabilisierung des Moleküls.

Tatsächlich ist $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+}$ aber nur bei tiefen Temperaturen längere Zeit stabil. Allerdings erfolgt die Zersetzung nicht durch Isomerisierung, sondern durch Reduktion, da das Dikation natürlich ein sehr starkes Oxidationsmittel darstellt.

Schon Hogeveen beobachtete die Zersetzung von $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+}$ zu $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{H}^+$, die er als "hydride uptake", also Hydrid-Aufnahme bezeichnete.

Dass diese Zersetzung sogar noch langsam in Supersäure stattfindet, macht diese Reaktion noch rätselhafter. Sie zeigt allerdings, dass die Existenz von $C_6(CH_3)_6^{2+}$ auf Lösungen in Supersäuren bei tiefen Temperaturen beschränkt ist.

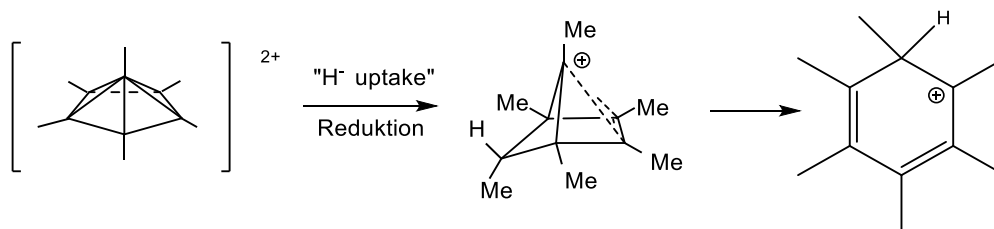


Abbildung 70: Zersetzungsreaktion von $C_6(CH_3)_6^{2+}$

Darstellung des Adduktes $[C_6(CH_3)_6SO]^{2+}$

Bei den Versuchen zur Oxidation von Hexamethylbenzol in SO_2/AsF_5 in Gegenwart von HF konnten orangefarbene Kristalle der äußerst ungewöhnlichen Verbindung $[C_6(CH_3)_6SO]^{2+} (AsF_6)^{-}_2$ erhalten und aus der $-75\text{ }^\circ\text{C}$ kalten Mischung abdekantiert werden. Die hydrolyseempfindliche Verbindung kann für kurze Zeit bei Raumtemperatur in der Glovebox gehandhabt werden.

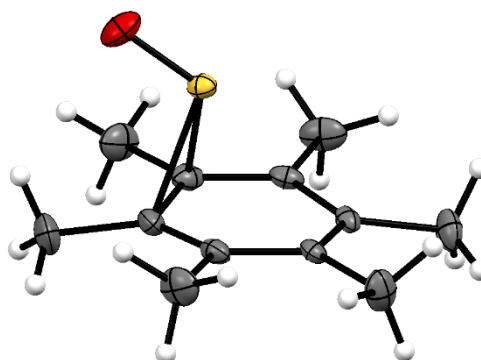


Abbildung 71: Kristallstruktur von $[C_6(CH_3)_6SO]^{2+} (AsF_6)^{-}_2$; AsF_6^- nicht dargestellt

Freies Schwefelmonoxid ist extrem instabil und zersetzt sich selbst bei großer Verdünnung in der Gasphase innerhalb kürzester Zeit.^[271] Allerdings existieren einige Metallkomplexe mit SO-Liganden.^[271-272] Isolierte Verbindungen, die das SO^{2+} Dikation enthalten, sind hingegen unbekannt.

In Publikationen von Jander aus den dreißiger Jahren wird die Autodissoziation von flüssigem SO_2 in SO^{2+} und SO_3^{2-} diskutiert.^[273] Eine Publikation aus den siebziger Jahren berichtet über die Reaktion von Thionylchlorid mit Silbersalzen in Aceton, bei dem solvatisiertes SO^{2+} entstehen soll.^[274] Eine spätere Arbeit aus den späten achtziger Jahren kommt zu dem Schluss, dass Thionylchlorid in DMF zu (solvatisiertem) SO^{2+} und 2 Cl^- dissoziiert.^[275]

Wie lässt sich nun die Bildung von $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{SO}]^{2+}$ erklären? Wahrscheinlich steht die Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes am Anfang der Reaktion. Farbloses Hexamethylbenzol löst sich unter gelber Farbe in SO_2 . Durch die Übertragung von Elektronendichte vom Hexamethylbenzol zum SO_2 erhöht sich die Elektronendichte am Sauerstoffatom. Durch die nun erhöhte Basizität kann dieses durch die Supersäure HF/AsF_5 protoniert und abgespalten werden (tatsächlich lässt sich SO_2 nur durch stärkste Supersäuren teilweise protonieren^[276]). Das gebildete $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{SO}]^{2+}$ stellt dann das stabilste Reaktionsprodukt dar.



Abbildung 72: Synthese von $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{SO}]^{2+}$

Die Verbindung $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{SO}]^{2+} (\text{AsF}_6^-)_2$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält zwölf Fluoratome sowie drei kristallographische Lagen für die Arsenatome, von denen aber zwei nur zur Hälfte besetzt sind, so dass sich die richtige stöchiometrische Zusammensetzung ergibt. Der R_1 -Wert beträgt 2.5 %.

Das Schwefelatom überbrückt eine C-C-Doppelbindung, die mit 1.438(5) Å etwas länger als die gegenüberliegende C-C Bindung mit 1.396(6) Å und auch minimal länger als die restlichen C-C-Bindungsängen innerhalb des Sechsrings ist (1.416(5)-1.441(5) Å). Diese Bindungsverlängerung ist auf eine Schwächung des Doppelbindungscharakters durch die Koordination des SO^{2+} zurückzuführen. Die C-S-Abstände sind mit 2.121(3) und 2.167(3)

Å ungewöhnlich lang und liegen deutlich über den Werten typischer C-S-Einfachbindungen mit 1.82 Å.^[277] Auffällig ist auch der äußerst spitze C-S-C-Bindungswinkel mit 39.69(14)°. Der Abstand vom Schwefelatom zur Ebene des Benzolrings beträgt 1.941 Å bzw. 2.110 Å zur Mitte des Benzolrings. Der S-O-Abstand von 1.424(2) Å ist typisch für eine S-O-Doppelbindung.^[278] Dieser Wert liegt höher als der berechnete Wert von 1.39 Å für freies SO²⁺,^[279] was sich durch den Charge-Transfer des Benzolrings in das LUMO des SO²⁺-Fragments erklären lässt. Eigene Rechnungen mit B3LYP/def2-TZVP spiegeln diesen Beobachtungen ebenfalls wider (1.376 Å für die S-O-Bindungslänge in freiem SO²⁺ bzw. 1.438 Å für [C₆(CH₃)₆SO]²⁺). Die Darstellung der Grenzorbitale zeigt für das HOMO eindeutig die Wechselwirkung zwischen dem LUMO von SO²⁺ und dem π-System von Hexamethylbenzol.

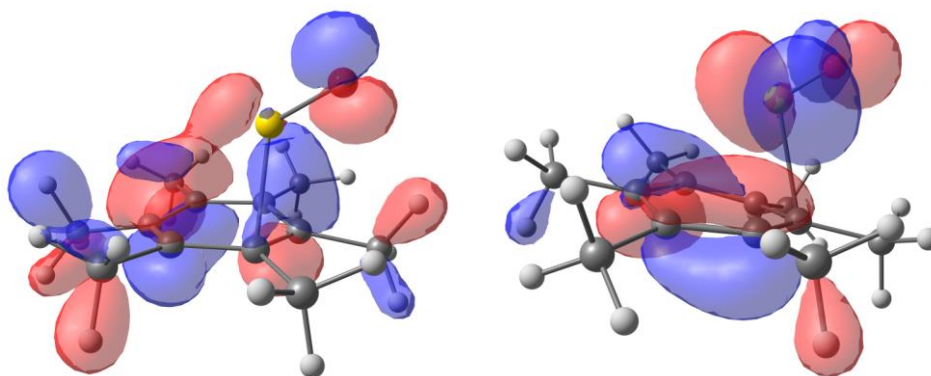


Abbildung 73: Darstellung der Grenzorbitale von [C₆(CH₃)₆SO]²⁺; HOMO links, LUMO rechts (Contour-Value 0.035)

Auch wenn die Struktur von [C₆(CH₃)₆SO]²⁺ auf den ersten Blick beispiellos zu sein scheint, so ist das nicht der Fall. Bereits in den 80er Jahren wurde die Bildung von Charge-Transfer-Komplexen zwischen NO⁺ und Hexamethylbenzol beobachtet.^[280] Dabei ist das NO-Fragment ebenfalls abgewinkelt zum Benzolring. Außerdem ist die N-O-Bindungslänge in [C₆(CH₃)₆NO]⁺ SbF₆⁻ mit 1.108(2) Å^[281-282] länger als im NO⁺-Kation mit 1.062(4) Å.^[283]

Das aus der SO₂/HF/AsF₅-Lösung abdekantierte und im Vakuum getrocknete kristalline [C₆(CH₃)₆SO]²⁺ (AsF₆)₂ konnte mittels IR-

Spektroskopie untersucht werden, während alle Versuche zur Aufnahme von Raman-Spektren scheiterten. Neben C-H-Valenzschwingungen im Bereich von 2900 cm^{-1} können die Banden im Fingerprint-Bereich unter 1500 cm^{-1} den C-C-Valenz- bzw. C-H-Deformationsschwingungen zugeordnet werden. Die intensivste und sehr breite Bande bei 671 cm^{-1} ist auf die As-F-Valenzschwingung im AsF_6^- -Anion zurückzuführen, während eine weitere intensive Bande bei 1250 cm^{-1} der S-O-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Eine vergleichende Frequenzrechnung mit B3LYP/def2-TZVP ergibt hier Werte von 1266 bzw. 1312 cm^{-1} .

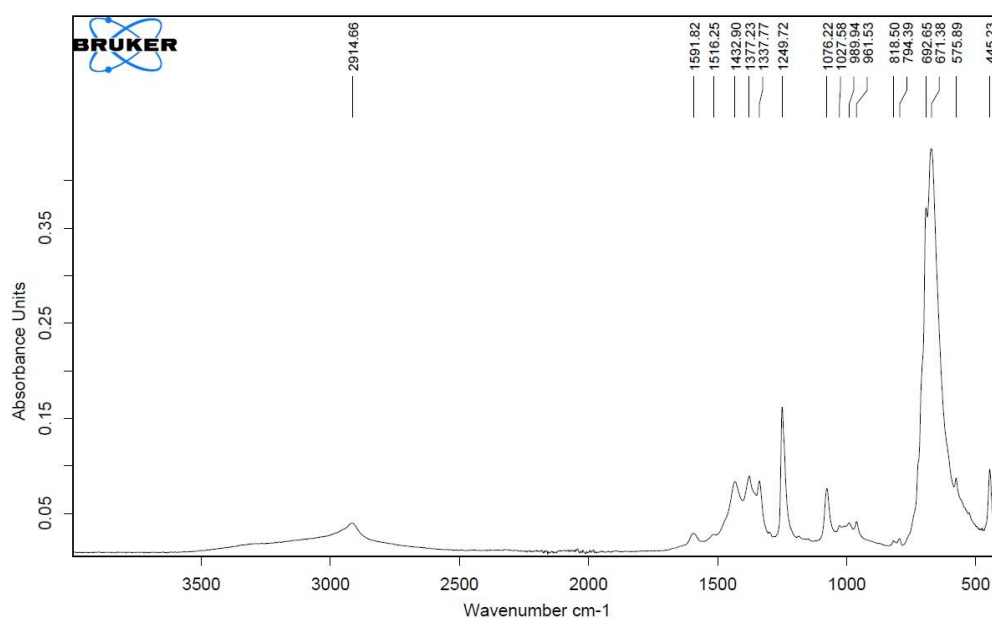
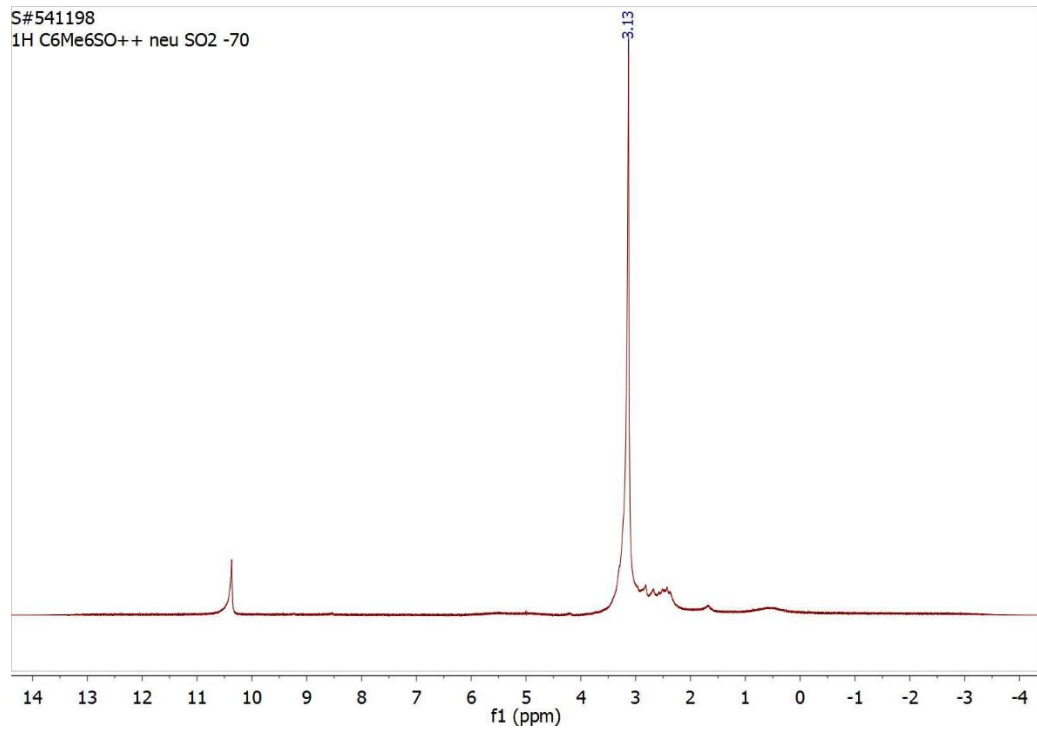
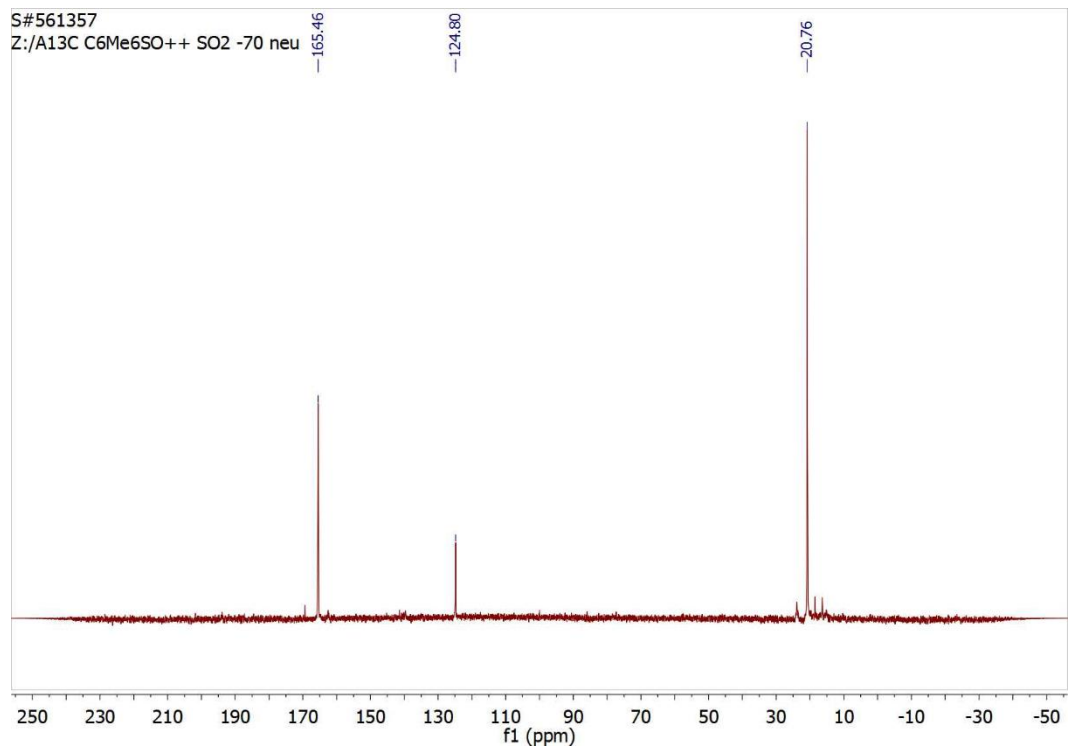


Abbildung 74: IR-Spektrum von $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{SO}]^{2+} (\text{AsF}_6^-)_2$

Weiterhin konnte $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{SO}]^{2+} (\text{AsF}_6^-)_2$ mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Dafür wurde das abdekantierte Material wieder in SO_2 gelöst und bei -70°C vermessen. Das ^1H -NMR-Spektrum der blutroten konzentrierten Lösung in SO_2 zeigt ein großes breites Singulett bei 3.13 ppm neben einigen kleinen Peaks, die auf andere permethylierte Verunreinigungen hindeuten. Ein Singulett bei 10.36 ppm ist vermutlich auf $\text{H}_3\text{O}^+ \text{AsF}_6^-$ o.ä. zurückzuführen, das in der Kälte aus HF bereitwillig auskristallisiert und damit kaum vom Produkt abgetrennt werden kann.

Abbildung 75: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{SO}]^{2+}$ (AsF_6) $^-$ in SO_2 bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ Abbildung 76: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{SO}]^{2+}$ in SO_2 bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$

Erstaunlicherweise zeigt das ^{13}C NMR-Spektrum nur ein großes Singulett für die Methylgruppen bei 20.76 ppm neben einigen wenigen Verunreinigungen. Im Tieffeld-Bereich sind zwei Signale ungefähr im Verhältnis 2:1 erkennbar. Das Signal bei 165.46 ppm ist dabei intensiver als das Signal bei 124.80 ppm. Die Berechnung der chemischen Verschiebung mittels B3LYP-def2TZVPP zeigte überraschenderweise, dass die zwei an das SO gebundenen Kohlenstoffatome eine um 30-50 ppm niedrigere Verschiebung aufweisen als die vier nicht an das SO gebundenen Kohlenstoffatome. Die Tatsache, dass bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ überhaupt keine Aufspaltung der Methylgruppen sowie keine Aufspaltung der Ringkohlenstoffatome im Verhältnis 2:2:2 sondern 4:2 beobachtet wird, kann nur als Hinweis darauf betrachtet werden, dass es sich bei $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{SO}]^{2+}$ um ein stark fluktuierendes Molekül in Lösung handelt.

Insgesamt konnten in diesem Teil der Arbeit sowohl das pentagonal-pyramidale $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+}$ Dikation als auch das äußerst ungewöhnliche Addukt $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{SO}]^{2+}$ strukturell charakterisiert werden.

3. Experimenteller Teil

Arbeitsmethoden

Alle luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in einer Glove-Box der Firma Braun, TYP MB 150 B/G (bei einem H₂O- bzw. O₂-Gehalt von < 1 ppm) gelagert und umgefüllt. Außerhalb der Glovebox wurden die Verbindungen mittels Schlenktechnik in Glasgeräten bzw. in evakuierten PFA-Rohren (Polytetrafluorethen-perfluoralkoxyvinyl-Copolymer) gehandhabt.

Die verwendeten organischen Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet. SO₂ wurde über P₄O₁₀ bzw. CaH₂ getrocknet, wasserfreie HF mit elementarem Fluor oder K₂NiF₆. SO₂ClF wurde nach der Methode von Prakash synthetisiert.^[284] Alle Reaktionen mit HF, SO₂ oder SO₂ClF wurden in PFA-Rohren mit 4 mm, 8 mm oder 12 mm Innendurchmesser durchgeführt, die über einen Edelstahlaufsatz mit Hahn an eine Metallhochvakuum-Apparatur aus Teilen der Firma Hoke verbunden waren. Aufgrund der Giftigkeit, Korrosivität und der niedrigen Siedepunkte von HF (19.5°C), SO₂ (-10°C), Cl₂ (-34°C), AsF₅ (- 53 °C) und PF₅ (-85 °C) sind die Versuche mit größter Vorsicht durchzuführen. Anstelle von Teflon-Rührkernen wurden die Reaktionen in PFA-Rohren mittels des Vortex-Mixers PV1 mechanisch geschüttelt.

NMR-Spektren wurden auf einem Jeol JNM-Lamda 400 MHz-Multikernspektrometer gemessen und mit dem Programm Mestrenova (von Mestrelab Research) ausgewertet. Die chemischen Verschiebung δ ist in ppm relativ zu den jeweiligen Referenzsubstanzen angegeben (¹H und ¹³C: Si(CH₃)₄; ¹¹B BF₃•OEt₂; ¹⁹F: CFCl₃; ³¹P H₃PO₄).

IR-Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer vom Typ Bruker Alpha Platinum ATR aufgenommen. Kristalle von Cp₂FeH⁺ PF₆⁻ wurden auf einem Raman-Mikroskop vom Typ Bruker RamanScope III mit einer Kühleinheit der Firma Linkam Scientific vermessen.

Einkristalle wurden im Allgemeinen durch langsames Abkühlen von Lösungen (in der Tiefkühltruhe) auf -80°C gezüchtet und von der kalten Lösung abdekantiert. Die PFA-Rohre wurden unter größter Vorsicht aufgeschnitten und die Kristalle zwecks Präparation schnell in einen trockenen kalten Stickstoffstrom gebracht.^[285]

Die Kristallstrukturmessungen erfolgten mit Mo $K\alpha$ -Strahlung entweder auf einem Bruker-SMART-CCD-1000-TM-Diffraktometer oder einem Bruker P4. Die Strukturen wurden mit Software von Bruker^[286] bzw. SHELX^[287] ausgewertet. Die Strukturen wurden mithilfe der Programme Mercury^[288] und Diamond^[289] dargestellt. Die Ellipsoide der Nicht-Wasserstoffatome entsprechen einer 50%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Kristalldaten wurden mit dem Programm publCIF erstellt.^[290]

Das EPR-Spektrum von $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{-}$ wurde mit einem ER 200D-SCR Spektrometer mit Bruker B-E25 Magnet und einem ER041MR Mikrowellengenerator gemessen. Die EPR-Spektren paramagnetischer Metallocenverbindungen wurden mit einem Miniscope MS 400-Spektrometer der Firma Magnettech mit einem Rectagular TE102 Mikrowellengenerator gemessen. SQUID-Messungen wurden in Erlangen mit einem Quantum Design MPMS-XL SQUID-Magnetometer durchgeführt. Die Mößbauerspektren wurden mithilfe eines WissEl Mößbauer-Spektrometers (MRG-500) und einem MBBC-HE0106 S4 MÖSSBAUER He/N₂ Kryostaten aufgenommen. ESI-Massenspektren wurden mit einem FTICR-Massenspektrometer (Ionspec QFT-7 von Varian Inc.) gemessen.

Quantenchemische Rechnungen wurden mit Gaussian09^[291] sowie NBO 5.9^[266] durchgeführt und mit den Programmen Avogadro^[292] und Chemcraft^[293] ausgewertet.

Verwendete Chemikalien

$\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ wurde von Prof. Steven H. Strauss zur Verfügung gestellt, FeCl_2 mit einer ^{57}Fe -Anreicherung von $\approx 38\%$ von Prof. Karsten Meyer.

Folgende Chemikalien wurden von ABCR bezogen: AgAsF₆, AgSbF₆, Cp*₂Fe, Cp*₂Mn, Cp*₂Cr, Cp*₂Ni, Cp*₂Ru, Cp*₂Os, Cp*Li.

Folgende Chemikalien wurden von Sigma Aldrich bezogen: Cp₂Co, Cp*₂Co, Cp₂Fe, Cp*₂Fe, Hexamethylbenzol.

Chemikalien wie AgNO₃ oder AlCl₃ standen im Institut zur Verfügung. Hexamethyldewarbenzol ^[257-258] sowie Hexamethyldewarbenzolepoxid ^[263] wurden analog zu den Literaturvorschriften dargestellt.

SO₂, HF, Cl₂, F₂, Xe und PF₅ standen in der Arbeitsgruppe zur Verfügung, sowie HSO₃F und SbF₅, das mehrfach per Destillation gereinigt wurde.

AsF₅ wurde durch Verbrennen von Arsen im Fluorstrom (100%) in einem Kupferrohr hergestellt und in einer -183°C Glaskühlfalle (Kühlung mit flüssigem Sauerstoff) kondensiert und anschließend in einen Stahlzylinder umkondensiert.^[294] ReF₆^[295] und IrF₆^[153] wurden durch Druckfluorierungen im Autoklaven hergestellt, XeF₂ durch Bestrahlen von Xenon und Fluor. O₂⁺ Sb₂F₁₁⁻ stand in der Arbeitsgruppe zur Verfügung.^[296-297] XeF⁺ SbF₆⁻ und XeF⁺ Sb₂F₁₁⁻ wurden aus XeF₂^[298] und SbF₅ in HF synthetisiert.^[299]

Silberdodecafluorododecaborat

Ag₂B₁₂F₁₂

Wasserfreies K₂B₁₂F₁₂ (218 mg, 0.500 mmol) und AgNO₃ (170 mg, 1.00 mmol) werden in wasserfreiem CH₃CN (25 mL) 30 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt. Der unlöslich Rückstand von KNO₃ wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der farblose Rückstand Ag₂(CH₃CN)_nB₁₂F₁₂ (*n* = 4–8), wird im Hochvakuum bei 270 °C zwei Stunden lang getrocknet, um unsolvatisiertes Ag₂B₁₂F₁₂ zu erhalten. Ausbeute: 0.24 g hellbrauner Feststoff (85 %).

Kaliumdodecafluorododecaborat–Schwefeldioxid-Solvat

K₂(SO₂)₆B₁₂F₁₂

Gelbe Einkristalle von K₂(SO₂)₆B₁₂F₁₂ werden im abgeschmolzenen PFA-Rohr durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von K₂B₁₂F₁₂ in SO₂ von Raumtemperatur auf -80 °C erhalten.

Silberdodecafluorododecaborat–Schwefeldioxid-Solvat **$\text{Ag}_2(\text{SO}_2)_6\text{B}_{12}\text{F}_{12}$**

Hellbraune Einkristalle von $\text{Ag}_2(\text{SO}_2)_6\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ werden im abgeschmolzenen PFA-Rohr durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von $\text{Ag}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ in SO_2 von Raumtemperatur auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

Cobaltoceniumdodecafluorododecaborat **$(\text{Cp}_2\text{Co})^+_2 (\text{B}_{12}\text{F}_{12})^{2-}$**

Unsolvatisiertes $\text{Ag}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ (287 mg, 0.500 mmol) und Cp_2Co (189 mg, 1.00 mmol) werden in einer Argonatmosphäre in wasserfreiem CH_3CN (20 mL) eine Stunde lang gerührt. Dabei bildet sich ein dunkler Niederschlag von fein verteiltem Silber, der mittels eines Spritzenfilters abgetrennt wird und anschließend noch mit 5 mL CH_3CN nachgewaschen wird. Das gelb-orangefarbene Filtrat wird im Hochvakuum eingedampft. Die Ausbeute von mikrokristallinem, gelbem $(\text{Cp}_2\text{Co}^+)_2 (\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-})$ beträgt 0.29 g (79%). Schmelzpunkt: $> 250\text{ }^\circ\text{C}$. Geeignete Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse wurden durch Abkühlen einer konzentrierten Acetonlösung von Raumtemperatur auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

NMR (CD_3CN):

^1H : δ 5.64 (s); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$: δ 85.5 (s); ^{11}B : δ -18.3 (br); ^{19}F : δ -268.2 (br).

Cobaltoceniumdodecafluorododecaborat **$\text{Cp}_2\text{Co}^+ \text{B}_{12}\text{F}_{12}^-$**

Zu $(\text{Cp}_2\text{Co})^+_2 (\text{B}_{12}\text{F}_{12})^{2-}$ (74 mg, 0.10 mmol) in einem 8 mm PFA-Rohr werden bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ SO_2 (ca. 1 ml) sowie AsF_5 (ca. 0.5 g, ca. 3 mmol) einkondensiert. Die Mischung wird auf Raumtemperatur gebracht (Vorsicht: Überdruck!) und gelegentlich vorsichtig geschüttelt. Nach 2.5 Stunden wird die braune Lösung auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und das Rohr im Vakuum abgeschmolzen. Nach erneutem Aufwärmen auf Raumtemperatur wird das PFA-Rohr in einem mit Ethanol gefüllten Dewar platziert, der in die $-80\text{ }^\circ\text{C}$ Tiefkühltruhe gestellt wird. Durch langsames Abkühlen können Einkristalle von $\text{Cp}_2\text{Co}^+ \text{B}_{12}\text{F}_{12}^-$ erhalten werden. Aufgrund der hohen Löslichkeit dieser Verbindung in SO_2 ist die Ausbeute an Einkristallen gering, auch wenn von einer quantitativen Reaktion ausgegangen werden kann. Die präparative

Trennung von den Nebenprodukten $\text{Cp}_2\text{Co}^+ \text{AsF}_6^-$ bzw. $\text{Cp}_2\text{Co}^+ \text{As}_2\text{F}_{11}^-$ (mit ähnlichen Löslichkeiten) gelang nicht.

X-Band-EPR (-196 °C, SO_2): $g = 2.008$ (isotropes Spektrum)

Decamethylferrocenium(2+) hexafluoroantimonat

$\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+} (\text{SbF}_6)^-$

0.15 g (0.7 mmol) SbF_5 werden in ein 8 mm PFA-Rohr gefüllt. Anschließend wird 1 ml SO_2 bei -196 °C einkondensiert. Das Rohr wird kurz geöffnet, um 65 mg (0.2 mmol) Decamethylferrocen zu der gefrorenen Mischung zu geben. Nach kurzem Evakuieren wird die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt. Innerhalb einiger Minuten wechselt die Farbe quantitativ von grün zu braun. Nach dem Verschwinden der grünen Farbe werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum bei Raumtemperatur entfernt, wobei ein brauner Rückstand an der PFA-Rohrinnenseite zurückbleibt. 2 ml SO_2ClF werden bei -196 °C einkondensiert, die Mischung auf Raumtemperatur gebracht und für einige Minuten geschüttelt, wobei das braune Produkt als unlöslicher Niederschlag ausfällt. Erneut werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Das feinpulverige braune Produkt enthält noch SbF_3 . Braune Einkristalle des Produkts können durch Umkristallisieren des Rohprodukts aus wasserfreier HF durch Abkühlen einer konzentrierten Lösung von Raumtemperatur auf -80°C gewonnen werden.

IR (in cm^{-1}): 2922, 1458, 1406, 1385, 1076, 1004, 651, 639

μ_{eff} : 3.04 μ_B bei 250 K

Mößbauer: $\delta = 0.59(2)$ mm/s ; $\Delta E_Q = 1.89(1)$ mm/s

Decamethylferrocenium(2+)-undecafluorodiantimonat

$\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+} (\text{Sb}_2\text{F}_{11})^-$

61 mg (0.1 mmol) $[\text{XeF}](\text{Sb}_2\text{F}_{11})$ sowie ~ 0.15 g (0.7 mmol) SbF_5 werden in ein 8 mm PFA-Rohr gefüllt. 1 ml wasserfreie HF wird bei -196°C einkondensiert. Die Mischung wird unter Schütteln auf Raumtemperatur

gebracht, bis sich der Großteil des Niederschlags gelöst hat. Danach wird die Mischung auf -196°C abgekühlt, das Rohr kurz geöffnet und 32 mg (0.1 mmol) Decamethylferrocen zu der gefrorenen Mischung gegeben. Nach kurzem Evakuieren wird die Mischung unter kräftigem Schütteln auf Raumtemperatur gebracht. Im Laufe einiger Minuten wechselt die Farbe dabei quantitativ von grün zu braun. Einkristalle des Produkts können durch Abkühlen einer konzentrierten Lösung in wasserfreier HF von Raumtemperatur auf -80°C gewonnen werden. Diese können abdekantiert und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet werden.

IR (in cm^{-1}): 2932, 1638, 1462, 1406, 1387, 1076, 1005, 689, 657, 492

μ_{eff} : 3.38 μ_{B} bei 250 K

Mößbauer: $\delta = 0.59(2)$ mm/s ; $\Delta E_{\text{Q}} = 2.00(1)$ mm/s

Decamethylferrocenium(2+) hexafluoroarsenat

$\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}(\text{AsF}_6)^-_2$

Zu 65 mg (0.2 mmol) Decamethylferrocen in einem 8 mm PFA-Rohr werden 1 ml SO_2 sowie 0.12 g (0.7 mmol) AsF_5 bei -196°C einkondensiert. Die Mischung wird unter Schütteln auf -60°C erwärmt. Innerhalb weniger Minuten wechselt die Farbe quantitativ von grün zu braun. Alle flüchtigen Verbindungen (SO_2 , AsF_3 , AsF_5) werden im Hochvakuum entfernt (erst bei -60°C , später bei Raumtemperatur). Braune Einkristalle werden aus konzentrierten Lösungen in HF (1-2 ml) durch Abkühlen von Raumtemperatur auf -80°C erhalten.

Decamethylferrocenium(2+) undecafluorodiarsenat

$\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}(\text{As}_2\text{F}_{11})^-_2$

Zu 65 mg (0.2 mmol) Decamethylferrocen in einem 8 mm PFA-Rohr werden 1 ml SO_2 sowie 2-3 ml SO_2ClF bei -196°C einkondensiert. Als letztes wird ein großer Überschuss AsF_5 (0.5 g) bei -196°C einkondensiert. Das Rohr wird im Vakuum zugeschmolzen und ohne Auftauen oder Schütteln für

mehrere Tage in die -80°C Tiefkühltruhe gestellt, wobei sich braune Einkristalle bilden.

$\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ spalten bei Erwärmen oder im Hochvakuum leicht AsF_5 ab (unter Bildung von AsF_6^-).

Decamethylferrocenium(2+) hexafluororhenat

$\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+} (\text{ReF}_6)^-_2$

Zu 65 mg (0.2 mmol) Decamethylferrocen in einem 8 mm PFA-Rohr werden 1 ml SO_2 sowie 0.15 g ReF_6 (0.5 mmol) bei -196°C einkondensiert. Die Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt, wobei die Farbe im Laufe einiger Minuten quantitativ von grün nach braun umschlägt. Nach Beendigung der Reaktion werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum bei Raumtemperatur entfernt. Braune Einkristalle des Produkts können durch Abkühlen einer konzentrierten Lösung in wasserfreier HF von Raumtemperatur auf -80°C gewonnen werden.

Allgemeine Hinweise:

Die selektive und quantitative Oxidation von Cp^*_2Fe zu $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ gelingt mit SbF_5 oder AsF_5 nur wenn die Reaktion in SO_2 durchgeführt wird, da z.B. die Oxidationskraft von SbF_5 in HF stark reduziert ist (so dass vermutlich nur Cp^*_2Fe^+ entsteht). Die Oxidation mit SbF_5 und ReF_6 benötigt Raumtemperatur, um vollständig abzulaufen, während die Oxidation mit einem großen Überschuss AsF_5 sogar langsam bei -80°C abläuft. Allgemein ist die Bildung von $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ quantitativ, solange genügend Oxidationsmittel vorhanden ist. Weist die Lösung noch einen grünen Farbton auf, muss wahlweise weiteres Oxidationsmittel hinzugegeben oder die Reaktionstemperatur erhöht werden. Die isolierte Ausbeute (an Einkristallen) wurde aufgrund der aufwendigen Handhabung und der Empfindlichkeit der Verbindungen nicht bestimmt, liegt aber in der Größenordnung von mindestens 50 %.

Alle beschriebene $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ Salze sind bei Raumtemperatur löslich in wasserfreier HF, wobei die Löslichkeit beim Abkühlen stark abnimmt. Im Gegensatz dazu sind alle Verbindungen extrem gut löslich in SO_2 (auch bei

-80°C), so dass die Verbindungen nicht auskristallisiert werden können, solange kein Fällungsmittel vorhanden ist (SO₂ClF für As₂F₁₁⁻ / SbF₆⁻ Salze). Die Lösungen der Salze in HF / SO₂ sowie die Feststoffe/Einkristalle sind braun. Die Schmelzpunkte der Salze wurden nicht bestimmt, da aufgrund der dunklen Farbe keine Veränderungen in Folge von Zersetzung erkennbar gewesen wären.

Cp*₂Fe²⁺ Salze sind starke Oxidationsmittel und werden durch organische Lösungsmittel sowie durch Luftfeuchtigkeit leicht reduziert. So zersetzen sich Cp*₂Fe²⁺ Salze an der Luft schnell unter Grünfärbung vermutlich unter Bildung von Cp*₂Fe⁺. Allerdings lassen sich die Verbindungen unter Argon bei Raumtemperatur lagern und handhaben. Aussagekräftige Raman-Spektren konnten aufgrund starker Fluoreszenz nicht erhalten werden.

Bis(cyclopentadienyl)hydrido-eisen(IV)-hexafluorophosphat

[Cp₂FeH]⁺ PF₆⁻

In einem 8 mm PFA-Rohr werden 47 mg (0.25 mmol) Ferrocen vorlegt. Bei -196°C werden ≈ 2 ml HF sowie ein Überschuss PF₅ (0.1-0.2 g) einkondensiert. Das PFA-Rohr wird im Vakuum zugeschmolzen und danach vorsichtig auf Raumtemperatur erwärmt. Innerhalb weniger Minuten geht der entstehende Niederschlag komplett in Lösung. Die Bildung von [Cp₂FeH]⁺ PF₆⁻ erfolgt quantitativ. Aus der orange-braunen Lösung werden beim langsamen Abkühlen auf -80°C extrem große orange-braune Einkristalle erhalten. Fein zerriebene Kristalle sind deutlich heller (gelblich). Die Verbindung muss unter inerten Bedingungen aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff gehandhabt werden.

Zersetzung: >170°C

Tieftemperatur-NMR in HF (-20 °C):

¹H: δ 5.60 (br, 10 H, Cp-Ring), -1.29 (br, 1 H, Fe-H); ¹³C[¹H]: δ 77.1 (s);

¹⁹F: δ -70.0 (d, J=818 Hz) (br); ³¹P: δ -144.0 (br)

IR (in cm⁻¹): 3123, 3087, 1426, 1406, 1072, 1020, 828, 555, 522, 479

Raman (Raman-Mikroskop bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) in cm^{-1} : 3135, 1897(?), 1428, 1413, 1378, 1106, 1076, 999, 848, 743, 595, 575, 533, 469, 412, 384, 325,
Mößbauer: $\delta = 0.40(1)\text{ mm/s}$; $\Delta E_Q = 2.78(1)\text{ mm/s}$.

Decamethylmanganocenium(2+)hexafluoroantimonat
 $\text{Cp}^*_2\text{Mn}^{2+}(\text{SbF}_6)^-_2$

In einem 8 mm PFA-Rohr werden $\approx 0.15\text{ g}$ (0.7 mmol) SbF_5 vorlegt. Nach dem Einkondensieren von etwa einem ml HF bei -196°C wird die Mischung kurz bei Raumtemperatur vermischt und danach wieder auf -196°C abgekühlt. Das PFA-Rohr wird kurz geöffnet und 65 mg (0.2 mmol) Cp^*_2Mn werden mit einem Trichter in das Rohr gegeben, das danach wieder evakuiert wird. Die Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für einige Minuten kräftig geschüttelt. Anschließend wird das Rohr bei -196°C im Vakuum zugeschmolzen. Dunkelbraune Einkristalle von $[\text{Cp}^*_2\text{Mn}]^{2+}(\text{SbF}_6)^-_2 \cdot 2\text{ HF}$ können durch langsames Abkühlen der braunen HF-Lösung von Raumtemperatur auf -80°C erhalten werden.

IR (in cm^{-1}): 2935, 1622, 1464, 1404, 1384, 1075, 1010, 876, 800, 653, 488
(evtl. Verunreinigung $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$), 429

μ_{eff} : 4.52 bzw. 4.42 μ_B bei 300 K

X-Band EPR ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, HF):

Spezies 1: $\approx 89\%$: $g_1 = 1.85$, $W_1 = 16\text{ mT}$; $g_2 = 1.99$, $W_2 = 8.5\text{ mT}$; $g_3 = 2.17$, $W_3 = 17\text{ mT}$

Spezies 2: $\approx 11\%$: $g_1 = 2$, $W_1 = 10\text{ mT}$; $g_2 = 3.86$, $W_2 = 8\text{ mT}$; $g_3 = 4.28$, $W_3 = 9.4\text{ mT}$

Bis(tetrahydrofuran)kalium(I)
bis(pentamethylcyclopentadienyl)manganat(I)
 $[\text{K}(\text{THF})_2]^+ \text{Cp}^*_2\text{Mn}^-$

In der Glovebox werden 65 mg (0.2 mmol) Cp^*_2Mn in ein Abschmelzrohr aus Glas eingewogen. Außerhalb der Box wird ein Überschuss elementares Kalium ($40\text{ mg} - 1\text{ mmol}$) in das Rohr eingefüllt. Abschließend wird noch 1

ml absolutiertes THF als Lösungsmittel hinzugefügt. Nach Einfrieren der Mischung mit flüssigem Stickstoff wird die evakuierte Glasampulle mit Handbrennern zugeschmolzen. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das mehrere Liter fassende Wasserbad des Rotationsverdampfers auf $\approx 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Die Glasampulle wird darin versenkt, um das Schmelzen des elementaren Kaliums zu gewährleisten. Nach gelegentlichem Schütteln im Zeitraum wird die Glasampulle im Wasserbad gelassen, dessen Heizung wird jedoch ausgeschaltet. Durch das langsame Abkühlen der rotbraunen Suspension auf Raumtemperatur werden orangefarbene Kristalle des Produkts erhalten, die manuell im kalten Stickstoffstrom von überschüssigem Kalium abgetrennt werden können. Die Verbindung ist extrem luftempfindlich und schlecht löslich in THF bei Raumtemperatur. Wegen paramagnetischen Verunreinigungen und der geringen Löslichkeit konnte die Verbindung nicht mittels NMR charakterisiert werden.

Decamethylcobaltoceniumhexafluoroantimonat^[300]

$\text{Cp}^*_2\text{Co}^+ \text{SbF}_6^-$

AgSbF_6 (172 mg, 0.5 mmol) und Cp^*_2Co (165 mg, 0.5 mmol) werden in einer Argonatmosphäre in wasserfreiem CH_3CN (20 mL) eine Stunde lang gerührt. Dabei bildet sich ein dunkler Niederschlag von fein verteiltem Silber, der mittels eines Spritzenfilters abgetrennt wird und anschließend noch mit 5 mL CH_3CN nachgewaschen wird. Das gelb-orangefarbene Filtrat wird im Hochvakuum eingedampft. Ausbeute: 0.21 g gelber Feststoff (74%).

Decamethylcobaltocenium(2+)undecafluorodiantimonat

$\text{Cp}^*_2\text{Co}^{2+} (\text{Sb}_2\text{F}_{11})^-_2$

In der Glovebox werden 57 mg (0.1 mmol) $\text{Cp}^*_2\text{Co}^+ \text{SbF}_6^-$ und $\approx 0.15\text{ g}$ SbF_5 (0.7 mmol) in ein 8 mm PFA-Rohr gefüllt. Nach dem Einkondensieren von $\approx 1\text{ ml}$ HF (vorgetrocknet über K_2NiF_6) und kurzem Mischen bei Raumtemperatur werden 75 mg (0.25 mmol) IrF_6 bei -196°C einkondensiert. Beim vorsichtigen Aufwärmen auf Raumtemperatur wechselt die Farbe von gelb zu blutrot. Schwarze Einkristalle werden durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten.

In der Glovebox werden ≈ 0.15 g SbF_5 (0.7 mmol) und 0.1 g $\text{O}_2^+ \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ (0.2 mmol) in ein 8 mm PFA-Rohr gefüllt. Nach dem Einkondensieren von ≈ 1 ml HF (vorgetrocknet über K_2NiF_6) bei -196°C wird das Rohr kurz geöffnet und 30 mg $\text{Cp}^*_2\text{Co}^+ \text{SbF}_6^-$ werden hinzugegeben. Beim vorsichtigen Aufwärmen auf Raumtemperatur wechselt die Farbe von gelb zu blutrot. Schwarze Einkristalle werden durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten. Aufgrund der extremen Oxidationskraft konnte die Verbindung nicht weiter charakterisiert werden. Eine eindeutige Identifikation der Verbindung mittels X-Band-EPR steht noch aus.

Decamethylnickelocen

Cp^*_2Ni

Einkristalle von Decamethylnickelocen (ABCR) wurden beim Abkühlen einer Lösung in tert-Butylmethylether auf -80°C erhalten.

Decamethylnickelocenium(2+)-octadecabromid

$\text{Cp}^*_2\text{Ni}^{2+} (\text{Br}_{18})^{2-}$

In einem 8 mm PFA Rohr werden 65 mg (0.2 mmol) Decamethylnickelocen vorgelegt. Nach dem Einkondensieren von ≈ 1 ml Dichlormethan bei -196°C wird das Rohr kurz geöffnet und 1 ml Brom mit einer Spritze hinzugefügt. Das PFA-Rohr wird wieder mit dem Stahlaufsatz verbunden, bei -196°C kurz evakuiert und dann vorsichtig unter mechanischem Rütteln auf Raumtemperatur gebracht. Innerhalb von Minuten bildet sich ein voluminöser braun-roter Niederschlag. Anschließend werden das Dichlormethan und das überschüssige Brom im Hochvakuum entfernt, bis nur noch ein feuchter Feststoff zurückbleibt. Danach wird ≈ 1 ml HF bei -196°C einkondensiert und das Ganze auf Raumtemperatur erwärmt. Aus der orange-roten Lösung in HF werden beim langsamen Abkühlen Einkristalle von $[\text{Cp}^*_2\text{Ni}]^{2+} [\text{Br}_{18}]^{2-} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ erhalten.

NMR (HF): ^1H : δ 1.91 (s, 30 H), 5.15 (s, CH_2Cl_2); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$: δ 6.56 (s, CH_3), 117.58 (s, Cp)

Decamethylnickelocenium(2+)hexafluoroarsenat**Cp*₂Ni²⁺ (AsF₆)⁻²**

In der Glovebox werden 66 mg (0.2 mmol) Cp*₂Ni und 118 mg (0.4 mmol) AgAsF₆ in ein 8 mm PFA-Rohr gefüllt. Außerhalb der Glovebox werden einige ml absolutiertes Dichlormethan bei -196°C einkondensiert. Die Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und etwa eine Viertelstunde bei Raumtemperatur kräftig (mechanisch) gerüttelt. Die Reaktion verläuft quantitativ. Anschließend wird das Dichlormethan im Hochvakuum entfernt. Nach dem Einkondensieren von ≈ 2 ml HF bei -196°C wird das Rohr im Vakuum zugeschmolzen und danach wieder auf Raumtemperatur erwärmt. Der dunkle feine Niederschlag von elementarem Silber wird durch Zentrifugation von der gelb-orangefarbenen Lösung getrennt. Durch Aufschneiden des mit flüssigem Stickstoff eingefrorenen Rohres (und anschließendem Verbinden mit einem Stahlaufsatz) kann mit der HF-Lösung des Produktes weitergearbeitet werden, während der Silberrückstand verworfen wird. Das Produkt kann entweder durch langsames Abkühlen auf -80°C auskristallisiert (mit Ausbeuteverlusten) oder durch Abpumpen der HF erhalten werden.

NMR (HF): ¹H: δ 1.67 (s, 30 H); ¹³C[¹H]: δ 6.31 (s, CH₃), 117.36 (s, Cp);
¹⁹F: -69.1 (AsF₆⁻)

Decamethylchromoceniumhexafluorophosphat^[63]**Cp*₂Cr⁺ PF₆⁻**

In einem 8 mm PFA Rohr werden 64 mg (0.2 mmol) Decamethylchromocen vorgelegt. Dazu werden 2 ml HF und 0.13 g (1 mmol) PF₅ bei -196 °C einkondensiert. Die Mischung wird vorsichtig auf Raumtemperatur erwärmt, wobei Gasentwicklung (H₂) eintritt. Nach Beendigung der Gasentwicklung nach einigen Minuten kann die Reaktion entweder trockengepumpt werden oder man kristallisiert das Produkt in Form gelber Kristalle aus HF durch Abkühlen auf -80 °C aus.

**Bis(hexafluoroantimonato)pentamethylcyclopentadienylchrom(III)-
Dimer****[Cp*Cr(SbF₆)₂]₂**

In der Glovebox werden 0.15 g (0.7 mmol) SbF₅ in ein 8 mm PFA-Rohr eingefüllt. 1 ml HF wird bei -196°C einkondensiert. Die Mischung wird kurz aufgetaut, einige Minuten lang gemischt und danach wieder mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Das Rohr wird geöffnet und 64 mg (0.2 mmol) Cp*₂Cr werden schnell hinzugefügt. Nach kurzem Evakuieren wird die Mischung unter Schütteln auf Raumtemperatur erwärmt. Der sich zuerst bildende gelbe Niederschlag löst sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten komplett auf, wobei eine intensiv blaue Lösung entsteht. Blaue Einkristalle von [Cp*Cr(SbF₆)₂]₂ werden neben farblosen amorphem Material durch langsames Abkühlen auf -80°C erhalten.

Axiales Spektrum, S = 3/2.

g₁ = 1.97, W₁ = 6.5 mT; g₂ = 3.96, W₂ = 6.5 mT; g₃ = 3.96, W₃ = 6.5 mT

**Bis(hexafluoroarsenato)-
pentamethylcyclopentadienylsulfonylchrom(III)****Cp*Cr(OSO)(AsF₆)₂**

64 mg (0.2 mmol) Cp*₂Cr werden in ein 8 mm PFA-Rohr in der Glovebox vorgelegt. 1 ml SO₂ und 0.12 g (0.7 mmol) AsF₅ werden bei -196°C einkondensiert. Danach wird die Mischung innerhalb einiger Minuten von -78°C auf Raumtemperatur erwärmt. Die rotbraune Lösung wird kurz in der Kälte im Hochvakuum entfernt. Zu dem noch feuchten Rückstand werden 0.5 ml HF einkondensiert. Einkristalle werden durch langsames Abkühlen auf -80°C erhalten.

**Difluorobis(pentamethylcyclopentadienyl)chrom(VI)-
hexafluorophosphat****[Cp*₂CrF₂]²⁺ (PF₆)⁻²**

64 mg (0.2 mmol) Cp*₂Cr werden in ein 8 mm PFA-Rohr in der Glovebox vorlegt. 1 ml HF wird bei -196°C einkondensiert und die Mischung danach

vorsichtig auf Raumtemperatur erwärmt. Unter Gasentwicklung bildet sich eine gelb-braune Lösung. Nach dem Wiedereinfrieren der Lösung mit flüssigem Stickstoff wird das Rohr kurz geöffnet und 51 mg (0.3 mmol) XeF₂ werden hinzugefügt. Nach erneutem kurzen Evakuieren wird die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine intensiv rote Lösung entsteht, die aber beim Abkühlen keinen Niederschlag bildet. 0.25 g (2 mmol) PF₅ werden bei -196°C einkondensiert. Beim Aufwärmen auf ungefähr -40°C bildet sich ein voluminöser brauner Niederschlag. Die Verbindung hat eine sehr hohe Löslichkeit in HF bei Raumtemperatur und kristallisiert beim langsamen Abkühlen auf -80°C aus. Der Schmelzpunkt der Kristalle ist extrem niedrig (geschätzt -60 °C), so dass sich die Kristalle oft beim Versuch, diese abzudekantieren, wieder verflüssigen. Aufgrund paramagnetischer Zersetzungsprodukte konnten keine aussagekräftigen NMR-Spektren erhalten werden.

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)dihydridoosmium(VI)- hexafluorophosphat

[Cp*₂OsH₂]²⁺ (PF₆)⁻²

In einem 8 mm PFA-Rohr werden 115 mg (0.25 mmol) Cp*₂Os vorgelegt. Anschließend werden ≈ 2 ml HF sowie 0.25 g (2 mmol) PF₅ bei -196°C einkondensiert. Die Mischung wird innerhalb einiger Minuten unter Schütteln vorsichtig auf Raumtemperatur erwärmt. Am Ende werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, wobei erst eine graue Flüssigkeit entsteht, die sich erst beim weiteren Trocknen in einen fast farblosen Feststoff umwandelt.

Einkristalle werden durch langsames Abkühlen einer Lösung in HF auf -80°C erhalten.

NMR in HF/PF₅: ¹H: δ 2.92 (s, 30H, Cp*), -14.34 (s, 2H, Os-H);

¹³C[¹H]: δ 7.16 (s, CH₃); 105.59 (s, Cp); ¹⁹F: δ -72.66 (br); ³¹P: δ -115.90 (br, PF₅/PF₆⁻)

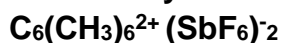
IR (in cm⁻¹): 2979, 2916, 2853, 1478, 1455, 1383, 1075, 1037, 892, 874, 830, 555

Dichlorobis(pentamethylcyclopentadienyl)osmium(VI)-hexafluorophosphat

In einem PFA-Rohr werden 46 mg (0.1 mmol) Cp^*_2Os vorgelegt. Bei -196°C werden ungefähr 1 ml HF sowie 0.15 g (1.2 mmol) PF_5 einkondensiert. Die Mischung wird auf Raumtemperatur unter Schütteln erwärmt. Nach einigen Minuten wird die farblose klare Lösung zuerst auf -78°C abgekühlt und für einige Sekunden abgepumpt. Dann wird die Probe auf -196°C abgekühlt und es wird ein Überschuss Chlorgas (0.1 g – 1.4 mmol) einkondensiert. Erneut wird die Mischung auf Raumtemperatur unter Schütteln erwärmt. Die Lösung färbt sich nach einigen Minuten orange und orangefarbene Kristalle bilden sich nach einer Stunde bei Raumtemperatur. Die Chlorierung ist quantitativ. Das trocken gepumpte orangefarbene Produkt zersetzt sich nach einigen Tagen bei Raumtemperatur. Orangefarbene Einkristalle können aus verdünnten Lösungen in HF durch langsames Abkühlen auf -80°C erhalten werden.

NMR in HF: ^1H : δ 1.90 (s, 30 H, Cp^*); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$: δ 9.56 (s, CH_3); 125.40 (s, Cp); ^{31}P : δ -144.3 (br); ^{19}F : δ -73.66 (br)

IR (in cm^{-1}): 2991, 2914, 1461, 1425, 1379, 1166, 1078, 985, 826, 740, 555

Hexamethylbenzenium(2+)-hexafluoroantimonat

In der Glovebox werden 0.24 g (1.1 mmol) SbF_5 und ungefähr 0.5 ml HSO_3F in ein 8 mm PFA-Rohr gefüllt. Außerhalb der Glovebox wird das PFA-Rohr mit dem Edelstahl-Hochvakuumapparat verbunden. Das Rohr wird auf -196°C gekühlt und kurz geöffnet, um 45 mg (0.25 mmol) Hexamethyldewarbenzolepoxid mit einer Spritze hinzuzugeben. Dieses gefriert sofort beim Kontakt mit dem kalten PFA-Rohr. Nach kurzem Evakuieren wird die Mischung vorsichtig auf -70 bis -60°C erwärmt. Mit der kalten $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ Mischung wird anschließend das gefrorene Hexamethyldewarbenzolepoxid mit größter Vorsicht von der PFA-Innenwand extrahiert (passiert das zu schnell, kann sich die ganze Mischung zu einem schwarzen Rückstand zersetzen). Nach einigen Minuten Reaktionszeit wird die rot-braune Mischung auf -196°C abgekühlt

und 1-1.5 ml wasserfreie HF werden dazu kondensiert. Danach wird die Mischung auf etwas -30°C erwärmt und für einige Minuten kräftig geschüttelt. Anschließend wird das Rohr bei -196°C abgeschmolzen. Das Probenrohr wird in einem mit -30°C kalten Ethanol gefüllten Dewar platziert, der in die -80°C Tiefkühltruhe gestellt wird, wobei nach einigen Tagen Einkristalle von $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+} (\text{SbF}_6)^{-2} \cdot \text{HSO}_3\text{F}$ erhalten werden.

NMR (-60°C):

^1H (HF/ $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$) δ : 2.52 (s, br, 15 H), 1.85 (s, br, 3 H); 9.4 (br, $\text{H}_3\text{O}^+/\text{Lösungsmittel}$)

$^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ (HF/ $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$) δ : 125.34 (C- CH_3 basal), 20.97 (C- CH_3 apical), 8.49 (C- CH_3 basal), -4.49 (C- CH_3 apical)

^{19}F (HF/ $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$) δ : +39.8 (s, HSO_3F), -124.1 (br, SbF_6^-), -188.5 (d, $J=214$ Hz; HF)

Aufgrund der extremen Zersetzlichkeit der Probe blieben Raman-Messungen erfolglos.

1,2,3,4,5,6-endo-Hexamethyl-bicyclo[2.1.1]hex-2-en-5-ylum-undecafluorodiarsenat

$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{H}^+ \text{As}_2\text{F}_{11}^-$

Zu 40 mg (0.25 mmol) Hexamethyldewarbenzol in einem 8 mm PFA-Rohr werden bei -196°C 0.5 ml wasserfreie HF sowie 0.2 g (1.2 mmol) AsF_5 einkondensiert. Die Mischung wird auf -30°C erwärmt und für einige Minuten geschüttelt. Nach dem Abschmelzen des Rohres bei -196°C wird die Probe in einem mit Ethanol gefüllten Dewar langsam von -30°C auf -80°C abgekühlt, wobei Einkristalle erhalten werden.

1,2,3,4,5,6-endo-Hexamethyl-bicyclo[2.1.1]hex-2-en-5-ylum-undecafluorodiantimonat

$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{H}^+ \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$

In der Glovebox werden 0.22 g (1.0 mmol) SbF_5 in ein 8 mm PFA-Rohr gefüllt. Bei -196°C werden 0.5 ml HF einkondensiert. Danach wird das Rohr kurz geöffnet, um mit einer Spritze 40 mg (0.25 mmol)

Hexamethyldewarbenzol hinzugeben (Vorsicht! Heftige Reaktion möglich!). Nach kurzem Evakuieren wird die Mischung auf -30°C erwärmt und für einige Minuten geschüttelt. Nach dem Abschmelzen der Probe bei -196°C wird die Probe in einem Dewar langsam von -30°C auf -80°C abgekühlt, wobei Einkristalle erhalten werden.

Thionylhexamethylbenzenium(2+)-hexafluoroarsenat

$[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{SO}]^{2+} (\text{AsF}_6)^{-2}$

41 mg (0.25 mmol) Hexamethylbenzol werden in einem 8 mm PFA-Rohr vorgelegt. 0.6 g SO_2 werden bei -196°C so einkondensiert, dass das Hexamethylbenzol damit bedeckt ist. Ohne zwischenzeitliches Auftauen werden noch 2.4 g HF sowie 0.2 g (1.2 mmol) AsF_5 bei -196°C einkondensiert. Die gefrorene Mischung wird für einen Tag ohne weitere Agitation in die -80°C Tiefkühltruhe gestellt. Nach einem Tag wird die Mischung kurz auf Raumtemperatur gebracht, kräftig geschüttelt und dann wieder auf -80°C abgekühlt. Nach einigen Tagen bei -80°C bilden sich orangefarbene Kristalle aus der orangefarbenen Lösung.

NMR (SO_2 , -70°C) ^1H : δ 3.13 ppm (s, br, 18H); 10.36 ppm (s, br, H_3O^+)

$^{13}\text{C}[^1\text{H}]$: δ 20.76 ppm (s, CH_3 , 6 C), 124.80 ppm (s, Ring, $\text{C}=\text{C}$ an SO gebunden, 2 C), 165.46 ppm (s, Ring, 4 C)

^{19}F : δ -56.23 ppm (br, AsF_6^-)

IR in cm^{-1} : 2915, 1592, 1516, 1433, 1377, 1338, 1250, 1076, 1028, 990, 962, 693, 671

4. Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit konnte das $B_{12}F_{12}^-$ Radikalanion zum ersten Mal strukturell charakterisiert werden. Durch Verwendung von Cp_2Co^+ als Gegenion lässt sich das präparativ leicht zugängliche Salz des $B_{12}F_{12}^{2-}$ Dianions, $(Cp_2Co)^+_2 B_{12}F_{12}^{2-}$, mit einem Überschuss AsF_5 in flüssigem SO_2 als Lösungsmittel zu $(Cp_2Co)^+ B_{12}F_{12}^-$ oxidieren. Dabei weist das Radikalanion nicht eine hochsymmetrische I_h -Symmetrie auf, sondern bedingt durch die auftretende Jahn-Teller-Verzerrung nur D_{2h} -Symmetrie. Anhand von DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass für das experimentell unbekanntes Neutalmolekül $B_{12}F_{12}$ eine Vielzahl von energetisch ähnlichen Isomeren denkbar sind, wobei $B_6(BF_2)_6$ vermutlich das absolute energetische Minimum darstellt.

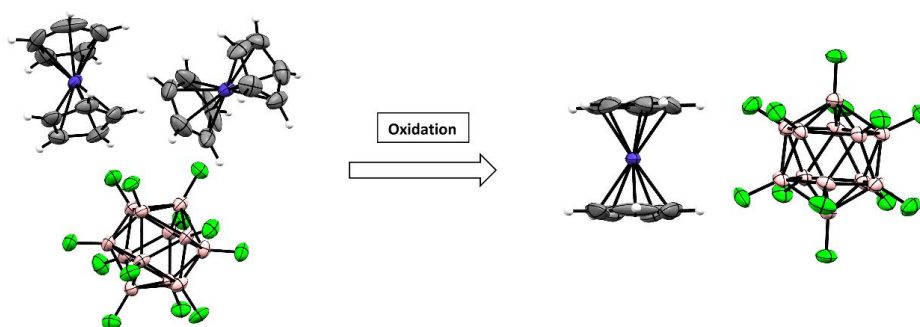


Abbildung 77: Oxidation von $B_{12}F_{12}^{2-}$ zu $B_{12}F_{12}^-$

Inspiziert von der extremen kinetischen Stabilität des Cobaltocenium-Kations und einigen alten elektrochemischen Publikationen, wurde im zweiten Teil der Arbeit die Anwendung starker Oxidationsmittel auf permethylierte Metallocene untersucht. Dabei konnten die Dikationen von $Cp^*_2Mn^{2+}$, $Cp^*_2Fe^{2+}$, $Cp^*_2Co^{2+}$ und $Cp^*_2Ni^{2+}$ strukturell charakterisiert werden. Während die Kristallstruktur von $Cp^*_2Mn^{2+}$ (mit SbF_6^- als Gegenion) ein deutliches Abknicken der Cp^* -Ringe zeigt, weisen die Strukturen von $Cp^*_2Co^{2+}$ und $Cp^*_2Ni^{2+}$ (als $Sb_2F_{11}^-$ bzw. AsF_6^- Salz) parallele Cp^* -Ringe auf. Im Fall von $Cp^*_2Fe^{2+}$ ist die Wahl des Gegenions entscheidend: Mit $Sb_2F_{11}^-$ als Gegenion sind die Cp^* Ringe parallel, mit SbF_6^- jedoch nicht. Besonders erstaunlich ist, dass sich die teilweise sehr luft- und

wasserempfindlichen Metallocene nicht unter den drastischen Reaktionsbedingungen (extreme Oxidationsmittel, die Supersäure HF/SbF₅ als Lösungsmittel) zersetzen. Lediglich im Fall von Cp*₂Cr und Cp*₂Os konnten anstelle der „nackten“ Dikationen nur einige interessante Nebenprodukte identifiziert bzw. isoliert werden.



Abbildung 78: Darstellung von Cp*₂Fe²⁺ aus den Kristallstrukturen von Cp*₂Fe²⁺ (SbF₆)₂ • 2 HF (links) and Cp*₂Fe²⁺ (Sb₂F₁₁)₂ (rechts)

Der letzte Teil der Arbeit handelt von der erfolgreichen Isolierung und strukturellen Charakterisierung eines permethylierten organischen Dikations, dem nicht-klassischen Hexamethylbenzoldikation C₆(CH₃)₆²⁺, dessen pentagonal-pyramidale Struktur einzigartig für ein Molekül ist, das nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, da das apikale Kohlenstoffatom sechsfach koordiniert ist. Die Synthese erfolgt durch Umsetzung von Hexamethyldewarbenzolepoxid mit magischer Säure (HSO₃F/SbF₅).

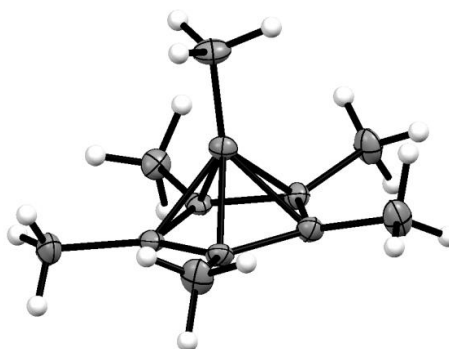


Abbildung 79: Kristallstruktur von C₆(CH₃)₆²⁺ in C₆(CH₃)₆²⁺ (SbF₆)₂ • HSO₃F

5. Summary

In the beginning, the first structural characterisation of the $B_{12}F_{12}^-$ radical anion is reported. By using Cp_2Co^+ as a counterion, the easily accessible salt of the $B_{12}F_{12}^{2-}$ dianion, $(Cp_2Co)^+_2 B_{12}F_{12}^{2-}$, is oxidized by an excess of AsF_5 in liquid SO_2 as solvent to $(Cp_2Co)^+ B_{12}F_{12}^-$. Instead of a highly symmetric (I_h) structure, the $B_{12}F_{12}^-$ radical anion is only D_{2h} -symmetric due to Jahn-Teller-distortion. DFT calculations suggest, that the experimentally unknown neutral molecule $B_{12}F_{12}$ could have several possible isomers, with $B_6(BF_2)_6$ being the global energetic minimum.

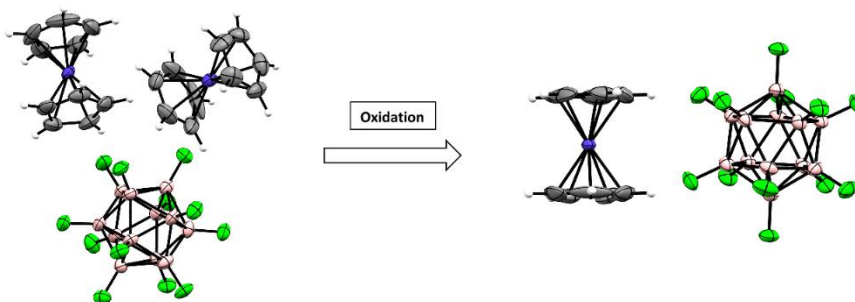


Figure 80: Oxidation of $B_{12}F_{12}^{2-}$ to $B_{12}F_{12}^-$

Inspired by the extreme kinetic stability of the Cobaltocenium cation and a few old electrochemical publications, the second part of this work deals with the application of very strong oxidants on permethylated metallocenes. The dications $Cp^*_2Mn^{2+}$, $Cp^*_2Fe^{2+}$, $Cp^*_2Co^{2+}$ and $Cp^*_2Ni^{2+}$ were structurally characterized. The crystal structure containing $Cp^*_2Mn^{2+}$ (with SbF_6^- as counterion) shows tilting of the Cp^* rings, whereas $Cp^*_2Co^{2+}$ and $Cp^*_2Ni^{2+}$ (as $Sb_2F_{11}^- / AsF_6^-$ salt) display parallel Cp^* rings. For $Cp^*_2Fe^{2+}$, the structure of the dication depends on the choice of the counteranion. In case of $Sb_2F_{11}^-$ the Cp^* rings are parallel, while in the SbF_6^- salt a bent structure is observed. Surprisingly, even highly air- and moisture sensitive decamethylmetallocenes were not destroyed by the drastic reaction conditions (extreme oxidants, superacidic HF/SbF_5 as solvent). Only in case of Cp^*_2Cr and Cp^*_2Os some interesting side products were identified/isolated instead of the „naked“ dications.



Figure 81: $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}$ in crystal structures of $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+} (\text{SbF}_6^-)_2 \cdot 2 \text{HF}$ (left) and $\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+} (\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-)_2$ (right)

The last part of this thesis is about the isolation and structural characterisation of a permethylated organic dication, the non-classical hexamethylbenzene-dication $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+}$. Its pentagonal-pyramidal structure is truly unique for a molecule only containing carbon and hydrogen, since the apical carbon atom is hexacoordinated. $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+}$ can be synthesized by dissolution of hexamethyldewarbenzene-epoxide in magic acid ($\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$).

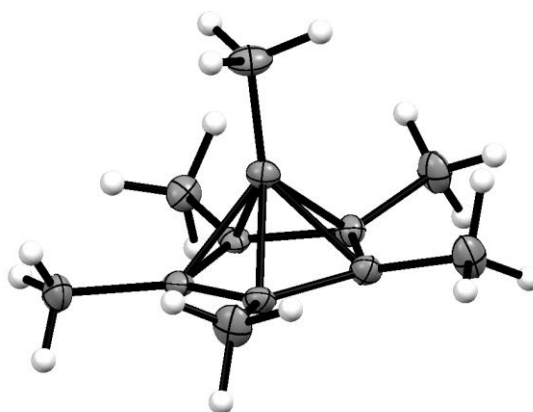


Figure 82: Molecular structure of $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+}$ in $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+} (\text{SbF}_6^-)_2 \cdot \text{HSO}_3\text{F}$

6. Anhang

Abkürzungsverzeichnis

Me	Methyl (CH ₃)
tBu	Tert-Butyl (C ₄ H ₉)
Ph	Phenyl (C ₆ H ₅)
Cp	Cyclopentadienyl (C ₅ H ₅)
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl (C ₁₀ H ₁₅)
R	Rest
X	Substituent
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ppm	Parts per million
J	Kopplungskonstante in Hz
s	Singulett
d	Dublett
br	Breites Signal
m	Multiplett
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
w	Linienbreite
IR	Infrarot-(Spektroskopie)
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
ESI	Elektrosprayionisation
m/z	Masse-zu-Ladung
vs.	versus – in Bezug auf
SCE	Saturated Calomel Electrode
NHE	Normalwasserstoffelektrode
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
S	Spinquantenzahl
μ _{eff}	Effektives magnetisches Moment
DFT	Dichtefunktionaltheorie
σ	Standardabweichung
ΔE _Q	Quadrupolaufspaltung (Mößbauer)
EFG	Elektronischer Feldgradient
Γ	Halbwertsbreite
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
NICS	Nucleus-independent Chemical Shift
PFA	Polytetrafluorethen-perfluoralkoxyvinyl-Copolymer

Kristallographische Daten

K₂B₁₂F₁₂–Schwefeldioxid-Solvat

K ₂ B ₁₂ F ₁₂ *6SO ₂	$F(000) = 796$
$M_r = 410.14$	$D_x = 2.067 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/n$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 9.377 (3) \text{ \AA}$	Cell parameters from 999 reflections
$b = 10.327 (3) \text{ \AA}$	$\theta = 2.1\text{--}21^\circ$
$c = 13.725 (4) \text{ \AA}$	$\mu = 0.97 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 97.339 (5)^\circ$	$T = 143 \text{ K}$
$V = 1318.2 (6) \text{ \AA}^3$	Hexagonal, yellow
$Z = 4$	$0.4 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}$

Data collection

Bruker CCD diffractometer	4028 independent reflections
Radiation source: fine-focus sealed tube	3370 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Graphite monochromator	$R_{\text{int}} = 0.018$
ω scan	$\theta_{\text{max}} = 30.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.5^\circ$
Absorption correction: multi-scan Bruker 2000 NT Software Reference Manual	$h = -13 \rightarrow 9$
$T_{\text{min}} = 0.810$, $T_{\text{max}} = 1.000$	$k = -14 \rightarrow 14$
15750 measured reflections	$l = -16 \rightarrow 19$

Refinement

Refinement on F^2	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.028$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0358P)^2 + 0.7703P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.077$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
$S = 1.03$	$\Delta_{\text{max}} = 0.66 \text{ e \AA}^{-3}$
4028 reflections	$\Delta_{\text{min}} = -0.76 \text{ e \AA}^{-3}$
200 parameters	Extinction correction: <i>SHELXL</i> , $F_c^* = kF_c[1 + 0.001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
0 restraints	Extinction coefficient: 0.0008 (5)

Special details

Geometry. All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
K	0.76015 (3)	0.95047 (3)	0.14956 (2)	0.02276 (8)
S3	0.79951 (5)	1.03322 (4)	-0.12739 (3)	0.02965 (10)
S2	0.99580 (5)	0.81529 (4)	0.68340 (3)	0.03266 (10)
S1	1.00212 (5)	0.77216 (4)	0.38497 (3)	0.03319 (11)
F5	0.62563 (10)	0.95003 (9)	0.30649 (6)	0.02710 (19)
F6	0.83115 (9)	0.98348 (10)	0.51419 (7)	0.0307 (2)
F4	0.33002 (10)	0.81769 (9)	0.34813 (7)	0.0284 (2)
F2	0.65656 (11)	0.87219 (9)	0.68763 (6)	0.0298 (2)
F1	0.63239 (11)	0.72957 (8)	0.47549 (7)	0.0294 (2)
F3	0.34523 (11)	0.77031 (9)	0.58503 (7)	0.0308 (2)
O5	0.73545 (15)	0.96782 (12)	-0.05345 (9)	0.0372 (3)
B1	0.57201 (17)	0.85013 (14)	0.48626 (11)	0.0188 (3)
B4	0.40538 (17)	0.89867 (15)	0.41699 (11)	0.0184 (3)
O4	1.13188 (13)	0.83836 (12)	0.73790 (10)	0.0355 (3)
B5	0.57008 (16)	0.97265 (14)	0.39354 (11)	0.0174 (3)
O3	0.98681 (16)	0.70903 (13)	0.61593 (10)	0.0423 (3)
O2	0.95521 (16)	0.86761 (13)	0.31385 (10)	0.0435 (3)
O6	0.94769 (16)	1.01274 (16)	-0.13113 (13)	0.0528 (4)
B2	0.58674 (17)	0.92950 (15)	0.60356 (11)	0.0191 (3)
O1	0.93126 (16)	0.65086 (14)	0.37933 (11)	0.0453 (3)
B6	0.68319 (16)	0.99139 (15)	0.50851 (11)	0.0192 (3)
B3	0.41514 (17)	0.87246 (14)	0.54664 (11)	0.0188 (3)

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
K	0.02376 (15)	0.02395 (14)	0.02139 (14)	0.00374 (11)	0.00602 (11)	-0.00476 (11)
S3	0.0310 (2)	0.0350 (2)	0.02408 (18)	-0.00089 (16)	0.00777 (15)	0.00201 (15)

S2	0.0289 (2)	0.02941 (19)	0.0376 (2)	0.00524 (15)	-0.00379 (16)	-0.00499 (16)
S1	0.0288 (2)	0.0303 (2)	0.0375 (2)	-0.00537 (16)	-0.00710 (16)	0.00803 (16)
F5	0.0333 (5)	0.0309 (5)	0.0196 (4)	-0.0010 (4)	0.0131 (4)	-0.0023 (3)
F6	0.0143 (4)	0.0427 (5)	0.0349 (5)	-0.0001 (4)	0.0022 (3)	-0.0026 (4)
F4	0.0309 (5)	0.0301 (5)	0.0232 (4)	-0.0103 (4)	-0.0009 (4)	-0.0077 (4)
F2	0.0334 (5)	0.0342 (5)	0.0199 (4)	0.0067 (4)	-0.0031 (4)	0.0078 (4)
F1	0.0387 (5)	0.0193 (4)	0.0310 (5)	0.0089 (4)	0.0080 (4)	0.0006 (3)
F3	0.0406 (5)	0.0226 (4)	0.0318 (5)	-0.0120 (4)	0.0143 (4)	0.0040 (4)
O5	0.0448 (7)	0.0369 (7)	0.0319 (6)	-0.0113 (5)	0.0130 (5)	-0.0019 (5)
B1	0.0218 (7)	0.0168 (6)	0.0181 (7)	0.0014 (5)	0.0039 (5)	0.0003 (5)
B4	0.0188 (7)	0.0196 (6)	0.0165 (6)	-0.0040 (5)	0.0019 (5)	-0.0017 (5)
O4	0.0321 (6)	0.0317 (6)	0.0408 (7)	-0.0026 (5)	-0.0021 (5)	-0.0060 (5)
B5	0.0183 (7)	0.0192 (6)	0.0151 (6)	-0.0009 (5)	0.0039 (5)	0.0006 (5)
O3	0.0516 (8)	0.0345 (7)	0.0375 (7)	-0.0028 (6)	-0.0074 (6)	-0.0087 (5)
O2	0.0516 (8)	0.0378 (7)	0.0384 (7)	0.0085 (6)	-0.0050 (6)	0.0079 (6)
O6	0.0362 (8)	0.0556 (9)	0.0716 (10)	-0.0059 (7)	0.0261 (7)	-0.0172 (8)
B2	0.0203 (7)	0.0209 (6)	0.0158 (6)	0.0017 (5)	0.0010 (5)	0.0024 (5)
O1	0.0410 (8)	0.0373 (7)	0.0564 (9)	-0.0132 (6)	0.0012 (6)	0.0021 (6)
B6	0.0148 (6)	0.0224 (7)	0.0202 (7)	-0.0011 (5)	0.0020 (5)	-0.0003 (5)
B3	0.0213 (7)	0.0173 (6)	0.0184 (7)	-0.0037 (5)	0.0051 (5)	0.0015 (5)

Geometric parameters (Å, °) for (k2b12f12)

K—F3 ⁱ	2.6077 (11)	B1—B5	1.793 (2)
K—F5	2.6315 (10)	B1—B4	1.794 (2)
K—O1 ⁱⁱ	2.7349 (14)	B1—B2	1.796 (2)
K—O5	2.7720 (15)	B1—B6	1.796 (2)
K—O4 ⁱⁱⁱ	2.7870 (13)	B4—B5	1.789 (2)
K—O6 ^{iv}	2.8090 (16)	B4—B3	1.791 (2)
K—O2	2.8475 (14)	B4—B2 ^{viii}	1.800 (2)
K—O3 ^v	3.0321 (16)	B4—B6 ^{viii}	1.800 (2)
K—S2 ^v	3.7665 (9)	O4—K ⁱⁱⁱ	2.7870 (13)
S3—O6	1.4129 (15)	B5—B2 ^{viii}	1.789 (2)
S3—O5	1.4152 (13)	B5—B3 ^{viii}	1.795 (2)
S2—O4	1.4144 (13)	B5—B6	1.796 (2)
S2—O3	1.4314 (14)	O3—K ^{vi}	3.0321 (16)
S2—K ^{vi}	3.7665 (9)	O6—K ^{iv}	2.8090 (16)
S1—O1	1.4154 (14)	B2—B5 ^{viii}	1.789 (2)
S1—O2	1.4173 (14)	B2—B3	1.796 (2)
F5—B5	1.3828 (16)	B2—B6	1.797 (2)

F6—B6	1.3820 (18)	B2—B4 ^{viii}	1.800 (2)
F4—B4	1.3862 (17)	O1—K ^{ix}	2.7349 (14)
F2—B2	1.3847 (17)	B6—B3 ^{viii}	1.795 (2)
F1—B1	1.3835 (17)	B6—B4 ^{viii}	1.800 (2)
F3—B3	1.3815 (16)	B3—B6 ^{viii}	1.795 (2)
F3—K ^{vii}	2.6077 (10)	B3—B5 ^{viii}	1.795 (2)
B1—B3	1.793 (2)		
F3 ⁱ —K—F5	118.42 (3)	B5—B4—B6 ^{viii}	107.72 (10)
F3 ⁱ —K—O1 ⁱⁱ	146.72 (4)	B3—B4—B6 ^{viii}	59.98 (9)
F5—K—O1 ⁱⁱ	75.26 (4)	B1—B4—B6 ^{viii}	108.00 (10)
F3 ⁱ —K—O5	72.84 (4)	B2 ^{viii} —B4—B6 ^{viii}	59.89 (9)
F5—K—O5	146.68 (4)	S2—O4—K ⁱⁱⁱ	131.62 (7)
O1 ⁱⁱ —K—O5	80.58 (5)	F5—B5—B4	120.83 (11)
F3 ⁱ —K—O4 ⁱⁱⁱ	140.10 (4)	F5—B5—B2 ^{viii}	121.07 (12)
F5—K—O4 ⁱⁱⁱ	74.09 (4)	B4—B5—B2 ^{viii}	60.41 (9)
O1 ⁱⁱ —K—O4 ⁱⁱⁱ	70.94 (4)	F5—B5—B1	121.55 (11)
O5—K—O4 ⁱⁱⁱ	118.97 (4)	B4—B5—B1	60.10 (9)
F3 ⁱ —K—O6 ^{iv}	75.14 (4)	B2 ^{viii} —B5—B1	108.46 (10)
F5—K—O6 ^{iv}	130.46 (4)	F5—B5—B3 ^{viii}	122.01 (11)
O1 ⁱⁱ —K—O6 ^{iv}	120.94 (5)	B4—B5—B3 ^{viii}	108.44 (10)
O5—K—O6 ^{iv}	81.84 (5)	B2 ^{viii} —B5—B3 ^{viii}	60.14 (9)
O4 ⁱⁱⁱ —K—O6 ^{iv}	69.80 (4)	B1—B5—B3 ^{viii}	108.12 (10)
F3 ⁱ —K—O2	79.21 (4)	F5—B5—B6	122.14 (12)
F5—K—O2	71.21 (4)	B4—B5—B6	108.33 (10)
O1 ⁱⁱ —K—O2	133.27 (4)	B2 ^{viii} —B5—B6	108.33 (10)
O5—K—O2	141.09 (4)	B1—B5—B6	60.07 (9)
O4 ⁱⁱⁱ —K—O2	69.22 (4)	B3 ^{viii} —B5—B6	59.98 (9)
O6 ^{iv} —K—O2	64.96 (5)	S2—O3—K ^{vi}	109.83 (7)
F3 ⁱ —K—O3 ^v	76.27 (4)	S1—O2—K	149.99 (9)
F5—K—O3 ^v	68.86 (4)	S3—O6—K ^{iv}	163.33 (10)
O1 ⁱⁱ —K—O3 ^v	82.11 (5)	F2—B2—B5 ^{viii}	121.69 (12)
O5—K—O3 ^v	85.51 (4)	F2—B2—B3	121.62 (12)
O4 ⁱⁱⁱ —K—O3 ^v	138.56 (4)	B5 ^{viii} —B2—B3	60.10 (9)
O6 ^{iv} —K—O3 ^v	151.04 (4)	F2—B2—B1	121.73 (12)
O2—K—O3 ^v	113.72 (4)	B5 ^{viii} —B2—B1	107.97 (11)
F3 ⁱ —K—S2 ^v	68.87 (3)	B3—B2—B1	59.89 (9)
F5—K—S2 ^v	60.39 (2)	F2—B2—B6	121.92 (12)
O1 ⁱⁱ —K—S2 ^v	98.00 (4)	B5 ^{viii} —B2—B6	107.86 (10)
O5—K—S2 ^v	101.49 (3)	B3—B2—B6	107.88 (10)
O4 ⁱⁱⁱ —K—S2 ^v	134.43 (3)	B1—B2—B6	59.99 (9)

O6 ^{iv} —K—S2 ^v	140.75 (4)	F2—B2—B4 ^{viii}	121.84 (12)
O2—K—S2 ^v	92.84 (4)	B5 ^{viii} —B2—B4 ^{viii}	59.79 (9)
O3 ^v —K—S2 ^v	20.95 (2)	B3—B2—B4 ^{viii}	107.92 (11)
O6—S3—O5	117.65 (10)	B1—B2—B4 ^{viii}	108.03 (10)
O4—S2—O3	116.48 (8)	B6—B2—B4 ^{viii}	60.07 (8)
O4—S2—K ^{vi}	67.95 (6)	S1—O1—K ^{ix}	166.51 (9)
O3—S2—K ^{vi}	49.22 (6)	F6—B6—B3 ^{viii}	121.87 (12)
O1—S1—O2	118.40 (9)	F6—B6—B5	121.27 (12)
B5—F5—K	168.44 (9)	B3 ^{viii} —B6—B5	59.99 (9)
B3—F3—K ^{vii}	167.93 (9)	F6—B6—B1	121.21 (12)
S3—O5—K	139.73 (8)	B3 ^{viii} —B6—B1	107.98 (11)
F1—B1—B3	122.43 (12)	B5—B6—B1	59.89 (8)
F1—B1—B5	121.76 (12)	F6—B6—B2	122.19 (12)
B3—B1—B5	107.62 (10)	B3 ^{viii} —B6—B2	107.80 (11)
F1—B1—B4	122.38 (12)	B5—B6—B2	107.70 (11)
B3—B1—B4	59.90 (9)	B1—B6—B2	59.97 (9)
B5—B1—B4	59.83 (8)	F6—B6—B4 ^{viii}	122.54 (12)
F1—B1—B2	121.39 (12)	B3 ^{viii} —B6—B4 ^{viii}	59.74 (9)
B3—B1—B2	60.05 (9)	B5—B6—B4 ^{viii}	107.67 (11)
B5—B1—B2	107.87 (10)	B1—B6—B4 ^{viii}	107.99 (10)
B4—B1—B2	108.04 (10)	B2—B6—B4 ^{viii}	60.04 (9)
F1—B1—B6	120.83 (12)	F3—B3—B4	121.86 (12)
B3—B1—B6	108.03 (10)	F3—B3—B1	122.36 (12)
B5—B1—B6	60.04 (9)	B4—B3—B1	60.06 (9)
B4—B1—B6	108.09 (10)	F3—B3—B6 ^{viii}	121.05 (12)
B2—B1—B6	60.03 (9)	B4—B3—B6 ^{viii}	60.28 (9)
F4—B4—B5	120.78 (11)	B1—B3—B6 ^{viii}	108.26 (10)
F4—B4—B3	122.91 (11)	F3—B3—B5 ^{viii}	121.25 (11)
B5—B4—B3	107.92 (10)	B4—B3—B5 ^{viii}	108.12 (10)
F4—B4—B1	121.77 (12)	B1—B3—B5 ^{viii}	107.82 (10)
B5—B4—B1	60.07 (9)	B6 ^{viii} —B3—B5 ^{viii}	60.03 (9)
B3—B4—B1	60.03 (9)	F3—B3—B2	121.81 (12)
F4—B4—B2 ^{viii}	121.04 (12)	B4—B3—B2	108.17 (10)
B5—B4—B2 ^{viii}	59.80 (8)	B1—B3—B2	60.06 (9)
B3—B4—B2 ^{viii}	107.86 (10)	B6 ^{viii} —B3—B2	108.06 (10)
B1—B4—B2 ^{viii}	107.95 (10)	B5 ^{viii} —B3—B2	59.76 (9)
F4—B4—B6 ^{viii}	122.40 (12)		

Symmetry codes: (i) $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; (ii) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; (iii) $-x+2, -y+2, -z+1$; (iv) $-x+2, -y+2, -z$; (v) $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$; (vi) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; (vii) $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$; (viii) $-x+1, -y+2, -z+1$; (ix) $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$.

Ag₂B₁₂F₁₂–Schwefeldioxid-Solvat

Ag ₂ B ₁₂ F ₁₂ *6SO ₂	$F(000) = 908$
$M_r = 478.91$	$D_x = 2.550 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/n$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 9.15 (1) \text{ \AA}$	Cell parameters from 999 reflections
$b = 10.184 (12) \text{ \AA}$	$\theta = 2\text{--}18^\circ$
$c = 13.487 (15) \text{ \AA}$	$\mu = 2.21 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 96.96 (13)^\circ$	$T = 100 \text{ K}$
$V = 1247 (2) \text{ \AA}^3$	Rhombic, lightbrown
$Z = 4$	$0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$

Data collection

Bruker CCD diffractometer	3796 independent reflections
Radiation source: fine-focus sealed tube	3462 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Graphite monochromator	$R_{\text{int}} = 0.019$
ω scan	$\theta_{\text{max}} = 30.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.5^\circ$
Absorption correction: multi-scan Bruker 2000 NT Software Reference Manual	$h = -13 \rightarrow 12$
$T_{\text{min}} = 0.830$, $T_{\text{max}} = 1.000$	$k = -12 \rightarrow 14$
19633 measured reflections	$l = -19 \rightarrow 19$

Refinement

Refinement on F^2	0 restraints
Least-squares matrix: full	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.041$	Secondary atom site location: difference Fourier map
$wR(F^2) = 0.133$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0636P)^2 + 6.1321P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.17$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
3796 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 1.61 \text{ e \AA}^{-3}$
199 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -1.18 \text{ e \AA}^{-3}$

Special details

Geometry. All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell

parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
B6	0.0934 (4)	0.3920 (4)	0.0819 (3)	0.0141 (6)
Ag	0.22960 (3)	0.04214 (3)	-0.15041 (2)	0.02216 (11)
S1	0.20313 (13)	-0.02789 (11)	0.11801 (8)	0.0263 (2)
S2	0.49267 (13)	-0.26404 (12)	-0.12262 (9)	0.0288 (2)
S3	0.01256 (13)	-0.18611 (12)	-0.32513 (9)	0.0307 (2)
F1	-0.1270 (3)	0.4488 (2)	0.19829 (18)	0.0237 (5)
F2	0.1692 (3)	0.6194 (3)	0.19125 (18)	0.0266 (5)
F6	0.1673 (3)	0.3057 (3)	0.14960 (18)	0.0240 (5)
F5	-0.1500 (3)	0.2317 (2)	0.02242 (18)	0.0252 (5)
F4	0.1449 (3)	0.2643 (3)	-0.0933 (2)	0.0304 (6)
F3	0.3387 (3)	0.5037 (3)	0.0090 (2)	0.0302 (6)
O5	0.0202 (5)	-0.3004 (4)	-0.3865 (3)	0.0365 (8)
O6	0.1375 (4)	-0.1567 (3)	-0.2570 (3)	0.0283 (6)
B1	-0.0705 (4)	0.4726 (4)	0.1091 (3)	0.0136 (6)
O4	0.4277 (4)	-0.1371 (4)	-0.1288 (3)	0.0359 (8)
B4	0.0795 (4)	0.3690 (4)	-0.0510 (3)	0.0151 (7)
B3	0.1869 (4)	0.5015 (4)	0.0057 (3)	0.0163 (7)
O3	0.4443 (4)	-0.3599 (4)	-0.1951 (3)	0.0369 (8)
O1	0.0507 (5)	-0.0060 (4)	0.1230 (4)	0.0464 (11)
B2	0.0938 (4)	0.5661 (4)	0.1057 (3)	0.0147 (7)
B5	-0.0806 (4)	0.3513 (4)	0.0127 (3)	0.0145 (6)
O2	0.2673 (4)	0.0341 (3)	0.0381 (3)	0.0320 (7)

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
B6	0.0144 (15)	0.0140 (16)	0.0134 (15)	0.0035 (12)	-0.0003 (12)	0.0023 (12)
Ag	0.02464 (17)	0.02107 (17)	0.02130 (16)	0.00331 (10)	0.00498 (11)	-0.00434 (10)
S1	0.0306 (5)	0.0239 (5)	0.0243 (5)	-0.0023 (4)	0.0030 (4)	-0.0051 (4)
S2	0.0271 (5)	0.0295 (5)	0.0276 (5)	0.0008 (4)	-0.0058 (4)	-0.0040 (4)
S3	0.0255 (5)	0.0294 (5)	0.0347 (6)	0.0064 (4)	-0.0068 (4)	-0.0019 (4)

F1	0.0345 (13)	0.0233 (12)	0.0162 (10)	0.0015 (10)	0.0148 (9)	0.0031 (8)
F2	0.0343 (13)	0.0288 (13)	0.0143 (10)	-0.0132 (10)	-0.0071 (9)	-0.0050 (9)
F6	0.0272 (12)	0.0231 (12)	0.0207 (11)	0.0098 (9)	-0.0012 (9)	0.0100 (9)
F5	0.0388 (14)	0.0159 (11)	0.0215 (11)	-0.0136 (10)	0.0060 (10)	-0.0009 (9)
F4	0.0491 (16)	0.0160 (11)	0.0293 (13)	0.0134 (11)	0.0180 (12)	-0.0024 (9)
F3	0.0090 (10)	0.0482 (16)	0.0331 (14)	0.0007 (10)	0.0013 (9)	0.0091 (12)
O5	0.051 (2)	0.0302 (17)	0.0258 (15)	-0.0120 (16)	-0.0041 (14)	-0.0026 (13)
O6	0.0316 (16)	0.0228 (14)	0.0299 (15)	-0.0014 (12)	0.0007 (12)	-0.0069 (12)
B1	0.0178 (16)	0.0131 (16)	0.0107 (15)	0.0002 (12)	0.0054 (12)	0.0001 (12)
O4	0.0286 (16)	0.0380 (19)	0.0389 (18)	0.0065 (14)	-0.0046 (14)	0.0004 (15)
B4	0.0211 (17)	0.0103 (15)	0.0148 (15)	0.0042 (13)	0.0057 (13)	-0.0016 (12)
B3	0.0087 (15)	0.0232 (19)	0.0168 (16)	0.0005 (13)	0.0000 (12)	0.0039 (14)
O3	0.046 (2)	0.0334 (18)	0.0287 (16)	-0.0128 (16)	-0.0047 (14)	-0.0022 (14)
O1	0.036 (2)	0.040 (2)	0.068 (3)	-0.0102 (17)	0.027 (2)	-0.020 (2)
B2	0.0175 (16)	0.0146 (16)	0.0111 (15)	-0.0044 (13)	-0.0021 (12)	-0.0029 (12)
B5	0.0191 (16)	0.0121 (16)	0.0120 (15)	-0.0041 (13)	0.0013 (12)	-0.0006 (12)
O2	0.0338 (17)	0.0246 (16)	0.0389 (18)	-0.0085 (12)	0.0090 (14)	-0.0025 (13)

Geometric parameters (Å, °) for (ag2b12f12)

B6—F6	1.383 (4)	F2—B2	1.382 (4)
B6—B1	1.787 (6)	F5—B5	1.387 (4)
B6—B5	1.794 (6)	F4—B4	1.380 (4)
B6—B4	1.797 (6)	F3—B3	1.384 (5)
B6—B3	1.801 (6)	B1—B2	1.785 (6)
B6—B2	1.802 (6)	B1—B5	1.787 (6)
Ag—O2	2.526 (5)	B1—B3 ⁱⁱⁱ	1.790 (6)
Ag—F4	2.541 (3)	B1—B4 ⁱⁱⁱ	1.791 (6)
Ag—F1 ⁱ	2.558 (4)	B4—B3	1.786 (6)
Ag—O4	2.564 (4)	B4—B1 ⁱⁱⁱ	1.791 (6)
Ag—O6	2.565 (4)	B4—B2 ⁱⁱⁱ	1.792 (6)
S1—O1	1.422 (5)	B4—B5	1.795 (6)
S1—O2	1.434 (4)	B3—B5 ⁱⁱⁱ	1.788 (6)
S2—O3	1.414 (4)	B3—B1 ⁱⁱⁱ	1.790 (6)
S2—O4	1.421 (4)	B3—B2	1.804 (6)
S3—O6	1.410 (4)	B2—B4 ⁱⁱⁱ	1.792 (6)
S3—O5	1.435 (4)	B2—B5 ⁱⁱⁱ	1.796 (6)
F1—B1	1.387 (4)	B5—B3 ⁱⁱⁱ	1.788 (6)
F1—Ag ⁱⁱ	2.558 (4)	B5—B2 ⁱⁱⁱ	1.796 (6)
F6—B6—B1	120.8 (3)	B3—B4—B5	108.0 (3)

F6—B6—B5	121.9 (3)	B1 ⁱⁱⁱ —B4—B5	107.6 (3)
B1—B6—B5	59.9 (2)	B2 ⁱⁱⁱ —B4—B5	60.1 (2)
F6—B6—B4	123.1 (3)	F4—B4—B6	122.1 (3)
B1—B6—B4	107.7 (3)	B3—B4—B6	60.4 (2)
B5—B6—B4	60.0 (2)	B1 ⁱⁱⁱ —B4—B6	108.2 (3)
F6—B6—B3	122.8 (3)	B2 ⁱⁱⁱ —B4—B6	108.4 (3)
B1—B6—B3	107.5 (3)	B5—B4—B6	59.9 (2)
B5—B6—B3	107.4 (3)	F3—B3—B4	121.6 (3)
B4—B6—B3	59.5 (2)	F3—B3—B5 ⁱⁱⁱ	121.2 (3)
F6—B6—B2	121.2 (3)	B4—B3—B5 ⁱⁱⁱ	108.2 (3)
B1—B6—B2	59.7 (2)	F3—B3—B1 ⁱⁱⁱ	121.0 (3)
B5—B6—B2	107.6 (3)	B4—B3—B1 ⁱⁱⁱ	60.1 (2)
B4—B6—B2	107.7 (3)	B5 ⁱⁱⁱ —B3—B1 ⁱⁱⁱ	59.9 (2)
B3—B6—B2	60.1 (2)	F3—B3—B6	122.4 (3)
O2—Ag—F4	74.52 (11)	B4—B3—B6	60.1 (2)
O2—Ag—F1 ⁱ	141.61 (12)	B5 ⁱⁱⁱ —B3—B6	108.1 (3)
F4—Ag—F1 ⁱ	114.49 (10)	B1 ⁱⁱⁱ —B3—B6	108.1 (3)
O2—Ag—O4	81.62 (15)	F3—B3—B2	122.2 (3)
F4—Ag—O4	146.81 (12)	B4—B3—B2	108.1 (3)
F1 ⁱ —Ag—O4	72.08 (13)	B5 ⁱⁱⁱ —B3—B2	60.0 (2)
O2—Ag—O6	122.25 (12)	B1 ⁱⁱⁱ —B3—B2	107.9 (3)
F4—Ag—O6	141.35 (12)	B6—B3—B2	60.0 (2)
F1 ⁱ —Ag—O6	75.35 (11)	F2—B2—B1	121.6 (3)
O4—Ag—O6	71.42 (15)	F2—B2—B4 ⁱⁱⁱ	121.8 (3)
O1—S1—O2	117.4 (3)	B1—B2—B4 ⁱⁱⁱ	60.1 (2)
O3—S2—O4	119.6 (2)	F2—B2—B5 ⁱⁱⁱ	122.1 (3)
O6—S3—O5	117.2 (2)	B1—B2—B5 ⁱⁱⁱ	107.9 (3)
B1—F1—Ag ⁱⁱ	165.2 (2)	B4 ⁱⁱⁱ —B2—B5 ⁱⁱⁱ	60.0 (2)
B4—F4—Ag	167.7 (2)	F2—B2—B6	121.6 (3)
S3—O6—Ag	135.9 (2)	B1—B2—B6	59.7 (2)
F1—B1—B2	121.3 (3)	B4 ⁱⁱⁱ —B2—B6	107.9 (3)
F1—B1—B6	120.6 (3)	B5 ⁱⁱⁱ —B2—B6	107.7 (3)
B2—B1—B6	60.6 (2)	F2—B2—B3	122.3 (3)
F1—B1—B5	121.2 (3)	B1—B2—B3	107.5 (3)
B2—B1—B5	108.6 (3)	B4 ⁱⁱⁱ —B2—B3	107.6 (3)
B6—B1—B5	60.3 (2)	B5 ⁱⁱⁱ —B2—B3	59.6 (2)
F1—B1—B3 ⁱⁱⁱ	122.1 (3)	B6—B2—B3	59.9 (2)
B2—B1—B3 ⁱⁱⁱ	108.3 (3)	F5—B5—B1	121.5 (3)
B6—B1—B3 ⁱⁱⁱ	108.5 (3)	F5—B5—B3 ⁱⁱⁱ	120.1 (3)
B5—B1—B3 ⁱⁱⁱ	60.0 (2)	B1—B5—B3 ⁱⁱⁱ	60.1 (2)
F1—B1—B4 ⁱⁱⁱ	122.3 (3)	F5—B5—B6	122.8 (3)

B2—B1—B4 ⁱⁱⁱ	60.1 (2)	B1—B5—B6	59.9 (2)
B6—B1—B4 ⁱⁱⁱ	108.6 (3)	B3 ⁱⁱⁱ —B5—B6	108.2 (3)
B5—B1—B4 ⁱⁱⁱ	108.0 (3)	F5—B5—B2 ⁱⁱⁱ	120.9 (3)
B3 ⁱⁱⁱ —B1—B4 ⁱⁱⁱ	59.8 (2)	B1—B5—B2 ⁱⁱⁱ	108.4 (3)
S2—O4—Ag	159.9 (2)	B3 ⁱⁱⁱ —B5—B2 ⁱⁱⁱ	60.5 (2)
F4—B4—B3	121.1 (3)	B6—B5—B2 ⁱⁱⁱ	108.3 (3)
F4—B4—B1 ⁱⁱⁱ	121.0 (3)	F5—B5—B4	122.9 (3)
B3—B4—B1 ⁱⁱⁱ	60.0 (2)	B1—B5—B4	107.8 (3)
F4—B4—B2 ⁱⁱⁱ	121.4 (3)	B3 ⁱⁱⁱ —B5—B4	108.1 (3)
B3—B4—B2 ⁱⁱⁱ	108.1 (3)	B6—B5—B4	60.1 (2)
B1 ⁱⁱⁱ —B4—B2 ⁱⁱⁱ	59.8 (2)	B2 ⁱⁱⁱ —B5—B4	59.9 (2)
F4—B4—B5	122.7 (3)	S1—O2—Ag	138.8 (2)

Symmetry codes: (i) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; (ii) $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$; (iii) $-x, -y+1, -z$.

(Cp₂Co)⁺₂B₁₂F₁₂²⁻ Aceton-Solvat

(Cp ₂ Co) ⁺ ₂ B ₁₂ F ₁₂ ²⁻ *C ₃ H ₆ O	$D_x = 1.644 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 787.97$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Orthorhombic, <i>Aba2</i>	Cell parameters from 999 reflections
$a = 19.60 (2) \text{ \AA}$	$\theta = 2-21^\circ$
$b = 19.585 (19) \text{ \AA}$	$\mu = 1.13 \text{ mm}^{-1}$
$c = 16.583 (10) \text{ \AA}$	$T = 143 \text{ K}$
$V = 6367 (10) \text{ \AA}^3$	Cube, brown
$Z = 8$	$0.4 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}$
$F(000) = 3104$	

Data collection

Bruker CCD diffractometer	8009 independent reflections
Radiation source: fine-focus sealed tube	6304 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Graphite monochromator	$R_{\text{int}} = 0.039$
ω , ϕ scan	$\theta_{\text{max}} = 30.6^\circ, \theta_{\text{min}} = 1.9^\circ$
Absorption correction: multi-scan Bruker 2000 NT Software Reference Manual	$h = -27 \rightarrow 27$
$T_{\text{min}} = 0.740, T_{\text{max}} = 1.000$	$k = -11 \rightarrow 27$
24750 measured reflections	$l = -14 \rightarrow 20$

Refinement

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.055$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.151$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0595P)^2 + 22.1263P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.08$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
8009 reflections	$\Delta)_{\max} = 0.96 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
469 parameters	$\Delta)_{\min} = -0.42 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
1 restraint	Absolute structure: Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Absolute structure parameter: 0.01 (2)

Special details

Geometry. All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R-factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Co2	0.67872 (3)	0.00868 (3)	0.10508 (5)	0.02972 (16)	
Co1	0.49708 (3)	0.32087 (3)	0.16443 (5)	0.03042 (16)	
F1	0.78943 (14)	0.10939 (12)	0.3799 (2)	0.0400 (7)	
F5	0.66085 (16)	0.16801 (15)	0.4826 (2)	0.0396 (7)	
F3	0.90718 (13)	0.22627 (14)	0.3800 (2)	0.0417 (7)	
F2	0.81438 (17)	0.20214 (14)	0.5396 (2)	0.0404 (7)	
F4	0.65793 (15)	0.17009 (15)	0.2863 (2)	0.0386 (7)	
F9	0.69793 (18)	0.31703 (15)	0.5446 (2)	0.0424 (8)	
F12	0.71924 (16)	0.41550 (13)	0.3872 (2)	0.0444 (8)	
F11	0.84717 (15)	0.35859 (16)	0.2858 (2)	0.0398 (7)	
F10	0.85107 (17)	0.35484 (14)	0.4818 (2)	0.0423 (8)	
F8	0.60120 (14)	0.29865 (16)	0.3890 (2)	0.0457 (8)	
F7	0.69370 (15)	0.32372 (16)	0.2283 (2)	0.0400 (7)	

F6	0.80830 (15)	0.20602 (15)	0.2233 (2)	0.0390 (7)	
B10	0.8080 (3)	0.3142 (3)	0.4386 (4)	0.0315 (12)	
B7	0.7209 (3)	0.2965 (3)	0.2979 (4)	0.0317 (12)	
B11	0.8059 (3)	0.3161 (3)	0.3290 (4)	0.0327 (13)	
B2	0.7883 (3)	0.2294 (2)	0.4701 (4)	0.0305 (12)	
B3	0.8395 (3)	0.2422 (2)	0.3813 (4)	0.0308 (11)	
B6	0.7849 (3)	0.2312 (3)	0.2951 (4)	0.0318 (12)	
B1	0.7735 (2)	0.1784 (2)	0.3821 (5)	0.0320 (12)	
B5	0.7030 (3)	0.2105 (3)	0.4379 (4)	0.0315 (12)	
B4	0.7007 (3)	0.2122 (3)	0.3296 (4)	0.0318 (12)	
B12	0.7347 (3)	0.3469 (2)	0.3857 (4)	0.0326 (12)	
B8	0.6701 (3)	0.2832 (3)	0.3867 (4)	0.0317 (12)	
B9	0.7234 (3)	0.2941 (3)	0.4721 (4)	0.0330 (13)	
C11	0.7624 (3)	0.0662 (4)	0.1093 (7)	0.077 (3)	
H11	0.7653	0.1113	0.0883	0.093*	
C1	0.4513 (4)	0.2300 (3)	0.1680 (7)	0.078 (3)	
H1	0.4091	0.2211	0.1942	0.094*	
C16	0.6044 (3)	0.0628 (3)	0.0494 (5)	0.0571 (19)	
H16	0.6084	0.1074	0.0274	0.068*	
C7	0.4370 (3)	0.3902 (3)	0.2206 (5)	0.0508 (17)	
H7	0.3928	0.3827	0.2423	0.061*	
C14	0.7642 (3)	-0.0465 (4)	0.1195 (6)	0.068 (3)	
H14	0.7687	-0.0936	0.1069	0.082*	
C19	0.6045 (3)	-0.0527 (3)	0.0623 (5)	0.061 (2)	
H19	0.6085	-0.1001	0.0507	0.073*	
C4	0.5629 (3)	0.2429 (3)	0.1467 (5)	0.0529 (18)	
H4	0.6107	0.2446	0.1554	0.063*	
C9	0.5523 (3)	0.3993 (3)	0.2083 (5)	0.0503 (17)	
H9	0.5996	0.3991	0.2205	0.060*	
C12	0.7453 (3)	0.0484 (4)	0.1865 (5)	0.060 (2)	
H12	0.7345	0.0790	0.2291	0.072*	
C13	0.7465 (3)	-0.0208 (4)	0.1915 (5)	0.059 (2)	
H13	0.7364	-0.0468	0.2384	0.071*	
C6	0.4514 (3)	0.4111 (3)	0.1427 (5)	0.060 (2)	
H6	0.4187	0.4200	0.1018	0.073*	
C2	0.4601 (4)	0.2502 (3)	0.0867 (6)	0.065 (2)	
H2	0.4253	0.2572	0.0477	0.078*	
C17	0.5853 (3)	0.0473 (3)	0.1265 (5)	0.063 (2)	
H17	0.5740	0.0795	0.1672	0.075*	
C18	0.5851 (3)	-0.0239 (3)	0.1359 (5)	0.0566 (19)	
H18	0.5737	-0.0482	0.1837	0.068*	

C8	0.4988 (3)	0.3819 (3)	0.2619 (5)	0.0491 (16)	
H8	0.5038	0.3672	0.3162	0.059*	
C3	0.5298 (4)	0.2577 (3)	0.0752 (4)	0.0533 (16)	
H3	0.5513	0.2708	0.0262	0.064*	
C10	0.5229 (4)	0.4168 (3)	0.1340 (5)	0.0547 (18)	
H10	0.5467	0.4302	0.0867	0.066*	
C20	0.6172 (3)	0.0016 (4)	0.0085 (5)	0.0566 (18)	
H20	0.6319	-0.0025	-0.0459	0.068*	
C5	0.5155 (5)	0.2255 (3)	0.2021 (4)	0.062 (2)	
H5	0.5248	0.2123	0.2561	0.074*	
C15	0.7748 (4)	0.0063 (7)	0.0675 (5)	0.106 (5)	
H15	0.7881	0.0027	0.0126	0.127*	
C22	0.6152 (4)	0.0240 (4)	0.3797 (6)	0.068 (2)	
C21	0.5187 (4)	0.1160 (4)	0.3907 (6)	0.068 (2)	
O1	0.5436 (6)	0.0201 (4)	0.4794 (6)	0.055 (2)	0.50
O2	0.5172 (5)	0.0435 (5)	0.2914 (6)	0.053 (2)	0.50
C23	0.5626 (7)	0.0458 (6)	0.4179 (9)	0.047 (3)	0.50
C24	0.5442 (6)	0.0653 (6)	0.3517 (7)	0.038 (2)	0.50

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Co2	0.0269 (3)	0.0255 (2)	0.0368 (4)	-0.0014 (2)	0.0072 (3)	-0.0022 (4)
Co1	0.0316 (3)	0.0218 (2)	0.0379 (4)	0.0009 (2)	-0.0005 (3)	0.0089 (3)
F1	0.0467 (15)	0.0211 (12)	0.052 (2)	0.0075 (10)	-0.0128 (16)	-0.0071 (13)
F5	0.0445 (17)	0.0342 (15)	0.040 (2)	-0.0036 (12)	-0.0011 (15)	0.0070 (13)
F3	0.0300 (13)	0.0421 (15)	0.053 (2)	0.0072 (11)	-0.0079 (15)	-0.0117 (16)
F2	0.0513 (18)	0.0286 (13)	0.041 (2)	-0.0006 (12)	-0.0147 (15)	0.0003 (13)
F4	0.0361 (15)	0.0379 (15)	0.042 (2)	-0.0055 (12)	-0.0101 (14)	-0.0005 (13)
F9	0.0571 (19)	0.0315 (14)	0.038 (2)	0.0043 (13)	0.0121 (16)	-0.0067 (13)
F12	0.0557 (18)	0.0263 (13)	0.051 (2)	0.0114 (12)	0.0112 (17)	0.0038 (14)
F11	0.0380 (15)	0.0417 (16)	0.040 (2)	-0.0050 (12)	0.0065 (14)	0.0032 (14)
F10	0.0498 (18)	0.0299 (14)	0.047 (2)	-0.0065 (13)	-0.0034 (16)	-0.0116 (14)
F8	0.0317 (14)	0.0535 (17)	0.052 (2)	0.0138 (12)	0.0059 (16)	0.0108 (17)
F7	0.0348 (15)	0.0475 (17)	0.038 (2)	0.0038 (12)	-0.0018 (14)	0.0090 (15)
F6	0.0363 (15)	0.0427 (15)	0.038 (2)	0.0032 (12)	0.0026 (13)	-0.0154 (14)
B10	0.033 (2)	0.021 (2)	0.041 (4)	-0.0003 (17)	0.001 (2)	-0.002 (2)
B7	0.028 (2)	0.030 (2)	0.037 (4)	0.0069 (19)	-0.001 (2)	0.005 (2)
B11	0.027 (2)	0.028 (2)	0.043 (4)	0.0015 (18)	-0.002 (2)	-0.009 (2)
B2	0.033 (3)	0.021 (2)	0.037 (4)	0.0019 (18)	-0.004 (2)	-0.003 (2)
B3	0.034 (2)	0.025 (2)	0.034 (3)	0.0050 (18)	-0.003 (2)	-0.008 (2)

B6	0.026 (2)	0.036 (3)	0.033 (4)	0.0076 (19)	0.000 (2)	-0.006 (2)
B1	0.026 (2)	0.025 (2)	0.045 (4)	0.0048 (16)	-0.008 (2)	-0.006 (2)
B5	0.025 (2)	0.031 (2)	0.039 (4)	0.0013 (19)	0.002 (2)	-0.002 (2)
B4	0.029 (2)	0.027 (2)	0.039 (4)	-0.0007 (19)	0.001 (2)	-0.001 (2)
B12	0.035 (2)	0.023 (2)	0.041 (4)	0.0052 (17)	0.004 (2)	0.001 (2)
B8	0.031 (2)	0.027 (2)	0.037 (4)	0.0073 (17)	0.002 (2)	0.003 (2)
B9	0.040 (3)	0.025 (2)	0.034 (4)	0.006 (2)	0.008 (2)	-0.004 (2)
C11	0.049 (4)	0.061 (4)	0.122 (9)	-0.026 (3)	-0.031 (5)	0.053 (5)
C1	0.072 (5)	0.030 (3)	0.133 (8)	-0.017 (3)	0.063 (6)	-0.024 (4)
C16	0.036 (3)	0.043 (3)	0.093 (6)	0.006 (2)	-0.008 (3)	0.013 (3)
C7	0.035 (3)	0.029 (2)	0.088 (6)	0.0031 (19)	0.010 (3)	-0.005 (3)
C14	0.045 (3)	0.067 (4)	0.092 (8)	0.022 (3)	-0.030 (4)	-0.040 (5)
C19	0.031 (3)	0.036 (3)	0.115 (7)	-0.003 (2)	-0.011 (3)	-0.019 (3)
C4	0.053 (3)	0.042 (3)	0.064 (5)	0.015 (2)	-0.007 (3)	-0.026 (3)
C9	0.033 (3)	0.032 (3)	0.086 (5)	-0.0012 (19)	-0.011 (3)	-0.006 (3)
C12	0.050 (3)	0.061 (4)	0.069 (6)	0.003 (3)	-0.013 (3)	-0.031 (4)
C13	0.042 (3)	0.071 (4)	0.065 (6)	-0.010 (3)	-0.010 (3)	0.031 (4)
C6	0.048 (3)	0.029 (2)	0.104 (7)	0.005 (2)	-0.024 (4)	0.015 (3)
C2	0.057 (4)	0.046 (3)	0.092 (7)	0.003 (3)	-0.036 (4)	-0.014 (4)
C17	0.037 (3)	0.052 (3)	0.100 (7)	0.007 (2)	0.017 (3)	-0.027 (4)
C18	0.031 (3)	0.057 (3)	0.082 (6)	-0.014 (2)	0.012 (3)	0.016 (3)
C8	0.079 (4)	0.024 (2)	0.045 (4)	0.002 (2)	0.001 (3)	-0.006 (2)
C3	0.079 (4)	0.047 (3)	0.034 (4)	-0.006 (3)	0.017 (3)	0.000 (3)
C10	0.068 (4)	0.028 (2)	0.068 (5)	-0.005 (3)	0.011 (3)	0.016 (2)
C20	0.031 (3)	0.089 (5)	0.050 (5)	-0.003 (3)	-0.004 (3)	-0.007 (3)
C5	0.121 (7)	0.032 (3)	0.031 (4)	0.026 (3)	0.007 (4)	0.004 (2)
C15	0.030 (3)	0.271 (18)	0.018 (5)	0.000 (6)	0.005 (3)	-0.009 (7)
C22	0.073 (5)	0.064 (4)	0.067 (6)	-0.013 (3)	-0.028 (4)	0.019 (4)
C21	0.066 (4)	0.069 (5)	0.070 (6)	-0.015 (3)	-0.011 (4)	0.027 (4)
O1	0.086 (7)	0.038 (4)	0.041 (6)	-0.013 (4)	0.006 (5)	0.006 (4)
O2	0.059 (5)	0.073 (6)	0.028 (6)	-0.006 (4)	-0.007 (4)	-0.015 (4)
C23	0.052 (7)	0.045 (6)	0.042 (9)	-0.015 (5)	-0.013 (6)	-0.005 (5)
C24	0.047 (6)	0.042 (5)	0.025 (7)	-0.016 (4)	-0.002 (5)	0.007 (5)

Geometric parameters (Å, °) for (cp2cofb)

Co2—C15	1.984 (7)	B5—B9	1.778 (8)
Co2—C11	1.992 (6)	B5—B8	1.778 (8)
Co2—C14	2.009 (6)	B5—B4	1.796 (9)
Co2—C20	2.009 (7)	B4—B8	1.785 (8)
Co2—C18	2.010 (5)	B12—B8	1.778 (7)

Co2—C17	2.013 (6)	B12—B9	1.781 (9)
Co2—C19	2.016 (6)	B8—B9	1.773 (9)
Co2—C16	2.023 (6)	C11—C12	1.370 (12)
Co2—C12	2.033 (6)	C11—C15	1.383 (13)
Co2—C13	2.038 (7)	C11—H11	0.9500
Co1—C1	1.995 (6)	C1—C5	1.383 (12)
Co1—C5	2.002 (6)	C1—C2	1.416 (13)
Co1—C8	2.011 (7)	C1—H1	0.9500
Co1—C10	2.011 (6)	C16—C17	1.367 (11)
Co1—C6	2.013 (5)	C16—C20	1.398 (10)
Co1—C9	2.014 (6)	C16—H16	0.9500
Co1—C4	2.021 (5)	C7—C6	1.384 (10)
Co1—C7	2.024 (6)	C7—C8	1.400 (9)
Co1—C2	2.026 (7)	C7—H7	0.9500
Co1—C3	2.033 (7)	C14—C13	1.341 (11)
F1—B1	1.388 (5)	C14—C15	1.363 (14)
F5—B5	1.388 (7)	C14—H14	0.9500
F3—B3	1.363 (6)	C19—C18	1.397 (10)
F2—B2	1.370 (7)	C19—C20	1.411 (11)
F4—B4	1.378 (6)	C19—H19	0.9500
F9—B9	1.379 (7)	C4—C5	1.349 (10)
F12—B12	1.378 (5)	C4—C3	1.382 (10)
F11—B11	1.364 (7)	C4—H4	0.9500
F10—B10	1.364 (7)	C9—C10	1.402 (10)
F8—B8	1.385 (6)	C9—C8	1.417 (9)
F7—B7	1.379 (7)	C9—H9	0.9500
F6—B6	1.368 (7)	C12—C13	1.358 (10)
B10—B2	1.783 (7)	C12—H12	0.9500
B10—B9	1.792 (8)	C13—H13	0.9500
B10—B12	1.801 (8)	C6—C10	1.414 (9)
B10—B3	1.810 (8)	C6—H6	0.9500
B10—B11	1.818 (9)	C2—C3	1.387 (11)
B7—B4	1.777 (8)	C2—H2	0.9500
B7—B12	1.779 (9)	C17—C18	1.403 (9)
B7—B11	1.786 (8)	C17—H17	0.9500
B7—B6	1.792 (7)	C18—H18	0.9500
B7—B8	1.797 (9)	C8—H8	0.9500
B11—B12	1.787 (8)	C3—H3	0.9500
B11—B6	1.804 (8)	C10—H10	0.9500
B11—B3	1.812 (8)	C20—H20	0.9500
B2—B1	1.791 (9)	C5—H5	0.9500

B2—B5	1.793 (8)	C15—H15	0.9500
B2—B9	1.795 (8)	C22—C23	1.282 (16)
B2—B3	1.800 (9)	C22—C24	1.675 (14)
B3—B6	1.799 (9)	C21—C24	1.286 (15)
B3—B1	1.799 (7)	C21—C23	1.684 (15)
B6—B4	1.787 (8)	O1—C23	1.197 (16)
B6—B1	1.790 (10)	O2—C24	1.209 (14)
B1—B5	1.777 (8)	C23—C24	1.216 (16)
B1—B4	1.798 (8)		
C15—Co2—C11	40.7 (4)	B1—B5—B2	60.2 (3)
C15—Co2—C14	39.9 (4)	B9—B5—B2	60.3 (3)
C11—Co2—C14	67.2 (3)	B8—B5—B2	108.4 (4)
C15—Co2—C20	108.5 (3)	F5—B5—B4	122.0 (5)
C11—Co2—C20	124.1 (4)	B1—B5—B4	60.4 (4)
C14—Co2—C20	124.0 (3)	B9—B5—B4	107.9 (4)
C15—Co2—C18	160.0 (5)	B8—B5—B4	59.9 (4)
C11—Co2—C18	157.4 (4)	B2—B5—B4	108.5 (4)
C14—Co2—C18	124.1 (3)	F4—B4—B7	122.5 (5)
C20—Co2—C18	68.5 (3)	F4—B4—B8	122.6 (4)
C15—Co2—C17	158.1 (5)	B7—B4—B8	60.6 (3)
C11—Co2—C17	122.1 (3)	F4—B4—B6	121.3 (5)
C14—Co2—C17	160.1 (4)	B7—B4—B6	60.4 (3)
C20—Co2—C17	67.7 (3)	B8—B4—B6	108.6 (4)
C18—Co2—C17	40.8 (3)	F4—B4—B5	121.7 (5)
C15—Co2—C19	124.1 (4)	B7—B4—B5	107.9 (4)
C11—Co2—C19	160.7 (4)	B8—B4—B5	59.6 (3)
C14—Co2—C19	108.8 (3)	B6—B4—B5	107.5 (4)
C20—Co2—C19	41.1 (3)	F4—B4—B1	121.0 (4)
C18—Co2—C19	40.6 (3)	B7—B4—B1	107.9 (4)
C17—Co2—C19	68.3 (3)	B8—B4—B1	107.2 (4)
C15—Co2—C16	123.5 (4)	B6—B4—B1	59.9 (3)
C11—Co2—C16	108.2 (3)	B5—B4—B1	59.3 (4)
C14—Co2—C16	159.5 (4)	F12—B12—B8	121.9 (4)
C20—Co2—C16	40.6 (3)	F12—B12—B7	121.6 (5)
C18—Co2—C16	68.0 (3)	B8—B12—B7	60.7 (3)
C17—Co2—C16	39.6 (3)	F12—B12—B9	121.6 (5)
C19—Co2—C16	68.5 (3)	B8—B12—B9	59.8 (3)
C15—Co2—C12	66.9 (3)	B7—B12—B9	108.5 (4)
C11—Co2—C12	39.8 (4)	F12—B12—B11	120.7 (4)
C14—Co2—C12	65.9 (3)	B8—B12—B11	108.9 (4)

C20—Co2—C12	160.2 (3)	B7—B12—B11	60.1 (3)
C18—Co2—C12	122.6 (3)	B9—B12—B11	108.9 (4)
C17—Co2—C12	108.9 (3)	F12—B12—B10	120.8 (4)
C19—Co2—C12	157.7 (4)	B8—B12—B10	108.3 (4)
C16—Co2—C12	124.4 (3)	B7—B12—B10	108.8 (4)
C15—Co2—C13	66.1 (3)	B9—B12—B10	60.0 (3)
C11—Co2—C13	66.3 (3)	B11—B12—B10	60.9 (3)
C14—Co2—C13	38.7 (3)	F8—B8—B9	121.8 (5)
C20—Co2—C13	158.8 (3)	F8—B8—B12	122.8 (4)
C18—Co2—C13	109.1 (3)	B9—B8—B12	60.2 (3)
C17—Co2—C13	125.1 (4)	F8—B8—B5	121.1 (4)
C19—Co2—C13	123.3 (3)	B9—B8—B5	60.1 (3)
C16—Co2—C13	159.8 (3)	B12—B8—B5	107.9 (4)
C12—Co2—C13	39.0 (3)	F8—B8—B4	120.8 (5)
C1—Co1—C5	40.5 (4)	B9—B8—B4	108.6 (4)
C1—Co1—C8	120.9 (3)	B12—B8—B4	107.6 (4)
C5—Co1—C8	107.5 (3)	B5—B8—B4	60.5 (3)
C1—Co1—C10	162.8 (4)	F8—B8—B7	122.1 (5)
C5—Co1—C10	154.8 (3)	B9—B8—B7	108.1 (4)
C8—Co1—C10	69.0 (3)	B12—B8—B7	59.7 (3)
C1—Co1—C6	126.0 (3)	B5—B8—B7	107.8 (4)
C5—Co1—C6	162.7 (3)	B4—B8—B7	59.5 (3)
C8—Co1—C6	68.3 (3)	F9—B9—B8	121.5 (4)
C10—Co1—C6	41.1 (3)	F9—B9—B5	119.8 (4)
C1—Co1—C9	155.7 (4)	B8—B9—B5	60.1 (3)
C5—Co1—C9	120.1 (3)	F9—B9—B12	123.9 (4)
C8—Co1—C9	41.2 (3)	B8—B9—B12	60.0 (3)
C10—Co1—C9	40.8 (3)	B5—B9—B12	107.8 (4)
C6—Co1—C9	68.6 (3)	F9—B9—B10	122.3 (5)
C1—Co1—C4	67.5 (3)	B8—B9—B10	109.0 (5)
C5—Co1—C4	39.2 (3)	B5—B9—B10	108.2 (4)
C8—Co1—C4	123.8 (3)	B12—B9—B10	60.6 (3)
C10—Co1—C4	120.6 (3)	F9—B9—B2	120.2 (5)
C6—Co1—C4	157.1 (3)	B8—B9—B2	108.6 (4)
C9—Co1—C4	106.6 (2)	B5—B9—B2	60.3 (3)
C1—Co1—C7	108.9 (3)	B12—B9—B2	107.9 (4)
C5—Co1—C7	126.0 (3)	B10—B9—B2	59.6 (3)
C8—Co1—C7	40.6 (3)	C12—C11—C15	107.1 (7)
C10—Co1—C7	68.6 (3)	C12—C11—Co2	71.7 (4)
C6—Co1—C7	40.1 (3)	C15—C11—Co2	69.3 (4)
C9—Co1—C7	68.6 (3)	C12—C11—H11	126.4

C4—Co1—C7	161.0 (3)	C15—C11—H11	126.4
C1—Co1—C2	41.2 (4)	Co2—C11—H11	124.2
C5—Co1—C2	68.0 (3)	C5—C1—C2	107.2 (6)
C8—Co1—C2	157.5 (3)	C5—C1—Co1	70.0 (4)
C10—Co1—C2	124.7 (3)	C2—C1—Co1	70.6 (4)
C6—Co1—C2	109.1 (3)	C5—C1—H1	126.4
C9—Co1—C2	160.5 (4)	C2—C1—H1	126.4
C4—Co1—C2	67.6 (3)	Co1—C1—H1	124.6
C7—Co1—C2	122.9 (3)	C17—C16—C20	108.2 (6)
C1—Co1—C3	67.7 (3)	C17—C16—Co2	69.8 (4)
C5—Co1—C3	66.6 (3)	C20—C16—Co2	69.2 (4)
C8—Co1—C3	160.4 (3)	C17—C16—H16	125.9
C10—Co1—C3	107.9 (3)	C20—C16—H16	125.9
C6—Co1—C3	123.0 (3)	Co2—C16—H16	126.7
C9—Co1—C3	123.9 (3)	C6—C7—C8	108.4 (5)
C4—Co1—C3	39.9 (3)	C6—C7—Co1	69.5 (4)
C7—Co1—C3	157.9 (3)	C8—C7—Co1	69.2 (3)
C2—Co1—C3	40.0 (3)	C6—C7—H7	125.8
F10—B10—B2	121.6 (5)	C8—C7—H7	125.8
F10—B10—B9	122.6 (5)	Co1—C7—H7	127.0
B2—B10—B9	60.3 (3)	C13—C14—C15	108.5 (7)
F10—B10—B12	122.9 (4)	C13—C14—Co2	71.8 (4)
B2—B10—B12	107.5 (4)	C15—C14—Co2	69.0 (4)
B9—B10—B12	59.4 (3)	C13—C14—H14	125.8
F10—B10—B3	121.2 (4)	C15—C14—H14	125.8
B2—B10—B3	60.1 (3)	Co2—C14—H14	125.0
B9—B10—B3	107.9 (4)	C18—C19—C20	107.2 (5)
B12—B10—B3	107.1 (4)	C18—C19—Co2	69.4 (3)
F10—B10—B11	121.8 (5)	C20—C19—Co2	69.2 (4)
B2—B10—B11	107.9 (4)	C18—C19—H19	126.4
B9—B10—B11	107.0 (4)	C20—C19—H19	126.4
B12—B10—B11	59.2 (3)	Co2—C19—H19	126.5
B3—B10—B11	59.9 (3)	C5—C4—C3	108.3 (6)
F7—B7—B4	121.4 (5)	C5—C4—Co1	69.7 (3)
F7—B7—B12	121.9 (4)	C3—C4—Co1	70.5 (4)
B4—B7—B12	107.9 (4)	C5—C4—H4	125.8
F7—B7—B11	121.3 (5)	C3—C4—H4	125.8
B4—B7—B11	108.8 (4)	Co1—C4—H4	125.5
B12—B7—B11	60.2 (3)	C10—C9—C8	107.9 (5)
F7—B7—B6	121.7 (5)	C10—C9—Co1	69.5 (3)
B4—B7—B6	60.1 (3)	C8—C9—Co1	69.2 (3)

B12—B7—B6	108.1 (4)	C10—C9—H9	126.1
B11—B7—B6	60.5 (3)	C8—C9—H9	126.1
F7—B7—B8	121.9 (4)	Co1—C9—H9	126.8
B4—B7—B8	59.9 (3)	C13—C12—C11	107.9 (7)
B12—B7—B8	59.6 (3)	C13—C12—Co2	70.7 (4)
B11—B7—B8	108.2 (4)	C11—C12—Co2	68.5 (4)
B6—B7—B8	107.8 (4)	C13—C12—H12	126.1
F11—B11—B7	122.3 (5)	C11—C12—H12	126.1
F11—B11—B12	122.3 (4)	Co2—C12—H12	126.3
B7—B11—B12	59.7 (3)	C14—C13—C12	109.0 (7)
F11—B11—B6	122.3 (5)	C14—C13—Co2	69.5 (4)
B7—B11—B6	59.9 (3)	C12—C13—Co2	70.3 (4)
B12—B11—B6	107.3 (4)	C14—C13—H13	125.5
F11—B11—B3	121.5 (4)	C12—C13—H13	125.5
B7—B11—B3	107.8 (4)	Co2—C13—H13	126.3
B12—B11—B3	107.6 (5)	C7—C6—C10	108.7 (6)
B6—B11—B3	59.7 (3)	C7—C6—Co1	70.4 (3)
F11—B11—B10	121.6 (4)	C10—C6—Co1	69.4 (3)
B7—B11—B10	107.8 (4)	C7—C6—H6	125.7
B12—B11—B10	59.9 (4)	C10—C6—H6	125.7
B6—B11—B10	107.3 (4)	Co1—C6—H6	126.2
B3—B11—B10	59.8 (3)	C3—C2—C1	106.3 (6)
F2—B2—B10	121.9 (4)	C3—C2—Co1	70.3 (4)
F2—B2—B1	121.9 (4)	C1—C2—Co1	68.2 (4)
B10—B2—B1	108.4 (4)	C3—C2—H2	126.8
F2—B2—B5	121.2 (5)	C1—C2—H2	126.8
B10—B2—B5	107.9 (4)	Co1—C2—H2	126.2
B1—B2—B5	59.4 (3)	C16—C17—C18	109.0 (6)
F2—B2—B9	121.6 (5)	C16—C17—Co2	70.6 (3)
B10—B2—B9	60.1 (3)	C18—C17—Co2	69.5 (3)
B1—B2—B9	107.1 (4)	C16—C17—H17	125.5
B5—B2—B9	59.4 (3)	C18—C17—H17	125.5
F2—B2—B3	122.3 (4)	Co2—C17—H17	126.0
B10—B2—B3	60.7 (3)	C19—C18—C17	107.7 (6)
B1—B2—B3	60.1 (3)	C19—C18—Co2	69.9 (3)
B5—B2—B3	107.8 (4)	C17—C18—Co2	69.7 (3)
B9—B2—B3	108.2 (4)	C19—C18—H18	126.2
F3—B3—B6	122.6 (5)	C17—C18—H18	126.2
F3—B3—B1	122.8 (4)	Co2—C18—H18	125.8
B6—B3—B1	59.7 (3)	C7—C8—C9	107.7 (7)
F3—B3—B2	121.6 (5)	C7—C8—Co1	70.2 (4)

B6—B3—B2	107.5 (4)	C9—C8—Co1	69.5 (4)
B1—B3—B2	59.7 (3)	C7—C8—H8	126.1
F3—B3—B10	121.3 (4)	C9—C8—H8	126.1
B6—B3—B10	107.9 (4)	Co1—C8—H8	125.7
B1—B3—B10	106.9 (4)	C4—C3—C2	108.8 (6)
B2—B3—B10	59.2 (3)	C4—C3—Co1	69.6 (4)
F3—B3—B11	122.0 (5)	C2—C3—Co1	69.7 (4)
B6—B3—B11	59.9 (3)	C4—C3—H3	125.6
B1—B3—B11	107.3 (4)	C2—C3—H3	125.6
B2—B3—B11	107.4 (4)	Co1—C3—H3	126.7
B10—B3—B11	60.3 (3)	C9—C10—C6	107.3 (6)
F6—B6—B4	120.9 (4)	C9—C10—Co1	69.7 (3)
F6—B6—B1	122.4 (4)	C6—C10—Co1	69.5 (3)
B4—B6—B1	60.4 (3)	C9—C10—H10	126.3
F6—B6—B7	121.0 (5)	C6—C10—H10	126.3
B4—B6—B7	59.5 (3)	Co1—C10—H10	126.0
B1—B6—B7	107.7 (4)	C16—C20—C19	107.9 (7)
F6—B6—B3	122.3 (4)	C16—C20—Co2	70.3 (4)
B4—B6—B3	108.7 (5)	C19—C20—Co2	69.8 (4)
B1—B6—B3	60.2 (3)	C16—C20—H20	126.0
B7—B6—B3	108.1 (4)	C19—C20—H20	126.0
F6—B6—B11	121.8 (5)	Co2—C20—H20	125.5
B4—B6—B11	107.6 (4)	C4—C5—C1	109.4 (7)
B1—B6—B11	108.1 (4)	C4—C5—Co1	71.1 (4)
B7—B6—B11	59.5 (3)	C1—C5—Co1	69.5 (4)
B3—B6—B11	60.4 (3)	C4—C5—H5	125.3
F1—B1—B5	122.3 (5)	C1—C5—H5	125.3
F1—B1—B6	120.8 (5)	Co1—C5—H5	125.7
B5—B1—B6	108.2 (4)	C14—C15—C11	107.5 (8)
F1—B1—B2	121.9 (5)	C14—C15—Co2	71.0 (4)
B5—B1—B2	60.3 (3)	C11—C15—Co2	70.0 (4)
B6—B1—B2	108.3 (4)	C14—C15—H15	126.3
F1—B1—B4	121.6 (4)	C11—C15—H15	126.3
B5—B1—B4	60.3 (3)	Co2—C15—H15	124.4
B6—B1—B4	59.7 (3)	C23—C22—C24	46.2 (7)
B2—B1—B4	108.5 (4)	C24—C21—C23	46.0 (7)
F1—B1—B3	120.9 (4)	O1—C23—C24	143.8 (14)
B5—B1—B3	108.6 (4)	O1—C23—C22	122.1 (13)
B6—B1—B3	60.2 (3)	C24—C23—C22	84.2 (11)
B2—B1—B3	60.2 (3)	O1—C23—C21	114.2 (12)
B4—B1—B3	108.2 (4)	C24—C23—C21	49.5 (8)

F5—B5—B1	122.0 (4)	C22—C23—C21	123.5 (11)
F5—B5—B9	121.0 (5)	O2—C24—C23	140.0 (12)
B1—B5—B9	108.5 (4)	O2—C24—C21	121.2 (12)
F5—B5—B8	121.2 (4)	C23—C24—C21	84.5 (10)
B1—B5—B8	108.5 (5)	O2—C24—C22	115.0 (10)
B9—B5—B8	59.8 (3)	C23—C24—C22	49.6 (9)
F5—B5—B2	121.3 (5)	C21—C24—C22	123.8 (10)

Cp₂Co⁺ B₁₂F₁₂⁻

C ₁₀ H ₁₀ CoB ₁₂ F ₁₂	$F(000) = 1060$
$M_r = 546.83$	$D_x = 1.830 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $C2/m$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 14.8447 (18) \text{ \AA}$	Cell parameters from 999 reflections
$b = 14.8356 (18) \text{ \AA}$	$\theta = 2\text{--}15^\circ$
$c = 11.0527 (14) \text{ \AA}$	$\mu = 0.97 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 125.359 (6)^\circ$	$T = 143 \text{ K}$
$V = 1985.1 (4) \text{ \AA}^3$	Irregular, brown
$Z = 4$	$0.2 \times 0.1 \times 0.05 \text{ mm}$

Data collection

Bruker CCD diffractometer	3014 independent reflections
Radiation source: fine-focus sealed tube	2251 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Graphite monochromator	$R_{\text{int}} = 0.033$
ω scan	$\theta_{\text{max}} = 30.6^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.2^\circ$
Absorption correction: multi-scan Bruker 2000 NT Software Reference Manual	$h = -17 \rightarrow 20$
$T_{\text{min}} = 0.816$, $T_{\text{max}} = 1.000$	$k = -21 \rightarrow 21$
12157 measured reflections	$l = -13 \rightarrow 15$

Refinement

Refinement on F^2	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.047$	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$wR(F^2) = 0.125$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$S = 1.03$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.057P)^2 + 4.6896P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

3014 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
171 parameters	$\Delta_{\max} = 0.74 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	$\Delta_{\min} = -0.39 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Special details

Geometry. All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Co1	0.5000	0.24492 (3)	0.0000	0.02119 (14)
C2	0.3629 (3)	0.2386 (3)	-0.0035 (4)	0.0560 (10)
H2	0.3611	0.2331	0.0789	0.067*
C1	0.3634 (3)	0.3160 (3)	-0.0636 (4)	0.0549 (9)
H1	0.3619	0.3727	-0.0290	0.066*
C4	0.3676 (3)	0.2066 (4)	-0.1997 (4)	0.0869 (19)
H4	0.3693	0.1755	-0.2714	0.104*
C5	0.3665 (3)	0.3010 (3)	-0.1826 (4)	0.0629 (12)
H5	0.3677	0.3447	-0.2419	0.076*
C3	0.3654 (3)	0.1691 (3)	-0.0804 (6)	0.0758 (15)
H3	0.3656	0.1081	-0.0604	0.091*
F8	0.17844 (12)	0.39080 (10)	0.50489 (17)	0.0330 (4)
F5	-0.23241 (17)	0.5000	0.2048 (2)	0.0325 (5)
F6	-0.07652 (14)	0.67559 (10)	0.31844 (17)	0.0350 (4)
F7	-0.0131 (2)	0.5000	0.2107 (2)	0.0360 (5)
B7	-0.0069 (3)	0.5000	0.3386 (4)	0.0251 (8)
B8	0.1002 (2)	0.43852 (18)	0.5025 (3)	0.0247 (5)
B6	-0.0429 (2)	0.59867 (17)	0.3984 (3)	0.0247 (5)
B5	-0.1300 (3)	0.5000	0.3350 (4)	0.0248 (8)
F2	0.24616 (17)	0.5000	0.3292 (2)	0.0361 (5)
F1	0.4125 (2)	0.5000	0.6940 (2)	0.0370 (5)
F4	0.39306 (14)	0.32413 (10)	0.5077 (2)	0.0406 (4)
F3	0.36860 (14)	0.39291 (14)	0.20892 (18)	0.0463 (5)

B4	0.4399 (2)	0.40073 (18)	0.5044 (3)	0.0273 (6)
B1	0.4494 (3)	0.5000	0.6066 (4)	0.0263 (8)
B2	0.3579 (3)	0.5000	0.4058 (4)	0.0260 (8)
B3	0.4266 (2)	0.4392 (2)	0.3384 (3)	0.0295 (6)

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Co1	0.0174 (2)	0.0257 (2)	0.0200 (2)	0.000	0.01056 (16)	0.000
C2	0.0257 (14)	0.099 (3)	0.0472 (18)	0.0046 (17)	0.0230 (14)	0.0150 (19)
C1	0.0333 (16)	0.064 (2)	0.053 (2)	0.0212 (15)	0.0168 (15)	0.0001 (16)
C4	0.0192 (15)	0.175 (5)	0.047 (2)	-0.004 (2)	0.0080 (15)	-0.069 (3)
C5	0.0289 (16)	0.105 (3)	0.0413 (18)	0.0104 (19)	0.0124 (14)	0.037 (2)
C3	0.0265 (17)	0.0432 (19)	0.112 (4)	-0.0139 (14)	0.014 (2)	0.003 (2)
F8	0.0312 (8)	0.0339 (8)	0.0361 (8)	0.0066 (6)	0.0207 (7)	-0.0011 (6)
F5	0.0249 (10)	0.0353 (11)	0.0236 (10)	0.000	0.0061 (8)	0.000
F6	0.0400 (9)	0.0256 (7)	0.0339 (8)	0.0037 (6)	0.0183 (7)	0.0101 (6)
F7	0.0445 (13)	0.0466 (13)	0.0239 (10)	0.000	0.0237 (10)	0.000
B7	0.0277 (19)	0.0283 (17)	0.0193 (16)	0.000	0.0137 (15)	0.000
B8	0.0267 (13)	0.0243 (11)	0.0233 (11)	0.0022 (10)	0.0145 (10)	0.0001 (9)
B6	0.0266 (13)	0.0233 (11)	0.0231 (11)	0.0012 (10)	0.0138 (10)	0.0032 (9)
B5	0.0264 (19)	0.0229 (16)	0.0202 (16)	0.000	0.0107 (15)	0.000
F2	0.0192 (10)	0.0512 (14)	0.0372 (12)	0.000	0.0159 (9)	0.000
F1	0.0376 (13)	0.0530 (14)	0.0349 (11)	0.000	0.0294 (10)	0.000
F4	0.0423 (10)	0.0281 (8)	0.0646 (11)	-0.0061 (7)	0.0385 (9)	0.0011 (7)
F3	0.0355 (9)	0.0674 (12)	0.0373 (9)	-0.0157 (8)	0.0218 (8)	-0.0258 (8)
B4	0.0278 (14)	0.0256 (12)	0.0368 (14)	0.0011 (10)	0.0234 (12)	0.0004 (10)
B1	0.0270 (19)	0.0316 (18)	0.0259 (17)	0.000	0.0185 (16)	0.000
B2	0.0208 (18)	0.0315 (18)	0.0251 (17)	0.000	0.0130 (15)	0.000
B3	0.0255 (14)	0.0375 (14)	0.0288 (13)	-0.0061 (11)	0.0177 (11)	-0.0084 (11)

Geometric parameters (Å, °) for (bf12co)

Co1—C3	1.999 (3)	B8—B6 ⁱⁱ	1.820 (4)
Co1—C3 ⁱ	1.999 (3)	B8—B8 ⁱⁱ	1.824 (5)
Co1—C4	2.009 (3)	B8—B5 ⁱⁱⁱ	1.826 (4)
Co1—C4 ⁱ	2.009 (3)	B6—B5	1.805 (4)
Co1—C2 ⁱ	2.015 (3)	B6—B8 ⁱⁱⁱ	1.819 (4)
Co1—C2	2.015 (3)	B6—B8 ⁱⁱ	1.820 (4)
Co1—C5	2.016 (3)	B6—B6 ^{iv}	1.832 (5)
Co1—C5 ⁱ	2.016 (3)	B5—B6 ⁱⁱ	1.805 (4)
Co1—C1 ⁱ	2.017 (3)	B5—B8 ⁱⁱⁱ	1.826 (4)

Co1—C1	2.017 (3)	B5—B8 ^{iv}	1.826 (4)
C2—C1	1.329 (6)	F2—B2	1.358 (4)
C2—C3	1.351 (6)	F1—B1	1.358 (5)
C2—H2	0.9300	F4—B4	1.344 (3)
C1—C5	1.361 (5)	F3—B3	1.354 (3)
C1—H1	0.9300	B4—B1	1.812 (4)
C4—C5	1.414 (7)	B4—B3 ^v	1.813 (4)
C4—C3	1.449 (7)	B4—B2	1.817 (4)
C4—H4	0.9300	B4—B3	1.819 (4)
C5—H5	0.9300	B4—B4 ^v	1.841 (6)
C3—H3	0.9300	B1—B3 ^{vi}	1.811 (5)
F8—B8	1.347 (3)	B1—B3 ^v	1.811 (5)
F5—B5	1.360 (4)	B1—B4 ⁱⁱ	1.812 (4)
F6—B6	1.350 (3)	B1—B2	1.812 (6)
F7—B7	1.362 (4)	B2—B3	1.813 (5)
B7—B5	1.805 (6)	B2—B3 ⁱⁱ	1.813 (5)
B7—B6 ⁱⁱ	1.810 (4)	B2—B4 ⁱⁱ	1.817 (4)
B7—B6	1.810 (4)	B3—B3 ⁱⁱ	1.805 (6)
B7—B8 ⁱⁱ	1.819 (4)	B3—B1 ^{vi}	1.811 (5)
B7—B8	1.819 (4)	B3—B4 ^v	1.813 (4)
B8—B6 ⁱⁱⁱ	1.819 (4)		
C3—Co1—C3 ⁱ	111.5 (2)	B7—B8—B8 ⁱⁱ	59.90 (10)
C3—Co1—C4	42.4 (2)	B6 ⁱⁱ —B8—B8 ⁱⁱ	107.64 (12)
C3 ⁱ —Co1—C4	114.83 (19)	F8—B8—B5 ⁱⁱⁱ	121.9 (2)
C3—Co1—C4 ⁱ	114.83 (19)	B6 ⁱⁱⁱ —B8—B5 ⁱⁱⁱ	59.36 (16)
C3 ⁱ —Co1—C4 ⁱ	42.4 (2)	B7—B8—B5 ⁱⁱⁱ	107.67 (18)
C4—Co1—C4 ⁱ	147.1 (4)	B6 ⁱⁱ —B8—B5 ⁱⁱⁱ	107.6 (2)
C3—Co1—C2 ⁱ	136.2 (2)	B8 ⁱⁱ —B8—B5 ⁱⁱⁱ	60.03 (10)
C3 ⁱ —Co1—C2 ⁱ	39.32 (18)	F6—B6—B5	121.4 (2)
C4—Co1—C2 ⁱ	110.07 (15)	F6—B6—B7	121.3 (2)
C4 ⁱ —Co1—C2 ⁱ	68.31 (16)	B5—B6—B7	59.93 (19)
C3—Co1—C2	39.32 (18)	F6—B6—B8 ⁱⁱⁱ	121.8 (2)
C3 ⁱ —Co1—C2	136.2 (2)	B5—B6—B8 ⁱⁱⁱ	60.52 (18)
C4—Co1—C2	68.31 (16)	B7—B6—B8 ⁱⁱⁱ	108.35 (19)
C4 ⁱ —Co1—C2	110.07 (15)	F6—B6—B8 ⁱⁱ	121.6 (2)
C2 ⁱ —Co1—C2	174.7 (3)	B5—B6—B8 ⁱⁱ	108.16 (19)
C3—Co1—C5	68.67 (17)	B7—B6—B8 ⁱⁱ	60.14 (18)
C3 ⁱ —Co1—C5	145.9 (2)	B8 ⁱⁱⁱ —B6—B8 ⁱⁱ	108.03 (18)
C4—Co1—C5	41.1 (2)	F6—B6—B6 ^{iv}	122.28 (13)
C4 ⁱ —Co1—C5	170.6 (3)	B5—B6—B6 ^{iv}	108.04 (18)

C2 ⁱ —Co1—C5	115.80 (16)	B7—B6—B6 ^{iv}	107.77 (18)
C2—Co1—C5	66.62 (15)	B8 ⁱⁱⁱ —B6—B6 ^{iv}	59.82 (17)
C3—Co1—C5 ⁱ	145.9 (2)	B8 ⁱⁱ —B6—B6 ^{iv}	59.74 (17)
C3 ⁱ —Co1—C5 ⁱ	68.67 (17)	F5—B5—B6	121.45 (15)
C4—Co1—C5 ⁱ	170.6 (3)	F5—B5—B6 ⁱⁱ	121.45 (15)
C4 ⁱ —Co1—C5 ⁱ	41.1 (2)	B6—B5—B6 ⁱⁱ	108.4 (3)
C2 ⁱ —Co1—C5 ⁱ	66.62 (15)	F5—B5—B7	121.4 (3)
C2—Co1—C5 ⁱ	115.80 (16)	B6—B5—B7	60.17 (16)
C5—Co1—C5 ⁱ	131.3 (3)	B6 ⁱⁱ —B5—B7	60.17 (16)
C3—Co1—C1 ⁱ	173.9 (2)	F5—B5—B8 ⁱⁱⁱ	121.8 (3)
C3 ⁱ —Co1—C1 ⁱ	66.07 (17)	B6—B5—B8 ⁱⁱⁱ	60.12 (15)
C4—Co1—C1 ⁱ	132.7 (2)	B6 ⁱⁱ —B5—B8 ⁱⁱⁱ	108.2 (2)
C4 ⁱ —Co1—C1 ⁱ	67.53 (16)	B7—B5—B8 ⁱⁱⁱ	108.2 (2)
C2 ⁱ —Co1—C1 ⁱ	38.48 (16)	F5—B5—B8 ^{iv}	121.8 (3)
C2—Co1—C1 ⁱ	146.25 (19)	B6—B5—B8 ^{iv}	108.2 (2)
C5—Co1—C1 ⁱ	109.94 (16)	B6 ⁱⁱ —B5—B8 ^{iv}	60.12 (15)
C5 ⁱ —Co1—C1 ⁱ	39.44 (16)	B7—B5—B8 ^{iv}	108.2 (2)
C3—Co1—C1	66.07 (17)	B8 ⁱⁱⁱ —B5—B8 ^{iv}	59.9 (2)
C3 ⁱ —Co1—C1	173.9 (2)	F4—B4—B1	121.6 (2)
C4—Co1—C1	67.53 (16)	F4—B4—B3 ^v	122.4 (2)
C4 ⁱ —Co1—C1	132.7 (2)	B1—B4—B3 ^v	59.95 (19)
C2 ⁱ —Co1—C1	146.25 (19)	F4—B4—B2	121.6 (2)
C2—Co1—C1	38.48 (16)	B1—B4—B2	59.91 (18)
C5—Co1—C1	39.44 (16)	B3 ^v —B4—B2	107.5 (2)
C5 ⁱ —Co1—C1	109.94 (16)	F4—B4—B3	122.5 (2)
C1 ⁱ —Co1—C1	117.0 (2)	B1—B4—B3	107.4 (2)
C1—C2—C3	109.6 (4)	B3 ^v —B4—B3	106.80 (19)
C1—C2—Co1	70.8 (2)	B2—B4—B3	59.80 (19)
C3—C2—Co1	69.7 (2)	F4—B4—B4 ^v	122.27 (14)
C1—C2—H2	125.2	B1—B4—B4 ^v	107.76 (19)
C3—C2—H2	125.2	B3 ^v —B4—B4 ^v	59.71 (18)
Co1—C2—H2	125.9	B2—B4—B4 ^v	107.54 (19)
C2—C1—C5	110.8 (4)	B3—B4—B4 ^v	59.38 (18)
C2—C1—Co1	70.7 (2)	F1—B1—B3 ^{vi}	120.7 (2)
C5—C1—Co1	70.3 (2)	F1—B1—B3 ^v	120.7 (2)
C2—C1—H1	124.6	B3 ^{vi} —B1—B3 ^v	59.8 (2)
C5—C1—H1	124.6	F1—B1—B4	121.75 (17)
Co1—C1—H1	126.0	B3 ^{vi} —B1—B4	108.1 (2)
C5—C4—C3	104.6 (3)	B3 ^v —B1—B4	60.06 (16)
C5—C4—Co1	69.7 (2)	F1—B1—B4 ⁱⁱ	121.75 (17)
C3—C4—Co1	68.42 (19)	B3 ^{vi} —B1—B4 ⁱⁱ	60.06 (16)

C5—C4—H4	127.7	B3 ^v —B1—B4 ⁱⁱ	108.1 (2)
C3—C4—H4	127.7	B4—B1—B4 ⁱⁱ	108.7 (3)
Co1—C4—H4	125.8	F1—B1—B2	123.2 (3)
C1—C5—C4	107.5 (4)	B3 ^{vi} —B1—B2	107.8 (2)
C1—C5—Co1	70.31 (18)	B3 ^v —B1—B2	107.8 (2)
C4—C5—Co1	69.2 (2)	B4—B1—B2	60.20 (15)
C1—C5—H5	126.3	B4 ⁱⁱ —B1—B2	60.20 (15)
C4—C5—H5	126.3	F2—B2—B1	122.8 (3)
Co1—C5—H5	125.8	F2—B2—B3	121.3 (2)
C2—C3—C4	107.6 (4)	B1—B2—B3	107.6 (2)
C2—C3—Co1	71.0 (2)	F2—B2—B3 ⁱⁱ	121.3 (2)
C4—C3—Co1	69.2 (2)	B1—B2—B3 ⁱⁱ	107.6 (2)
C2—C3—H3	126.2	B3—B2—B3 ⁱⁱ	59.7 (2)
C4—C3—H3	126.2	F2—B2—B4 ⁱⁱ	121.75 (17)
Co1—C3—H3	125.2	B1—B2—B4 ⁱⁱ	59.90 (15)
F7—B7—B5	121.2 (3)	B3—B2—B4 ⁱⁱ	108.0 (2)
F7—B7—B6 ⁱⁱ	121.48 (15)	B3 ⁱⁱ —B2—B4 ⁱⁱ	60.15 (16)
B5—B7—B6 ⁱⁱ	59.90 (15)	F2—B2—B4	121.75 (17)
F7—B7—B6	121.48 (15)	B1—B2—B4	59.90 (15)
B5—B7—B6	59.90 (15)	B3—B2—B4	60.15 (16)
B6 ⁱⁱ —B7—B6	108.0 (3)	B3 ⁱⁱ —B2—B4	108.0 (2)
F7—B7—B8 ⁱⁱ	121.9 (3)	B4 ⁱⁱ —B2—B4	108.3 (3)
B5—B7—B8 ⁱⁱ	108.2 (2)	F3—B3—B3 ⁱⁱ	120.44 (16)
B6 ⁱⁱ —B7—B8 ⁱⁱ	108.3 (2)	F3—B3—B1 ^{vi}	120.6 (2)
B6—B7—B8 ⁱⁱ	60.22 (15)	B3 ⁱⁱ —B3—B1 ^{vi}	60.11 (12)
F7—B7—B8	121.9 (3)	F3—B3—B2	121.5 (2)
B5—B7—B8	108.2 (2)	B3 ⁱⁱ —B3—B2	60.14 (12)
B6 ⁱⁱ —B7—B8	60.22 (15)	B1 ^{vi} —B3—B2	108.5 (2)
B6—B7—B8	108.3 (2)	F3—B3—B4 ^v	121.8 (2)
B8 ⁱⁱ —B7—B8	60.2 (2)	B3 ⁱⁱ —B3—B4 ^v	108.33 (13)
F8—B8—B6 ⁱⁱⁱ	121.8 (2)	B1 ^{vi} —B3—B4 ^v	59.99 (16)
F8—B8—B7	122.0 (2)	B2—B3—B4 ^v	109.0 (2)
B6 ⁱⁱⁱ —B8—B7	107.9 (2)	F3—B3—B4	122.6 (2)
F8—B8—B6 ⁱⁱ	122.1 (2)	B3 ⁱⁱ —B3—B4	108.26 (13)
B6 ⁱⁱⁱ —B8—B6 ⁱⁱ	60.44 (17)	B1 ^{vi} —B3—B4	108.8 (2)
B7—B8—B6 ⁱⁱ	59.64 (16)	B2—B3—B4	60.05 (16)
F8—B8—B8 ⁱⁱ	121.72 (14)	B4 ^v —B3—B4	60.92 (19)
B6 ⁱⁱⁱ —B8—B8 ⁱⁱ	107.66 (12)		

Symmetry codes: (i) $-x+1, y, -z$; (ii) $x, -y+1, z$; (iii) $-x, -y+1, -z+1$; (iv) $-x, y, -z+1$; (v) $-x+1, y, -z+1$; (vi) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Cp*₂Fe²⁺ (SbF₆)₂ HF-Solvat

C ₂₀ H ₃₀ Fe(SbF ₆) ₂ *(HF) ₂	$D_x = 2.011 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 837.80$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Orthorhombic, $Pmmm$	Cell parameters from 999 reflections
$a = 9.0617 (4) \text{ \AA}$	$\theta = 2.4\text{--}22.2^\circ$
$b = 11.5672 (5) \text{ \AA}$	$\mu = 2.56 \text{ mm}^{-1}$
$c = 13.1810 (6) \text{ \AA}$	$T = 126 \text{ K}$
$V = 1381.61 (11) \text{ \AA}^3$	Needle, black
$Z = 2$	$0.50 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}$
$F(000) = 810$	

Data collection

Bruker P4 diffractometer	2100 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: fine-focus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.031$
ω scans	$\theta_{\text{max}} = 30.1^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.3^\circ$
Absorption correction: multi-scan SADABS2014/5 - Bruker AXS	$h = -12 \rightarrow 12$
$T_{\text{min}} = 0.534$, $T_{\text{max}} = 0.746$	$k = -16 \rightarrow 16$
20038 measured reflections	$l = -18 \rightarrow 18$
2256 independent reflections	

Refinement

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.028$	All H-atom parameters refined
$wR(F^2) = 0.067$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0182P)^2 + 2.928P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.16$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
2256 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 0.79 \text{ e \AA}^{-3}$
148 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -1.15 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: SHELXL2014/7 (Sheldrick 2014, $F_c^* = kF_c[1 + 0.001 \times F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$)
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction coefficient: 0.0021 (3)

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell

parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Sb2	0.2500	0.2500	0.86873 (2)	0.01928 (9)	
Sb1	0.2500	0.7500	0.33289 (4)	0.03801 (12)	
Fe3	0.2500	0.7500	0.75284 (5)	0.01582 (13)	
C3	0.2500	0.6126 (3)	0.8631 (2)	0.0202 (6)	
C2	0.1218 (2)	0.60378 (18)	0.79929 (18)	0.0209 (4)	
C1	0.1711 (2)	0.58584 (18)	0.69772 (17)	0.0223 (4)	
C6	0.2500	0.6110 (3)	0.9756 (3)	0.0362 (9)	
C5	-0.0364 (3)	0.6000 (2)	0.8317 (3)	0.0359 (6)	
C4	0.0737 (4)	0.5643 (3)	0.6088 (2)	0.0432 (7)	
F1	0.2500	0.7500	0.4772 (4)	0.0693 (13)	
F51	0.1044 (5)	0.3620 (3)	0.8989 (3)	0.0368 (9)	0.5
F52	0.1056 (5)	0.3567 (4)	0.8404 (4)	0.0486 (11)	0.5
F6	0.2500	0.3040 (4)	0.7328 (3)	0.0379 (10)	0.5
F2	0.0465 (4)	0.7500	0.3419 (4)	0.1034 (16)	
F3	0.2500	0.5893 (3)	0.3432 (4)	0.1032 (16)	
F4	0.2500	0.7500	0.1961 (5)	0.139 (4)	
F7	0.2500	0.2931 (5)	1.0052 (4)	0.0549 (15)	0.5
F11	0.2500	0.2500	0.3803 (4)	0.0622 (13)	
F12	0.2500	0.3136 (8)	0.5660 (6)	0.102 (3)	0.5
H51	-0.099 (5)	0.636 (4)	0.781 (3)	0.060 (4)*	
H62	0.163 (4)	0.644 (3)	0.997 (3)	0.060 (4)*	
H53	-0.038 (5)	0.627 (4)	0.896 (3)	0.060 (4)*	
H52	-0.066 (5)	0.520 (4)	0.834 (3)	0.060 (4)*	
H41	0.122 (5)	0.577 (4)	0.547 (3)	0.060 (4)*	
H43	0.038 (5)	0.485 (4)	0.611 (3)	0.060 (4)*	
H42	-0.001 (5)	0.606 (4)	0.617 (3)	0.060 (4)*	
H61	0.2500	0.534 (5)	0.992 (4)	0.060 (4)*	
H11	0.2500	0.2500	0.435 (7)	0.060 (4)*	
H12	0.2500	0.2500	0.595 (8)	0.060 (4)*	

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sb2	0.02040 (14)	0.01374 (13)	0.02369 (16)	0.000	0.000	0.000
Sb1	0.02238 (17)	0.0410 (2)	0.0507 (3)	0.000	0.000	0.000

Fe3	0.0203 (3)	0.0131 (3)	0.0141 (3)	0.000	0.000	0.000
C3	0.0288 (15)	0.0125 (12)	0.0193 (14)	0.000	0.000	0.0023 (11)
C2	0.0190 (9)	0.0145 (8)	0.0291 (11)	-0.0017 (7)	0.0037 (8)	0.0014 (8)
C1	0.0239 (11)	0.0184 (9)	0.0246 (10)	-0.0022 (8)	-0.0050 (8)	-0.0038 (8)
C6	0.066 (3)	0.0215 (16)	0.0213 (17)	0.000	0.000	0.0050 (13)
C5	0.0222 (11)	0.0268 (12)	0.0587 (18)	-0.0010 (10)	0.0139 (12)	0.0074 (12)
C4	0.0468 (18)	0.0487 (18)	0.0342 (15)	-0.0111 (15)	-0.0183 (13)	-0.0076 (13)
F1	0.076 (3)	0.078 (3)	0.054 (3)	0.000	0.000	0.000
F51	0.0322 (17)	0.0267 (16)	0.052 (2)	0.0101 (14)	0.0113 (19)	-0.0026 (19)
F52	0.038 (2)	0.0225 (16)	0.086 (3)	0.0114 (15)	-0.011 (3)	-0.003 (2)
F6	0.045 (3)	0.048 (3)	0.021 (2)	0.000	0.000	0.0070 (19)
F2	0.0244 (15)	0.170 (5)	0.115 (3)	0.000	-0.0072 (18)	0.000
F3	0.117 (4)	0.046 (2)	0.147 (4)	0.000	0.000	-0.030 (2)
F4	0.107 (5)	0.269 (11)	0.041 (3)	0.000	0.000	0.000
F7	0.063 (3)	0.062 (4)	0.040 (3)	0.000	0.000	-0.028 (2)
F11	0.054 (3)	0.081 (3)	0.052 (3)	0.000	0.000	0.000
F12	0.188 (10)	0.070 (5)	0.047 (4)	0.000	0.000	0.023 (4)

Geometric parameters (Å, °) for (shelx)

Sb2—F52 ⁱ	1.837 (4)	Fe3—C1 ^{iv}	2.155 (2)
Sb2—F52 ⁱⁱ	1.837 (4)	Fe3—C1 ^v	2.155 (2)
Sb2—F52 ⁱⁱⁱ	1.837 (4)	Fe3—C1	2.155 (2)
Sb2—F52	1.837 (4)	C3—C2	1.438 (3)
Sb2—F7 ⁱⁱⁱ	1.867 (5)	C3—C2 ⁱⁱ	1.438 (3)
Sb2—F7	1.867 (5)	C3—C6	1.483 (5)
Sb2—F51	1.892 (4)	C2—C1	1.427 (3)
Sb2—F51 ⁱⁱ	1.892 (4)	C2—C5	1.496 (3)
Sb2—F51 ⁱ	1.892 (4)	C1—C1 ⁱⁱ	1.429 (4)
Sb2—F51 ⁱⁱⁱ	1.892 (4)	C1—C4	1.489 (3)
Sb2—F6	1.897 (4)	C6—H62	0.92 (4)
Sb2—F6 ⁱⁱⁱ	1.897 (4)	C6—H61	0.91 (6)
Sb1—F4	1.804 (6)	C5—H51	0.97 (4)
Sb1—F2 ^{iv}	1.848 (3)	C5—H53	0.90 (4)
Sb1—F2	1.848 (3)	C5—H52	0.97 (4)
Sb1—F3 ^{iv}	1.864 (4)	C4—H41	0.94 (4)
Sb1—F3	1.864 (4)	C4—H43	0.97 (4)
Sb1—F1	1.903 (5)	C4—H42	0.84 (4)
Fe3—C2	2.141 (2)	F51—F52	0.773 (5)
Fe3—C2 ^{iv}	2.141 (2)	F6—F6 ⁱⁱⁱ	1.248 (10)
Fe3—C2 ^v	2.141 (2)	F7—F7 ⁱⁱⁱ	0.998 (12)

Fe3—C2 ⁱⁱ	2.141 (2)	F11—H11	0.72 (9)
Fe3—C3 ^{iv}	2.154 (3)	F12—F12 ⁱⁱⁱ	1.472 (18)
Fe3—C3	2.154 (3)	F12—H12	0.83 (5)
Fe3—C1 ⁱⁱ	2.155 (2)		
F52 ⁱ —Sb2—F52 ⁱⁱ	156.6 (3)	C2—Fe3—C2 ^v	104.35 (12)
F52 ⁱ —Sb2—F52 ⁱⁱⁱ	90.9 (3)	C2 ^{iv} —Fe3—C2 ^v	65.71 (12)
F52 ⁱⁱ —Sb2—F52 ⁱⁱⁱ	84.4 (3)	C2—Fe3—C2 ⁱⁱ	65.71 (12)
F52 ⁱ —Sb2—F52	84.4 (3)	C2 ^{iv} —Fe3—C2 ⁱⁱ	104.35 (12)
F52 ⁱⁱ —Sb2—F52	90.9 (3)	C2 ^v —Fe3—C2 ⁱⁱ	146.77 (13)
F52 ⁱⁱⁱ —Sb2—F52	156.6 (3)	C2—Fe3—C3 ^{iv}	112.96 (9)
F52 ⁱ —Sb2—F7 ⁱⁱⁱ	90.9 (2)	C2 ^{iv} —Fe3—C3 ^{iv}	39.11 (7)
F52 ⁱⁱ —Sb2—F7 ⁱⁱⁱ	112.0 (2)	C2 ^v —Fe3—C3 ^{iv}	39.11 (7)
F52 ⁱⁱⁱ —Sb2—F7 ⁱⁱⁱ	90.9 (2)	C2 ⁱⁱ —Fe3—C3 ^{iv}	112.96 (9)
F52—Sb2—F7 ⁱⁱⁱ	112.0 (2)	C2—Fe3—C3	39.11 (7)
F52 ⁱ —Sb2—F7	112.0 (2)	C2 ^{iv} —Fe3—C3	112.96 (9)
F52 ⁱⁱ —Sb2—F7	90.9 (2)	C2 ^v —Fe3—C3	112.96 (9)
F52 ⁱⁱⁱ —Sb2—F7	112.0 (2)	C2 ⁱⁱ —Fe3—C3	39.11 (7)
F52—Sb2—F7	90.9 (2)	C3 ^{iv} —Fe3—C3	95.14 (17)
F7 ⁱⁱⁱ —Sb2—F7	31.0 (4)	C2—Fe3—C1 ⁱⁱ	65.19 (8)
F52 ⁱ —Sb2—F51	90.35 (15)	C2 ^{iv} —Fe3—C1 ⁱⁱ	127.77 (9)
F52 ⁱⁱ —Sb2—F51	94.54 (14)	C2 ^v —Fe3—C1 ⁱⁱ	166.48 (9)
F52 ⁱⁱⁱ —Sb2—F51	178.8 (3)	C2 ⁱⁱ —Fe3—C1 ⁱⁱ	38.78 (9)
F52—Sb2—F51	23.88 (16)	C3 ^{iv} —Fe3—C1 ⁱⁱ	151.38 (9)
F7 ⁱⁱⁱ —Sb2—F51	88.88 (19)	C3—Fe3—C1 ⁱⁱ	64.98 (10)
F7—Sb2—F51	67.31 (18)	C2—Fe3—C1 ^{iv}	166.48 (8)
F52 ⁱ —Sb2—F51 ⁱⁱ	178.8 (3)	C2 ^{iv} —Fe3—C1 ^{iv}	38.78 (9)
F52 ⁱⁱ —Sb2—F51 ⁱⁱ	23.88 (16)	C2 ^v —Fe3—C1 ^{iv}	65.19 (8)
F52 ⁱⁱⁱ —Sb2—F51 ⁱⁱ	90.35 (15)	C2 ⁱⁱ —Fe3—C1 ^{iv}	127.77 (9)
F52—Sb2—F51 ⁱⁱ	94.55 (15)	C3 ^{iv} —Fe3—C1 ^{iv}	64.98 (10)
F7 ⁱⁱⁱ —Sb2—F51 ⁱⁱ	88.88 (19)	C3—Fe3—C1 ^{iv}	151.38 (9)
F7—Sb2—F51 ⁱⁱ	67.31 (18)	C1 ⁱⁱ —Fe3—C1 ^{iv}	123.56 (12)
F51—Sb2—F51 ⁱⁱ	88.4 (3)	C2—Fe3—C1 ^v	127.77 (9)
F52 ⁱ —Sb2—F51 ⁱ	23.88 (16)	C2 ^{iv} —Fe3—C1 ^v	65.19 (8)
F52 ⁱⁱ —Sb2—F51 ⁱ	178.8 (3)	C2 ^v —Fe3—C1 ^v	38.78 (9)
F52 ⁱⁱⁱ —Sb2—F51 ⁱ	94.54 (15)	C2 ⁱⁱ —Fe3—C1 ^v	166.48 (9)
F52—Sb2—F51 ⁱ	90.35 (15)	C3 ^{iv} —Fe3—C1 ^v	64.98 (10)
F7 ⁱⁱⁱ —Sb2—F51 ⁱ	67.31 (18)	C3—Fe3—C1 ^v	151.38 (9)
F7—Sb2—F51 ⁱ	88.88 (19)	C1 ⁱⁱ —Fe3—C1 ^v	140.60 (13)
F51—Sb2—F51 ⁱ	86.5 (3)	C1 ^{iv} —Fe3—C1 ^v	38.74 (12)
F51 ⁱⁱ —Sb2—F51 ⁱ	155.7 (3)	C2—Fe3—C1	38.78 (9)

F52 ⁱ —Sb2—F51 ⁱⁱⁱ	94.54 (14)	C2 ^{iv} —Fe3—C1	166.48 (8)
F52 ⁱⁱ —Sb2—F51 ⁱⁱⁱ	90.35 (15)	C2 ^v —Fe3—C1	127.77 (9)
F52 ⁱⁱⁱ —Sb2—F51 ⁱⁱⁱ	23.88 (16)	C2 ⁱⁱ —Fe3—C1	65.19 (8)
F52—Sb2—F51 ⁱⁱⁱ	178.8 (3)	C3 ^{iv} —Fe3—C1	151.38 (9)
F7 ⁱⁱⁱ —Sb2—F51 ⁱⁱⁱ	67.31 (18)	C3—Fe3—C1	64.98 (10)
F7—Sb2—F51 ⁱⁱⁱ	88.88 (19)	C1 ⁱⁱ —Fe3—C1	38.74 (12)
F51—Sb2—F51 ⁱⁱⁱ	155.7 (3)	C1 ^{iv} —Fe3—C1	140.60 (13)
F51 ⁱⁱ —Sb2—F51 ⁱⁱⁱ	86.5 (3)	C1 ^v —Fe3—C1	123.56 (12)
F51 ⁱ —Sb2—F51 ⁱⁱⁱ	88.4 (3)	C2—C3—C2 ⁱⁱ	107.8 (3)
F52 ⁱ —Sb2—F6	91.7 (2)	C2—C3—C6	125.72 (14)
F52 ⁱⁱ —Sb2—F6	65.6 (2)	C2 ⁱⁱ —C3—C6	125.73 (14)
F52 ⁱⁱⁱ —Sb2—F6	91.7 (2)	C2—C3—Fe3	69.98 (14)
F52—Sb2—F6	65.6 (2)	C2 ⁱⁱ —C3—Fe3	69.98 (14)
F7 ⁱⁱⁱ —Sb2—F6	176.3 (2)	C6—C3—Fe3	133.1 (2)
F7—Sb2—F6	145.3 (2)	C1—C2—C3	107.81 (19)
F51—Sb2—F6	88.46 (17)	C1—C2—C5	124.3 (2)
F51 ⁱⁱ —Sb2—F6	88.46 (17)	C3—C2—C5	127.5 (2)
F51 ⁱ —Sb2—F6	115.09 (17)	C1—C2—Fe3	71.13 (12)
F51 ⁱⁱⁱ —Sb2—F6	115.09 (17)	C3—C2—Fe3	70.90 (14)
F52 ⁱ —Sb2—F6 ⁱⁱⁱ	65.6 (2)	C5—C2—Fe3	128.64 (17)
F52 ⁱⁱ —Sb2—F6 ⁱⁱⁱ	91.7 (2)	C2—C1—C1 ⁱⁱ	108.26 (13)
F52 ⁱⁱⁱ —Sb2—F6 ⁱⁱⁱ	65.6 (2)	C2—C1—C4	125.3 (2)
F52—Sb2—F6 ⁱⁱⁱ	91.7 (2)	C1 ⁱⁱ —C1—C4	126.38 (18)
F7 ⁱⁱⁱ —Sb2—F6 ⁱⁱⁱ	145.3 (2)	C2—C1—Fe3	70.09 (12)
F7—Sb2—F6 ⁱⁱⁱ	176.3 (2)	C1 ⁱⁱ —C1—Fe3	70.63 (6)
F51—Sb2—F6 ⁱⁱⁱ	115.09 (17)	C4—C1—Fe3	127.6 (2)
F51 ⁱⁱ —Sb2—F6 ⁱⁱⁱ	115.09 (17)	C3—C6—H62	108 (3)
F51 ⁱ —Sb2—F6 ⁱⁱⁱ	88.46 (17)	C3—C6—H61	105 (4)
F51 ⁱⁱⁱ —Sb2—F6 ⁱⁱⁱ	88.46 (17)	H62—C6—H61	109 (3)
F6—Sb2—F6 ⁱⁱⁱ	38.4 (3)	C2—C5—H51	110 (2)
F4—Sb1—F2 ^{iv}	93.69 (15)	C2—C5—H53	106 (3)
F4—Sb1—F2	93.69 (15)	H51—C5—H53	120 (4)
F2 ^{iv} —Sb1—F2	172.6 (3)	C2—C5—H52	108 (3)
F4—Sb1—F3 ^{iv}	94.19 (17)	H51—C5—H52	106 (3)
F2 ^{iv} —Sb1—F3 ^{iv}	89.731 (16)	H53—C5—H52	107 (3)
F2—Sb1—F3 ^{iv}	89.731 (16)	C1—C4—H41	112 (3)
F4—Sb1—F3	94.19 (17)	C1—C4—H43	109 (2)
F2 ^{iv} —Sb1—F3	89.731 (16)	H41—C4—H43	109 (3)
F2—Sb1—F3	89.731 (16)	C1—C4—H42	106 (3)
F3 ^{iv} —Sb1—F3	171.6 (3)	H41—C4—H42	113 (4)
F4—Sb1—F1	180.0	H43—C4—H42	106 (4)

F2 ^{iv} —Sb1—F1	86.31 (15)	F52—F51—Sb2	74.1 (5)
F2—Sb1—F1	86.31 (15)	F51—F52—Sb2	82.0 (5)
F3 ^{iv} —Sb1—F1	85.81 (17)	F6 ⁱⁱⁱ —F6—Sb2	70.79 (15)
F3—Sb1—F1	85.81 (17)	F7 ⁱⁱⁱ —F7—Sb2	74.50 (19)
C2—Fe3—C2 ^{iv}	146.77 (13)	F12 ⁱⁱⁱ —F12—H12	28 (7)

Symmetry codes: (i) $x, -y+1/2, z$; (ii) $-x+1/2, y, z$; (iii) $-x+1/2, -y+1/2, z$; (iv) $-x+1/2, -y+3/2, z$; (v) $x, -y+3/2, z$.

Cp*₂Fe²⁺ (Sb₂F₁₁)₂

C ₂₀ H ₃₀ Fe(Sb ₂ F ₁₁) ₂	$F(000) = 1156$
$M_r = 1231.28$	$D_x = 2.305 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/n$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 9.5383 (6) \text{ \AA}$	Cell parameters from 999 reflections
$b = 18.0703 (11) \text{ \AA}$	$\theta = 2.1\text{--}16.6^\circ$
$c = 10.7402 (6) \text{ \AA}$	$\mu = 3.53 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 106.567 (2)^\circ$	$T = 169 \text{ K}$
$V = 1774.33 (19) \text{ \AA}^3$	Rhomb, black
$Z = 2$	$0.40 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}$

Data collection

Bruker P4 diffractometer	3101 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: fine-focus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.065$
ω scans	$\theta_{\text{max}} = 28.7^\circ, \theta_{\text{min}} = 2.3^\circ$
Absorption correction: multi-scan SADABS2014/5 - Bruker AXS	$h = -12 \rightarrow 12$
$T_{\text{min}} = 0.596, T_{\text{max}} = 0.746$	$k = -21 \rightarrow 24$
14517 measured reflections	$l = -14 \rightarrow 14$
4254 independent reflections	

Refinement

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.038$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.063$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0176P)^2 + 0.9811P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$S = 1.03$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.002$
4254 reflections	$\Delta)_{\max} = 0.56 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
220 parameters	$\Delta)_{\min} = -0.59 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c^* = kF_c [1 + 0.001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$)
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction coefficient: 0.00373 (15)

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
F11	0.0383 (3)	0.12305 (17)	0.9614 (3)	0.0571 (9)
C2	0.2954 (4)	0.0539 (2)	0.4229 (3)	0.0210 (9)
C5	0.4261 (4)	0.0017 (2)	0.2923 (3)	0.0187 (8)
C4	0.3558 (4)	-0.0572 (2)	0.3405 (3)	0.0202 (9)
C1	0.3895 (4)	0.0705 (2)	0.3428 (3)	0.0190 (8)
C3	0.2746 (4)	-0.0245 (2)	0.4216 (3)	0.0198 (9)
C8	0.1775 (5)	-0.0658 (3)	0.4858 (4)	0.0333 (11)
H8A	0.1812	-0.0420	0.5687	0.050*
H8B	0.2113	-0.1171	0.5015	0.050*
H8C	0.0768	-0.0652	0.4292	0.050*
C7	0.2266 (5)	0.1089 (3)	0.4897 (4)	0.0356 (11)
H7A	0.1321	0.1242	0.4314	0.053*
H7B	0.2906	0.1522	0.5137	0.053*
H7C	0.2117	0.0867	0.5682	0.053*
Sb1	0.18338 (3)	0.15788 (2)	0.86993 (3)	0.02649 (9)
Sb2	-0.06912 (3)	0.12427 (2)	1.09912 (3)	0.02878 (9)
Fe3	0.5000	0.0000	0.5000	0.0314 (2)
F4	0.2006 (3)	0.24327 (14)	0.9691 (2)	0.0418 (7)
F3	0.3233 (3)	0.11223 (16)	1.0021 (3)	0.0539 (8)
F2	0.1488 (3)	0.06880 (14)	0.7803 (2)	0.0379 (6)
F7	-0.1656 (3)	0.20517 (16)	1.0088 (3)	0.0561 (8)
F6	0.0763 (3)	0.18711 (16)	1.1925 (3)	0.0542 (8)
F9	-0.1998 (3)	0.06176 (17)	0.9869 (3)	0.0498 (8)

F10	0.0478 (3)	0.04501 (16)	1.1706 (3)	0.0594 (9)
F8	-0.1695 (4)	0.12400 (19)	1.2229 (3)	0.0666 (10)
F5	0.3152 (3)	0.18850 (17)	0.7839 (3)	0.0552 (8)
F1	0.0222 (3)	0.19718 (18)	0.7485 (3)	0.0608 (9)
C6	0.4364 (5)	0.1454 (2)	0.3146 (4)	0.0290 (10)
H6A	0.3671	0.1647	0.2355	0.044*
H6B	0.5341	0.1425	0.3022	0.044*
H6C	0.4389	0.1785	0.3875	0.044*
C10	0.5174 (5)	-0.0065 (3)	0.2018 (4)	0.0299 (10)
H10A	0.5670	-0.0546	0.2160	0.045*
H10B	0.5905	0.0331	0.2178	0.045*
H10C	0.4550	-0.0035	0.1120	0.045*
C9	0.3610 (5)	-0.1372 (2)	0.3099 (4)	0.0322 (11)
H9A	0.2790	-0.1494	0.2340	0.048*
H9B	0.3539	-0.1667	0.3845	0.048*
H9C	0.4534	-0.1484	0.2910	0.048*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
F11	0.069 (2)	0.056 (2)	0.0661 (19)	-0.0187 (17)	0.0507 (17)	-0.0210 (16)
C2	0.018 (2)	0.028 (2)	0.0151 (18)	0.0024 (17)	0.0019 (16)	-0.0001 (16)
C5	0.0136 (19)	0.029 (2)	0.0120 (18)	0.0042 (17)	0.0009 (15)	0.0057 (15)
C4	0.019 (2)	0.023 (2)	0.0152 (18)	0.0004 (17)	0.0003 (16)	0.0052 (16)
C1	0.018 (2)	0.020 (2)	0.0162 (18)	-0.0001 (17)	0.0000 (15)	0.0027 (15)
C3	0.0130 (19)	0.029 (2)	0.0150 (18)	-0.0035 (17)	-0.0001 (15)	0.0024 (16)
C8	0.028 (2)	0.044 (3)	0.031 (2)	-0.011 (2)	0.0128 (19)	0.004 (2)
C7	0.040 (3)	0.042 (3)	0.027 (2)	0.007 (2)	0.013 (2)	-0.003 (2)
Sb1	0.02988 (17)	0.02574 (17)	0.02505 (15)	0.00629 (13)	0.00976 (12)	-0.00393 (12)
Sb2	0.03187 (17)	0.02933 (18)	0.02612 (15)	-0.00242 (14)	0.00983 (12)	0.00255 (13)
Fe3	0.0197 (4)	0.0482 (6)	0.0194 (4)	-0.0032 (4)	-0.0055 (4)	0.0063 (4)
F4	0.0503 (18)	0.0331 (17)	0.0433 (15)	0.0020 (13)	0.0153 (13)	-0.0167 (12)
F3	0.0575 (19)	0.050 (2)	0.0417 (16)	0.0191 (15)	-0.0061 (14)	0.0016 (14)
F2	0.0451 (16)	0.0324 (16)	0.0390 (14)	-0.0014 (13)	0.0165 (12)	-0.0107 (12)
F7	0.073 (2)	0.0423 (19)	0.0557 (17)	0.0231 (16)	0.0235 (16)	0.0144 (15)
F6	0.067 (2)	0.0469 (19)	0.0463 (16)	-0.0263 (16)	0.0128 (15)	-0.0099 (14)
F9	0.0403 (16)	0.055 (2)	0.0449 (16)	-0.0155 (14)	-0.0026 (13)	-0.0030 (14)
F10	0.0523 (19)	0.0385 (19)	0.070 (2)	0.0059 (15)	-0.0108 (16)	0.0123 (15)
F8	0.089 (3)	0.076 (2)	0.0523 (18)	-0.021 (2)	0.0485 (18)	-0.0002 (17)
F5	0.073 (2)	0.0479 (19)	0.0614 (18)	-0.0132 (16)	0.0464 (17)	-0.0084 (15)

F1	0.060 (2)	0.055 (2)	0.0511 (17)	0.0242 (17)	-0.0103 (15)	-0.0041 (15)
C6	0.034 (2)	0.023 (3)	0.029 (2)	-0.0071 (19)	0.0069 (19)	-0.0017 (17)
C10	0.030 (2)	0.036 (3)	0.029 (2)	0.003 (2)	0.016 (2)	0.0026 (19)
C9	0.042 (3)	0.023 (3)	0.033 (2)	-0.001 (2)	0.013 (2)	-0.0014 (18)

Geometric parameters (Å, °) for (shelx)

F11—Sb1	2.013 (3)	Sb1—F5	1.845 (3)
F11—Sb2	2.025 (3)	Sb1—F1	1.851 (3)
C2—C3	1.429 (6)	Sb1—F4	1.855 (2)
C2—C1	1.441 (5)	Sb1—F2	1.856 (2)
C2—C7	1.484 (6)	Sb2—F10	1.843 (3)
C2—Fe3	2.126 (4)	Sb2—F8	1.847 (3)
C5—C4	1.431 (5)	Sb2—F7	1.848 (3)
C5—C1	1.438 (5)	Sb2—F9	1.851 (3)
C5—C10	1.486 (5)	Sb2—F6	1.851 (3)
C5—Fe3	2.139 (3)	Fe3—C3 ⁱ	2.120 (4)
C4—C3	1.446 (5)	Fe3—C2 ⁱ	2.126 (4)
C4—C9	1.487 (6)	Fe3—C4 ⁱ	2.133 (4)
C4—Fe3	2.133 (4)	Fe3—C1 ⁱ	2.138 (4)
C1—C6	1.484 (5)	Fe3—C5 ⁱ	2.139 (3)
C1—Fe3	2.138 (4)	C6—H6A	0.9800
C3—C8	1.502 (5)	C6—H6B	0.9800
C3—Fe3	2.120 (4)	C6—H6C	0.9800
C8—H8A	0.9800	C10—H10A	0.9800
C8—H8B	0.9800	C10—H10B	0.9800
C8—H8C	0.9800	C10—H10C	0.9800
C7—H7A	0.9800	C9—H9A	0.9800
C7—H7B	0.9800	C9—H9B	0.9800
C7—H7C	0.9800	C9—H9C	0.9800
Sb1—F3	1.843 (3)		
Sb1—F11—Sb2	156.13 (16)	F10—Sb2—F11	85.62 (14)
C3—C2—C1	108.0 (3)	F8—Sb2—F11	178.90 (13)
C3—C2—C7	126.1 (4)	F7—Sb2—F11	84.59 (13)
C1—C2—C7	125.8 (4)	F9—Sb2—F11	84.55 (12)
C3—C2—Fe3	70.1 (2)	F6—Sb2—F11	86.87 (12)
C1—C2—Fe3	70.7 (2)	C3 ⁱ —Fe3—C3	180.0
C7—C2—Fe3	127.0 (3)	C3 ⁱ —Fe3—C2	140.66 (15)
C4—C5—C1	108.5 (3)	C3—Fe3—C2	39.35 (15)
C4—C5—C10	125.8 (4)	C3 ⁱ —Fe3—C2 ⁱ	39.35 (15)

C1—C5—C10	125.7 (4)	C3—Fe3—C2 ⁱ	140.65 (15)
C4—C5—Fe3	70.21 (19)	C2—Fe3—C2 ⁱ	180.0
C1—C5—Fe3	70.3 (2)	C3 ⁱ —Fe3—C4	140.24 (14)
C10—C5—Fe3	126.9 (3)	C3—Fe3—C4	39.76 (14)
C5—C4—C3	107.5 (3)	C2—Fe3—C4	66.37 (15)
C5—C4—C9	126.5 (4)	C2 ⁱ —Fe3—C4	113.63 (15)
C3—C4—C9	126.0 (4)	C3 ⁱ —Fe3—C4 ⁱ	39.76 (14)
C5—C4—Fe3	70.7 (2)	C3—Fe3—C4 ⁱ	140.24 (14)
C3—C4—Fe3	69.6 (2)	C2—Fe3—C4 ⁱ	113.63 (15)
C9—C4—Fe3	126.5 (3)	C2 ⁱ —Fe3—C4 ⁱ	66.37 (15)
C5—C1—C2	107.7 (3)	C4—Fe3—C4 ⁱ	180.0
C5—C1—C6	126.3 (4)	C3 ⁱ —Fe3—C1	113.91 (14)
C2—C1—C6	125.9 (4)	C3—Fe3—C1	66.09 (14)
C5—C1—Fe3	70.4 (2)	C2—Fe3—C1	39.51 (14)
C2—C1—Fe3	69.8 (2)	C2 ⁱ —Fe3—C1	140.49 (14)
C6—C1—Fe3	126.5 (3)	C4—Fe3—C1	66.07 (14)
C2—C3—C4	108.3 (3)	C4 ⁱ —Fe3—C1	113.93 (14)
C2—C3—C8	126.1 (4)	C3 ⁱ —Fe3—C1 ⁱ	66.09 (14)
C4—C3—C8	125.4 (4)	C3—Fe3—C1 ⁱ	113.91 (14)
C2—C3—Fe3	70.5 (2)	C2—Fe3—C1 ⁱ	140.49 (14)
C4—C3—Fe3	70.6 (2)	C2 ⁱ —Fe3—C1 ⁱ	39.51 (14)
C8—C3—Fe3	127.5 (3)	C4—Fe3—C1 ⁱ	113.93 (14)
C3—C8—H8A	109.5	C4 ⁱ —Fe3—C1 ⁱ	66.07 (14)
C3—C8—H8B	109.5	C1—Fe3—C1 ⁱ	180.00 (17)
H8A—C8—H8B	109.5	C3 ⁱ —Fe3—C5	113.99 (14)
C3—C8—H8C	109.5	C3—Fe3—C5	66.01 (14)
H8A—C8—H8C	109.5	C2—Fe3—C5	66.08 (14)
H8B—C8—H8C	109.5	C2 ⁱ —Fe3—C5	113.92 (14)
C2—C7—H7A	109.5	C4—Fe3—C5	39.14 (14)
C2—C7—H7B	109.5	C4 ⁱ —Fe3—C5	140.86 (14)
H7A—C7—H7B	109.5	C1—Fe3—C5	39.29 (14)
C2—C7—H7C	109.5	C1 ⁱ —Fe3—C5	140.71 (14)
H7A—C7—H7C	109.5	C3 ⁱ —Fe3—C5 ⁱ	66.01 (14)
H7B—C7—H7C	109.5	C3—Fe3—C5 ⁱ	113.99 (14)
F3—Sb1—F5	94.15 (14)	C2—Fe3—C5 ⁱ	113.92 (14)
F3—Sb1—F1	171.20 (15)	C2 ⁱ —Fe3—C5 ⁱ	66.08 (14)
F5—Sb1—F1	94.57 (15)	C4—Fe3—C5 ⁱ	140.86 (14)
F3—Sb1—F4	90.25 (12)	C4 ⁱ —Fe3—C5 ⁱ	39.15 (14)
F5—Sb1—F4	94.40 (12)	C1—Fe3—C5 ⁱ	140.71 (14)
F1—Sb1—F4	90.29 (12)	C1 ⁱ —Fe3—C5 ⁱ	39.29 (14)
F3—Sb1—F2	89.64 (12)	C5—Fe3—C5 ⁱ	180.0

F5—Sb1—F2	92.62 (12)	C1—C6—H6A	109.5
F1—Sb1—F2	88.75 (12)	C1—C6—H6B	109.5
F4—Sb1—F2	172.97 (12)	H6A—C6—H6B	109.5
F3—Sb1—F11	86.10 (14)	C1—C6—H6C	109.5
F5—Sb1—F11	178.99 (12)	H6A—C6—H6C	109.5
F1—Sb1—F11	85.16 (14)	H6B—C6—H6C	109.5
F4—Sb1—F11	86.58 (12)	C5—C10—H10A	109.5
F2—Sb1—F11	86.40 (11)	C5—C10—H10B	109.5
F10—Sb2—F8	94.27 (15)	H10A—C10—H10B	109.5
F10—Sb2—F7	170.09 (14)	C5—C10—H10C	109.5
F8—Sb2—F7	95.55 (14)	H10A—C10—H10C	109.5
F10—Sb2—F9	90.68 (13)	H10B—C10—H10C	109.5
F8—Sb2—F9	94.36 (14)	C4—C9—H9A	109.5
F7—Sb2—F9	89.94 (14)	C4—C9—H9B	109.5
F10—Sb2—F6	88.86 (14)	H9A—C9—H9B	109.5
F8—Sb2—F6	94.22 (14)	C4—C9—H9C	109.5
F7—Sb2—F6	89.05 (14)	H9A—C9—H9C	109.5
F9—Sb2—F6	171.42 (13)	H9B—C9—H9C	109.5

Symmetry code: (i) $-x+1, -y, -z+1$.

Cp*₂Fe²⁺ (AsF₆)₂ HF-Solvat

C ₂₀ H ₃₀ Fe(AsF ₆) ₂ *(HF) ₂	$D_x = 1.922 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 780.13$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Orthorhombic, $Pmmn$	Cell parameters from 999 reflections
$a = 9.0538 (4) \text{ \AA}$	$\theta = 2.1\text{--}17.5^\circ$
$b = 11.3292 (4) \text{ \AA}$	$\mu = 3.12 \text{ mm}^{-1}$
$c = 13.1403 (5) \text{ \AA}$	$T = 193 \text{ K}$
$V = 1347.83 (9) \text{ \AA}^3$	Needle, black
$Z = 2$	$0.2 \times 0.03 \times 0.03 \text{ mm}$
$F(000) = 772$	

Data collection

Bruker_CCD diffractometer	$R_{\text{int}} = 0.056$
Absorption correction: multi-scan SADABS2014/5 - Bruker AXS	$\theta_{\text{max}} = 30.0^\circ, \theta_{\text{min}} = 2.4^\circ$
$T_{\text{min}} = 0.508, T_{\text{max}} = 0.746$	$h = -12 \rightarrow 7$
6629 measured reflections	$k = -15 \rightarrow 15$

2180 independent reflections	$l = -18 \rightarrow 9$
1465 reflections with $I > 2\sigma(I)$	

Refinement

Refinement on F^2	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
Least-squares matrix: full	H-atom parameters constrained
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.067$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1128P)^2 + 3.8456P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.205$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.002$
$S = 1.01$	$\Delta_{\max} = 1.55 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
2180 reflections	$\Delta_{\min} = -1.23 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
113 parameters	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c^* = kFc[1 + 0.001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$)
0 restraints	Extinction coefficient: 0.0026 (13)

Special details

<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.
<i>Refinement.</i> hydrogen atoms of HF mols are not found

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
As2	0.2500	0.2500	0.37686 (8)	0.0321 (3)	
As1	0.7500	0.2500	0.17316 (12)	0.0533 (4)	
Fe1	0.7500	0.2500	0.74545 (9)	0.0219 (3)	
C2	0.8775 (5)	0.4002 (4)	0.6999 (4)	0.0261 (9)	
C1	0.7500	0.3913 (6)	0.6364 (5)	0.0282 (13)	
C3	0.8288 (5)	0.4158 (4)	0.8024 (4)	0.0281 (9)	
F6	0.1153 (5)	0.3522 (4)	0.3793 (6)	0.109 (2)	
F1	0.7500	0.2500	0.0414 (9)	0.121 (5)	
F5	0.2500	0.278 (4)	0.4981 (13)	0.40 (2)	
C6	0.9250 (8)	0.4349 (6)	0.8925 (5)	0.0536 (16)	
H6A	0.9457	0.5176	0.8996	0.080*	
H6B	1.0159	0.3925	0.8837	0.080*	
H6C	0.8756	0.4070	0.9525	0.080*	
F2	0.7500	0.2500	0.2968 (9)	0.218 (11)	

C5	1.0352 (6)	0.4044 (5)	0.6669 (5)	0.0487 (16)	
H5A	1.0694	0.4846	0.6684	0.073*	
H5B	1.0435	0.3740	0.5990	0.073*	
H5C	1.0940	0.3575	0.7122	0.073*	
C4	0.7500	0.3940 (7)	0.5237 (5)	0.045 (2)	
H4A	0.8201	0.3377	0.4983	0.068*	0.5
H4B	0.7767	0.4716	0.5007	0.068*	0.5
H4C	0.6532	0.3746	0.4990	0.068*	0.5
F3	0.7500	0.3973 (8)	0.1634 (10)	0.147 (4)	
F4	0.9323 (9)	0.2500	0.1651 (10)	0.162 (5)	
F7	0.2500	0.3068 (9)	0.2537 (7)	0.172 (6)	
F10	0.2500	0.2500	0.8980 (11)	0.104 (4)	
F11	0.2500	0.3037 (16)	0.0787 (15)	0.119 (6)*	0.5

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
As2	0.0385 (6)	0.0215 (5)	0.0364 (6)	0.000	0.000	0.000
As1	0.0390 (7)	0.0606 (9)	0.0603 (9)	0.000	0.000	0.000
Fe1	0.0289 (7)	0.0170 (6)	0.0198 (6)	0.000	0.000	0.000
C2	0.028 (2)	0.0189 (18)	0.032 (2)	-0.0030 (16)	0.0060 (19)	0.0014 (16)
C1	0.041 (4)	0.023 (3)	0.021 (3)	0.000	0.000	0.003 (2)
C3	0.033 (2)	0.0199 (19)	0.032 (2)	-0.0032 (17)	-0.005 (2)	-0.0042 (17)
F6	0.050 (2)	0.038 (2)	0.240 (7)	0.0123 (19)	0.000 (4)	0.019 (3)
F1	0.175 (14)	0.115 (10)	0.072 (7)	0.000	0.000	0.000
F5	0.190 (11)	0.83 (6)	0.181 (12)	0.000	0.000	-0.31 (3)
C6	0.060 (4)	0.051 (3)	0.049 (3)	-0.011 (3)	-0.024 (3)	-0.009 (3)
F2	0.206 (19)	0.41 (3)	0.039 (6)	0.000	0.000	0.000
C5	0.033 (3)	0.032 (3)	0.081 (4)	-0.002 (2)	0.023 (3)	0.005 (3)
C4	0.090 (7)	0.029 (3)	0.017 (3)	0.000	0.000	0.004 (3)
F3	0.136 (9)	0.077 (6)	0.226 (13)	0.000	0.000	-0.055 (7)
F4	0.041 (4)	0.213 (12)	0.233 (13)	0.000	-0.023 (6)	0.000
F7	0.294 (16)	0.123 (9)	0.100 (7)	0.000	0.000	0.011 (6)
F10	0.072 (7)	0.127 (10)	0.113 (9)	0.000	0.000	0.000

Geometric parameters (\AA , $^\circ$) for (shelx)

As2—F5 ⁱ	1.625 (12)	Fe1—C2	2.142 (4)
As2—F5	1.625 (12)	Fe1—C3 ^v	2.144 (4)
As2—F6 ⁱⁱ	1.682 (4)	Fe1—C3 ^{iv}	2.144 (4)
As2—F6 ⁱⁱⁱ	1.682 (4)	Fe1—C3 ⁱⁱⁱ	2.144 (4)
As2—F6 ⁱ	1.682 (4)	Fe1—C3	2.144 (4)

As2—F6	1.682 (4)	Fe1—C1 ^{iv}	2.148 (6)
As2—F7	1.742 (10)	Fe1—C1	2.148 (6)
As2—F7 ⁱ	1.742 (10)	C2—C1	1.428 (6)
As1—F2	1.624 (12)	C2—C3	1.428 (6)
As1—F4 ^{iv}	1.654 (8)	C2—C5	1.492 (7)
As1—F4	1.654 (8)	C1—C2 ^v	1.428 (6)
As1—F3	1.674 (10)	C1—C4	1.482 (8)
As1—F3 ^{iv}	1.674 (10)	C3—C3 ^v	1.427 (9)
As1—F1	1.731 (11)	C3—C6	1.486 (7)
Fe1—C2 ^{iv}	2.142 (4)	F5—F5 ⁱ	0.64 (10)
Fe1—C2 ⁱⁱⁱ	2.142 (4)	F7—F7 ⁱ	1.29 (2)
Fe1—C2 ^v	2.142 (4)	F11—F11 ⁱ	1.22 (4)
F5 ⁱ —As2—F5	23 (4)	C2 ⁱⁱⁱ —Fe1—C3 ^{iv}	65.21 (17)
F5 ⁱ —As2—F6 ⁱⁱ	96.6 (12)	C2 ^v —Fe1—C3 ^{iv}	127.90 (17)
F5—As2—F6 ⁱⁱ	81.2 (12)	C2—Fe1—C3 ^{iv}	166.66 (18)
F5 ⁱ —As2—F6 ⁱⁱⁱ	81.2 (12)	C3 ^v —Fe1—C3 ^{iv}	122.3 (3)
F5—As2—F6 ⁱⁱⁱ	96.6 (12)	C2 ^{iv} —Fe1—C3 ⁱⁱⁱ	65.21 (17)
F6 ⁱⁱ —As2—F6 ⁱⁱⁱ	177.8 (5)	C2 ⁱⁱⁱ —Fe1—C3 ⁱⁱⁱ	38.93 (17)
F5 ⁱ —As2—F6 ⁱ	81.2 (12)	C2 ^v —Fe1—C3 ⁱⁱⁱ	166.66 (18)
F5—As2—F6 ⁱ	96.6 (12)	C2—Fe1—C3 ⁱⁱⁱ	127.90 (17)
F6 ⁱⁱ —As2—F6 ⁱ	87.0 (3)	C3 ^v —Fe1—C3 ⁱⁱⁱ	139.2 (3)
F6 ⁱⁱⁱ —As2—F6 ⁱ	93.0 (3)	C3 ^{iv} —Fe1—C3 ⁱⁱⁱ	38.9 (3)
F5 ⁱ —As2—F6	96.6 (12)	C2 ^{iv} —Fe1—C3	166.66 (18)
F5—As2—F6	81.2 (12)	C2 ⁱⁱⁱ —Fe1—C3	127.90 (17)
F6 ⁱⁱ —As2—F6	93.0 (3)	C2 ^v —Fe1—C3	65.21 (17)
F6 ⁱⁱⁱ —As2—F6	87.0 (3)	C2—Fe1—C3	38.93 (17)
F6 ⁱ —As2—F6	177.8 (5)	C3 ^v —Fe1—C3	38.9 (3)
F5 ⁱ —As2—F7	169.6 (18)	C3 ^{iv} —Fe1—C3	139.2 (3)
F5—As2—F7	147.1 (18)	C3 ⁱⁱⁱ —Fe1—C3	122.3 (3)
F6 ⁱⁱ —As2—F7	76.3 (3)	C2 ^{iv} —Fe1—C1 ^{iv}	38.87 (15)
F6 ⁱⁱⁱ —As2—F7	105.8 (4)	C2 ⁱⁱⁱ —Fe1—C1 ^{iv}	38.87 (15)
F6 ⁱ —As2—F7	105.8 (4)	C2 ^v —Fe1—C1 ^{iv}	113.93 (19)
F6—As2—F7	76.3 (3)	C2—Fe1—C1 ^{iv}	113.93 (19)
F5 ⁱ —As2—F7 ⁱ	147.1 (18)	C3 ^v —Fe1—C1 ^{iv}	152.31 (18)
F5—As2—F7 ⁱ	169.6 (18)	C3 ^{iv} —Fe1—C1 ^{iv}	65.2 (2)
F6 ⁱⁱ —As2—F7 ⁱ	105.8 (4)	C3 ⁱⁱⁱ —Fe1—C1 ^{iv}	65.2 (2)
F6 ⁱⁱⁱ —As2—F7 ⁱ	76.3 (3)	C3—Fe1—C1 ^{iv}	152.31 (19)
F6 ⁱ —As2—F7 ⁱ	76.3 (3)	C2 ^{iv} —Fe1—C1	113.93 (19)
F6—As2—F7 ⁱ	105.8 (4)	C2 ⁱⁱⁱ —Fe1—C1	113.93 (19)
F7—As2—F7 ⁱ	43.3 (7)	C2 ^v —Fe1—C1	38.87 (15)

F2—As1—F4 ^{iv}	93.7 (5)	C2—Fe1—C1	38.87 (15)
F2—As1—F4	93.7 (5)	C3 ^v —Fe1—C1	65.2 (2)
F4 ^{iv} —As1—F4	172.6 (9)	C3 ^{iv} —Fe1—C1	152.31 (18)
F2—As1—F3	94.4 (5)	C3 ⁱⁱⁱ —Fe1—C1	152.31 (18)
F4 ^{iv} —As1—F3	89.72 (5)	C3—Fe1—C1	65.2 (2)
F4—As1—F3	89.72 (5)	C1 ^{iv} —Fe1—C1	96.3 (3)
F2—As1—F3 ^{iv}	94.4 (5)	C1—C2—C3	108.0 (4)
F4 ^{iv} —As1—F3 ^{iv}	89.72 (5)	C1—C2—C5	127.3 (5)
F4—As1—F3 ^{iv}	89.72 (5)	C3—C2—C5	124.4 (5)
F3—As1—F3 ^{iv}	171.2 (9)	C1—C2—Fe1	70.8 (3)
F2—As1—F1	180.0	C3—C2—Fe1	70.6 (2)
F4 ^{iv} —As1—F1	86.3 (5)	C5—C2—Fe1	128.5 (3)
F4—As1—F1	86.3 (5)	C2 ^v —C1—C2	107.9 (5)
F3—As1—F1	85.6 (5)	C2 ^v —C1—C4	125.6 (3)
F3 ^{iv} —As1—F1	85.6 (5)	C2—C1—C4	125.6 (3)
C2 ^{iv} —Fe1—C2 ⁱⁱⁱ	65.2 (2)	C2 ^v —C1—Fe1	70.3 (3)
C2 ^{iv} —Fe1—C2 ^v	105.2 (2)	C2—C1—Fe1	70.3 (3)
C2 ⁱⁱⁱ —Fe1—C2 ^v	147.5 (3)	C4—C1—Fe1	133.0 (5)
C2 ^{iv} —Fe1—C2	147.5 (3)	C3 ^v —C3—C2	108.0 (3)
C2 ⁱⁱⁱ —Fe1—C2	105.2 (2)	C3 ^v —C3—C6	125.9 (3)
C2 ^v —Fe1—C2	65.2 (2)	C2—C3—C6	126.1 (5)
C2 ^{iv} —Fe1—C3 ^v	127.90 (17)	C3 ^v —C3—Fe1	70.56 (13)
C2 ⁱⁱⁱ —Fe1—C3 ^v	166.66 (18)	C2—C3—Fe1	70.5 (2)
C2 ^v —Fe1—C3 ^v	38.93 (17)	C6—C3—Fe1	126.9 (4)
C2—Fe1—C3 ^v	65.22 (17)	F5 ⁱ —F5—As2	78.7 (18)
C2 ^{iv} —Fe1—C3 ^{iv}	38.93 (17)	F7 ⁱ —F7—As2	68.3 (4)

Symmetry codes: (i) $-x+1/2, -y+1/2, z$; (ii) $-x+1/2, y, z$; (iii) $x, -y+1/2, z$; (iv) $-x+3/2, -y+1/2, z$; (v) $-x+3/2, y, z$.

Cp*₂Fe²⁺(As₂F₁₁)₂ SO₂-Solvat

C ₂₀ H ₃₀ Fe(As ₂ F ₁₁) ₂ *SO ₂	$F(000) = 2152$
$M_r = 1108.03$	$D_x = 2.079 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/n$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 10.279 (3) \text{ \AA}$	Cell parameters from 999 reflections
$b = 17.190 (4) \text{ \AA}$	$\theta = 2.1\text{--}26.1^\circ$
$c = 20.388 (6) \text{ \AA}$	$\mu = 4.33 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 100.685 (7)^\circ$	$T = 148 \text{ K}$

$V = 3540.0 (16) \text{ \AA}^3$	Needle, brown
$Z = 4$	$0.4 \times 0.06 \times 0.03 \text{ mm}$

Data collection

Bruker P4 diffractometer	6971 independent reflections
Radiation source: fine-focus sealed tube	5473 reflections with $I > 2\sigma(I)$
ω scans	$\theta_{\max} = 26.1^\circ$, $\theta_{\min} = 1.6^\circ$
Absorption correction: multi-scan Bruker 2000 Software Reference Manual	$h = -12 \rightarrow 12$
$T_{\min} = 0.663$, $T_{\max} = 1.000$	$k = -21 \rightarrow 21$
6971 measured reflections	$l = -7 \rightarrow 25$

Refinement

Refinement on F^2	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.041$	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$wR(F^2) = 0.094$	H-atom parameters constrained
$S = 1.07$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0265P)^2 + 12.1182P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
6971 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
462 parameters	$\Delta)_{\max} = 0.84 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	$\Delta)_{\min} = -0.70 \text{ e \AA}^{-3}$

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Refinement. Refined as a 2-component twin.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
As1	0.77541 (5)	0.35309 (3)	0.07615 (2)	0.02575 (12)
As2	0.37662 (5)	0.47903 (3)	0.22349 (3)	0.03330 (14)

As3	0.79824 (6)	0.13590 (3)	0.09093 (3)	0.03449 (14)
As4	0.15190 (5)	0.49857 (3)	0.34262 (3)	0.03391 (14)
Fe5	0.80626 (7)	0.72108 (4)	0.10146 (3)	0.02534 (16)
F17	0.2655 (3)	0.51853 (18)	0.27802 (18)	0.0503 (9)
F13	0.1017 (3)	0.59114 (17)	0.32479 (18)	0.0504 (9)
F15	0.2161 (3)	0.40793 (17)	0.35024 (18)	0.0491 (8)
F2	0.9395 (3)	0.3689 (2)	0.07853 (16)	0.0504 (9)
F5	0.6152 (3)	0.32756 (18)	0.07308 (15)	0.0398 (7)
C11	0.7288 (5)	0.8758 (3)	0.1797 (2)	0.0283 (10)
H11A	0.6943	0.9032	0.1392	0.042*
H11B	0.8206	0.8886	0.1940	0.042*
H11C	0.6803	0.8905	0.2137	0.042*
F10	0.6358 (3)	0.1549 (2)	0.08442 (18)	0.0537 (9)
C2	0.7964 (4)	0.7311 (3)	0.2042 (2)	0.0207 (9)
C8	0.8283 (5)	0.6715 (3)	0.0073 (2)	0.0252 (10)
F4	0.7550 (3)	0.3420 (2)	-0.00739 (14)	0.0508 (9)
C4	0.6329 (4)	0.6705 (3)	0.1277 (2)	0.0210 (9)
C16	0.9314 (6)	0.8786 (3)	0.0502 (3)	0.0390 (13)
H16A	0.9746	0.8971	0.0154	0.058*
H16B	0.9851	0.8903	0.0928	0.058*
H16C	0.8469	0.9037	0.0468	0.058*
C7	0.8067 (5)	0.7535 (3)	-0.0003 (2)	0.0258 (10)
F8	0.9625 (3)	0.1375 (2)	0.09615 (18)	0.0577 (10)
C3	0.7441 (4)	0.6572 (3)	0.1800 (2)	0.0226 (9)
C18	0.7482 (5)	0.6099 (3)	-0.0328 (3)	0.0375 (13)
H18A	0.7863	0.5978	-0.0712	0.056*
H18B	0.6591	0.6281	-0.0471	0.056*
H18C	0.7475	0.5640	-0.0060	0.056*
F3	0.8013 (4)	0.3538 (3)	0.15998 (15)	0.0692 (12)
C5	0.6155 (4)	0.7529 (3)	0.1201 (2)	0.0215 (9)
F7	0.8208 (4)	0.1570 (2)	0.17283 (16)	0.0630 (11)
F9	0.7783 (4)	0.1361 (3)	0.00755 (17)	0.0777 (13)
F6	0.8194 (4)	0.25005 (19)	0.0817 (2)	0.0715 (12)
F12	0.0524 (4)	0.4842 (2)	0.3981 (2)	0.0663 (11)
F14	0.0397 (3)	0.4678 (2)	0.2764 (2)	0.0601 (10)
C9	0.9454 (4)	0.6596 (3)	0.0561 (2)	0.0235 (10)
C6	0.9121 (5)	0.7928 (3)	0.0437 (2)	0.0259 (10)
C1	0.7152 (4)	0.7903 (3)	0.1677 (2)	0.0208 (9)
F22	0.4777 (5)	0.4446 (2)	0.1741 (2)	0.0736 (12)
F16	0.2797 (3)	0.5313 (2)	0.39861 (18)	0.0587 (10)
F1	0.7393 (4)	0.44869 (19)	0.0695 (2)	0.0716 (12)

C12	0.9119 (5)	0.7448 (3)	0.2591 (2)	0.0282 (10)
H12A	0.8822	0.7469	0.3011	0.042*
H12B	0.9536	0.7931	0.2517	0.042*
H12C	0.9743	0.7031	0.2600	0.042*
C20	1.1218 (5)	0.7479 (3)	0.1278 (3)	0.0358 (12)
H20A	1.1407	0.7032	0.1561	0.054*
H20B	1.1108	0.7927	0.1544	0.054*
H20C	1.1938	0.7568	0.1047	0.054*
C13	0.7950 (5)	0.5792 (3)	0.2059 (2)	0.0293 (11)
H13A	0.8876	0.5831	0.2246	0.044*
H13B	0.7823	0.5423	0.1699	0.044*
H13C	0.7476	0.5623	0.2397	0.044*
C15	0.5055 (5)	0.7927 (3)	0.0745 (2)	0.0297 (11)
H15A	0.4334	0.8016	0.0975	0.045*
H15B	0.4759	0.7606	0.0361	0.045*
H15C	0.5364	0.8416	0.0605	0.045*
F18	0.2901 (4)	0.5313 (3)	0.1616 (2)	0.0797 (14)
S1	0.09509 (15)	0.25899 (11)	0.21629 (7)	0.0511 (4)
F19	0.4735 (4)	0.5549 (3)	0.2475 (2)	0.0793 (13)
F20	0.4506 (4)	0.4279 (3)	0.2902 (2)	0.0925 (17)
O1	0.0585 (5)	0.2527 (3)	0.2787 (2)	0.0634 (13)
F11	0.7855 (5)	0.0405 (2)	0.1003 (3)	0.1010 (17)
C10	0.9982 (5)	0.7343 (3)	0.0784 (2)	0.0244 (10)
O2	0.2180 (4)	0.2289 (3)	0.2084 (2)	0.0668 (14)
F21	0.2683 (5)	0.4056 (3)	0.2049 (2)	0.0934 (16)
C14	0.5443 (5)	0.6102 (3)	0.0909 (2)	0.0302 (11)
H14A	0.4651	0.6065	0.1094	0.045*
H14B	0.5889	0.5609	0.0951	0.045*
H14C	0.5217	0.6243	0.0447	0.045*
C17	0.7001 (6)	0.7924 (3)	-0.0490 (3)	0.0408 (13)
H17A	0.7284	0.7982	-0.0911	0.061*
H17B	0.6822	0.8428	-0.0324	0.061*
H17C	0.6211	0.7614	-0.0550	0.061*
C19	1.0054 (5)	0.5826 (3)	0.0779 (3)	0.0346 (12)
H19A	0.9388	0.5429	0.0691	0.052*
H19B	1.0410	0.5841	0.1249	0.052*
H19C	1.0750	0.5713	0.0538	0.052*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
--	----------	----------	----------	----------	----------	----------

As1	0.0277 (3)	0.0238 (2)	0.0251 (2)	-0.0029 (2)	0.00306 (19)	-0.00008 (19)
As2	0.0364 (3)	0.0336 (3)	0.0280 (3)	0.0001 (2)	0.0012 (2)	0.0044 (2)
As3	0.0420 (3)	0.0267 (3)	0.0348 (3)	0.0103 (2)	0.0070 (2)	0.0026 (2)
As4	0.0257 (3)	0.0224 (3)	0.0529 (3)	0.0014 (2)	0.0054 (2)	0.0007 (2)
Fe5	0.0234 (3)	0.0338 (4)	0.0210 (3)	0.0023 (3)	0.0097 (3)	0.0020 (3)
F17	0.055 (2)	0.0321 (18)	0.071 (2)	0.0039 (15)	0.0290 (18)	0.0065 (16)
F13	0.0455 (19)	0.0272 (17)	0.078 (2)	0.0107 (14)	0.0108 (18)	0.0022 (16)
F15	0.053 (2)	0.0276 (16)	0.069 (2)	0.0122 (15)	0.0177 (17)	0.0132 (15)
F2	0.0288 (16)	0.069 (2)	0.051 (2)	-0.0113 (16)	0.0005 (14)	0.0027 (17)
F5	0.0282 (16)	0.0453 (18)	0.0472 (18)	-0.0005 (14)	0.0104 (14)	0.0030 (15)
C11	0.032 (3)	0.022 (2)	0.031 (3)	0.004 (2)	0.007 (2)	-0.002 (2)
F10	0.0385 (18)	0.054 (2)	0.070 (2)	-0.0031 (16)	0.0137 (17)	0.0064 (18)
C2	0.022 (2)	0.023 (2)	0.018 (2)	0.0018 (18)	0.0060 (17)	0.0019 (17)
C8	0.025 (2)	0.030 (3)	0.020 (2)	-0.003 (2)	0.0053 (19)	-0.0069 (19)
F4	0.0420 (19)	0.086 (3)	0.0242 (15)	-0.0045 (18)	0.0050 (13)	-0.0024 (16)
C4	0.019 (2)	0.026 (2)	0.019 (2)	0.0001 (18)	0.0054 (17)	0.0034 (18)
C16	0.056 (4)	0.023 (3)	0.043 (3)	-0.003 (2)	0.023 (3)	-0.002 (2)
C7	0.029 (3)	0.030 (3)	0.021 (2)	0.003 (2)	0.0110 (19)	0.0034 (19)
F8	0.0404 (19)	0.075 (3)	0.058 (2)	0.0247 (18)	0.0090 (16)	-0.0021 (19)
C3	0.022 (2)	0.027 (2)	0.020 (2)	0.0001 (19)	0.0044 (18)	0.0048 (18)
C18	0.039 (3)	0.042 (3)	0.030 (3)	-0.013 (2)	0.003 (2)	-0.014 (2)
F3	0.061 (2)	0.123 (4)	0.0238 (16)	-0.022 (2)	0.0075 (16)	-0.0102 (19)
C5	0.017 (2)	0.025 (2)	0.023 (2)	0.0035 (18)	0.0060 (18)	-0.0007 (18)
F7	0.072 (3)	0.090 (3)	0.0281 (17)	0.024 (2)	0.0135 (17)	0.0124 (18)
F9	0.070 (3)	0.126 (4)	0.0331 (19)	0.023 (3)	0.0009 (18)	-0.020 (2)
F6	0.057 (2)	0.0295 (18)	0.128 (4)	0.0086 (17)	0.018 (2)	0.022 (2)
F12	0.066 (2)	0.052 (2)	0.092 (3)	0.0021 (19)	0.044 (2)	0.008 (2)
F14	0.0374 (19)	0.049 (2)	0.084 (3)	-0.0079 (16)	-0.0144 (18)	-0.0083 (19)
C9	0.020 (2)	0.024 (2)	0.028 (2)	-0.0012 (18)	0.0089 (19)	-0.0051 (19)
C6	0.032 (3)	0.026 (2)	0.023 (2)	0.000 (2)	0.014 (2)	0.0003 (19)
C1	0.019 (2)	0.022 (2)	0.024 (2)	0.0005 (18)	0.0097 (18)	0.0021 (18)
F22	0.099 (3)	0.069 (3)	0.067 (3)	0.010 (2)	0.051 (2)	0.006 (2)
F16	0.049 (2)	0.060 (2)	0.060 (2)	-0.0043 (18)	-0.0086 (17)	-0.0129 (18)
F1	0.074 (3)	0.0258 (18)	0.120 (4)	0.0014 (18)	0.031 (3)	-0.001 (2)
C12	0.027 (3)	0.032 (3)	0.022 (2)	0.000 (2)	-0.0032 (19)	0.000 (2)
C20	0.022 (3)	0.042 (3)	0.042 (3)	-0.008 (2)	0.003 (2)	-0.007 (2)
C13	0.036 (3)	0.021 (2)	0.028 (2)	0.001 (2)	-0.002 (2)	0.0059 (19)
C15	0.025 (2)	0.034 (3)	0.029 (2)	0.009 (2)	0.000 (2)	0.004 (2)
F18	0.052 (2)	0.122 (4)	0.062 (2)	0.015 (2)	0.0004 (19)	0.052 (3)
S1	0.0357 (8)	0.0830 (12)	0.0337 (7)	-0.0029 (8)	0.0039 (6)	-0.0024 (8)

F19	0.068 (3)	0.096 (3)	0.077 (3)	-0.045 (2)	0.022 (2)	-0.035 (2)
F20	0.083 (3)	0.134 (4)	0.067 (3)	0.069 (3)	0.034 (2)	0.058 (3)
O1	0.061 (3)	0.085 (3)	0.049 (3)	-0.015 (3)	0.025 (2)	-0.018 (2)
F11	0.107 (4)	0.028 (2)	0.166 (5)	0.009 (2)	0.020 (4)	0.008 (3)
C10	0.026 (2)	0.025 (2)	0.025 (2)	-0.0027 (19)	0.0117 (19)	-0.0051 (19)
O2	0.051 (3)	0.092 (4)	0.063 (3)	-0.003 (3)	0.024 (2)	-0.023 (3)
F21	0.129 (4)	0.083 (3)	0.080 (3)	-0.063 (3)	0.052 (3)	-0.038 (2)
C14	0.030 (3)	0.027 (3)	0.030 (3)	-0.006 (2)	-0.003 (2)	0.002 (2)
C17	0.044 (3)	0.052 (4)	0.026 (3)	0.011 (3)	0.005 (2)	0.010 (2)
C19	0.030 (3)	0.027 (3)	0.048 (3)	0.003 (2)	0.011 (2)	0.001 (2)

Geometric parameters (Å, °) for (shelx)

As1—F3	1.680 (3)	C8—C18	1.489 (6)
As1—F1	1.685 (3)	C4—C3	1.429 (6)
As1—F4	1.688 (3)	C4—C5	1.432 (6)
As1—F5	1.694 (3)	C4—C14	1.488 (6)
As1—F2	1.700 (3)	C16—C6	1.490 (7)
As1—F6	1.826 (3)	C16—H16A	0.9600
As2—F19	1.659 (4)	C16—H16B	0.9600
As2—F18	1.666 (3)	C16—H16C	0.9600
As2—F20	1.679 (4)	C7—C6	1.441 (7)
As2—F21	1.679 (4)	C7—C17	1.494 (7)
As2—F22	1.683 (4)	C3—C13	1.500 (6)
As2—F17	1.863 (3)	C18—H18A	0.9600
As3—F11	1.659 (4)	C18—H18B	0.9600
As3—F8	1.672 (3)	C18—H18C	0.9600
As3—F9	1.674 (4)	C5—C1	1.427 (6)
As3—F10	1.682 (3)	C5—C15	1.491 (6)
As3—F7	1.682 (3)	C9—C10	1.435 (6)
As3—F6	1.987 (3)	C9—C19	1.492 (7)
As4—F16	1.670 (3)	C6—C10	1.438 (7)
As4—F12	1.678 (4)	C12—H12A	0.9600
As4—F15	1.688 (3)	C12—H12B	0.9600
As4—F14	1.689 (3)	C12—H12C	0.9600
As4—F13	1.691 (3)	C20—C10	1.485 (7)
As4—F17	1.946 (3)	C20—H20A	0.9600
Fe5—C9	2.123 (4)	C20—H20B	0.9600
Fe5—C10	2.123 (5)	C20—H20C	0.9600
Fe5—C2	2.124 (4)	C13—H13A	0.9600
Fe5—C3	2.134 (4)	C13—H13B	0.9600

Fe5—C5	2.136 (4)	C13—H13C	0.9600
Fe5—C6	2.137 (5)	C15—H15A	0.9600
Fe5—C4	2.138 (4)	C15—H15B	0.9600
Fe5—C1	2.141 (4)	C15—H15C	0.9600
Fe5—C7	2.149 (4)	S1—O1	1.396 (4)
Fe5—C8	2.150 (4)	S1—O2	1.401 (5)
C11—C1	1.491 (6)	C14—H14A	0.9600
C11—H11A	0.9600	C14—H14B	0.9600
C11—H11B	0.9600	C14—H14C	0.9600
C11—H11C	0.9600	C17—H17A	0.9600
C2—C3	1.432 (6)	C17—H17B	0.9600
C2—C1	1.434 (6)	C17—H17C	0.9600
C2—C12	1.492 (6)	C19—H19A	0.9600
C8—C9	1.427 (6)	C19—H19B	0.9600
C8—C7	1.430 (7)	C19—H19C	0.9600
F3—As1—F1	93.7 (2)	C1—C2—C12	125.8 (4)
F3—As1—F4	173.7 (2)	C3—C2—Fe5	70.7 (2)
F1—As1—F4	92.6 (2)	C1—C2—Fe5	71.0 (2)
F3—As1—F5	90.50 (16)	C12—C2—Fe5	125.2 (3)
F1—As1—F5	92.95 (18)	C9—C8—C7	108.1 (4)
F4—As1—F5	89.74 (15)	C9—C8—C18	126.1 (4)
F3—As1—F2	90.04 (17)	C7—C8—C18	125.6 (4)
F1—As1—F2	92.82 (19)	C9—C8—Fe5	69.5 (2)
F4—As1—F2	89.08 (16)	C7—C8—Fe5	70.5 (2)
F5—As1—F2	174.16 (17)	C18—C8—Fe5	129.3 (3)
F3—As1—F6	87.3 (2)	C3—C4—C5	107.8 (4)
F1—As1—F6	177.9 (2)	C3—C4—C14	126.5 (4)
F4—As1—F6	86.4 (2)	C5—C4—C14	125.6 (4)
F5—As1—F6	88.79 (16)	C3—C4—Fe5	70.3 (2)
F2—As1—F6	85.43 (17)	C5—C4—Fe5	70.4 (2)
F19—As2—F18	90.4 (2)	C14—C4—Fe5	128.2 (3)
F19—As2—F20	90.9 (3)	C6—C16—H16A	109.5
F18—As2—F20	173.9 (2)	C6—C16—H16B	109.5
F19—As2—F21	173.9 (2)	H16A—C16—H16B	109.5
F18—As2—F21	89.8 (3)	C6—C16—H16C	109.5
F20—As2—F21	88.4 (3)	H16A—C16—H16C	109.5
F19—As2—F22	92.8 (2)	H16B—C16—H16C	109.5
F18—As2—F22	92.2 (2)	C8—C7—C6	108.1 (4)
F20—As2—F22	93.7 (2)	C8—C7—C17	126.4 (5)
F21—As2—F22	93.3 (2)	C6—C7—C17	125.3 (5)

F19—As2—F17	86.47 (18)	C8—C7—Fe5	70.6 (2)
F18—As2—F17	87.43 (19)	C6—C7—Fe5	69.9 (2)
F20—As2—F17	86.73 (17)	C17—C7—Fe5	128.7 (3)
F21—As2—F17	87.41 (19)	C4—C3—C2	108.2 (4)
F22—As2—F17	179.19 (18)	C4—C3—C13	125.8 (4)
F11—As3—F8	96.3 (2)	C2—C3—C13	126.0 (4)
F11—As3—F9	97.0 (3)	C4—C3—Fe5	70.6 (2)
F8—As3—F9	89.82 (19)	C2—C3—Fe5	70.0 (2)
F11—As3—F10	95.8 (2)	C13—C3—Fe5	126.2 (3)
F8—As3—F10	167.88 (18)	C8—C18—H18A	109.5
F9—As3—F10	89.23 (19)	C8—C18—H18B	109.5
F11—As3—F7	95.6 (3)	H18A—C18—H18B	109.5
F8—As3—F7	88.95 (18)	C8—C18—H18C	109.5
F9—As3—F7	167.4 (2)	H18A—C18—H18C	109.5
F10—As3—F7	89.34 (18)	H18B—C18—H18C	109.5
F11—As3—F6	178.1 (2)	C1—C5—C4	108.2 (4)
F8—As3—F6	82.14 (17)	C1—C5—C15	125.7 (4)
F9—As3—F6	84.1 (2)	C4—C5—C15	125.9 (4)
F10—As3—F6	85.74 (16)	C1—C5—Fe5	70.7 (2)
F7—As3—F6	83.3 (2)	C4—C5—Fe5	70.5 (2)
F16—As4—F12	95.1 (2)	C15—C5—Fe5	128.4 (3)
F16—As4—F15	90.17 (18)	As1—F6—As3	159.0 (2)
F12—As4—F15	94.51 (17)	C8—C9—C10	108.3 (4)
F16—As4—F14	170.2 (2)	C8—C9—C19	125.7 (4)
F12—As4—F14	94.7 (2)	C10—C9—C19	125.9 (4)
F15—As4—F14	88.99 (17)	C8—C9—Fe5	71.5 (3)
F16—As4—F13	90.01 (18)	C10—C9—Fe5	70.3 (2)
F12—As4—F13	94.82 (18)	C19—C9—Fe5	125.9 (3)
F15—As4—F13	170.61 (17)	C10—C6—C7	107.5 (4)
F14—As4—F13	89.23 (17)	C10—C6—C16	126.1 (5)
F16—As4—F17	84.76 (18)	C7—C6—C16	126.4 (5)
F12—As4—F17	178.26 (16)	C10—C6—Fe5	69.8 (3)
F15—As4—F17	87.22 (15)	C7—C6—Fe5	70.8 (3)
F14—As4—F17	85.45 (18)	C16—C6—Fe5	126.5 (3)
F13—As4—F17	83.45 (15)	C5—C1—C2	108.0 (4)
C9—Fe5—C10	39.51 (17)	C5—C1—C11	126.1 (4)
C9—Fe5—C2	129.03 (17)	C2—C1—C11	125.8 (4)
C10—Fe5—C2	115.20 (17)	C5—C1—Fe5	70.3 (2)
C9—Fe5—C3	112.96 (18)	C2—C1—Fe5	69.7 (2)
C10—Fe5—C3	129.82 (18)	C11—C1—Fe5	127.8 (3)
C2—Fe5—C3	39.29 (17)	C2—C12—H12A	109.5

C9—Fe5—C5	156.85 (17)	C2—C12—H12B	109.5
C10—Fe5—C5	158.92 (18)	H12A—C12—H12B	109.5
C2—Fe5—C5	65.79 (17)	C2—C12—H12C	109.5
C3—Fe5—C5	65.54 (17)	H12A—C12—H12C	109.5
C9—Fe5—C6	66.08 (17)	H12B—C12—H12C	109.5
C10—Fe5—C6	39.44 (18)	C10—C20—H20A	109.5
C2—Fe5—C6	128.26 (18)	C10—C20—H20B	109.5
C3—Fe5—C6	164.58 (18)	H20A—C20—H20B	109.5
C5—Fe5—C6	121.87 (18)	C10—C20—H20C	109.5
C9—Fe5—C4	124.52 (17)	H20A—C20—H20C	109.5
C10—Fe5—C4	161.92 (17)	H20B—C20—H20C	109.5
C2—Fe5—C4	65.89 (16)	C3—C13—H13A	109.5
C3—Fe5—C4	39.09 (16)	C3—C13—H13B	109.5
C5—Fe5—C4	39.15 (17)	H13A—C13—H13B	109.5
C6—Fe5—C4	154.90 (18)	C3—C13—H13C	109.5
C9—Fe5—C1	163.73 (17)	H13A—C13—H13C	109.5
C10—Fe5—C1	127.79 (17)	H13B—C13—H13C	109.5
C2—Fe5—C1	39.28 (16)	C5—C15—H15A	109.5
C3—Fe5—C1	65.56 (17)	C5—C15—H15B	109.5
C5—Fe5—C1	38.96 (16)	H15A—C15—H15B	109.5
C6—Fe5—C1	110.70 (17)	C5—C15—H15C	109.5
C4—Fe5—C1	65.54 (17)	H15A—C15—H15C	109.5
C9—Fe5—C7	65.56 (18)	H15B—C15—H15C	109.5
C10—Fe5—C7	65.84 (18)	O1—S1—O2	118.5 (3)
C2—Fe5—C7	160.14 (18)	C9—C10—C6	107.9 (4)
C3—Fe5—C7	155.77 (18)	C9—C10—C20	125.6 (4)
C5—Fe5—C7	105.77 (17)	C6—C10—C20	126.5 (4)
C6—Fe5—C7	39.28 (18)	C9—C10—Fe5	70.2 (2)
C4—Fe5—C7	119.87 (17)	C6—C10—Fe5	70.8 (3)
C1—Fe5—C7	122.97 (17)	C20—C10—Fe5	125.5 (3)
C9—Fe5—C8	39.01 (17)	C4—C14—H14A	109.5
C10—Fe5—C8	65.74 (17)	C4—C14—H14B	109.5
C2—Fe5—C8	160.99 (18)	H14A—C14—H14B	109.5
C3—Fe5—C8	124.17 (18)	C4—C14—H14C	109.5
C5—Fe5—C8	120.83 (17)	H14A—C14—H14C	109.5
C6—Fe5—C8	65.66 (18)	H14B—C14—H14C	109.5
C4—Fe5—C8	107.05 (17)	C7—C17—H17A	109.5
C1—Fe5—C8	156.05 (18)	C7—C17—H17B	109.5
C7—Fe5—C8	38.85 (18)	H17A—C17—H17B	109.5
As2—F17—As4	148.29 (18)	C7—C17—H17C	109.5
C1—C11—H11A	109.5	H17A—C17—H17C	109.5

C1—C11—H11B	109.5	H17B—C17—H17C	109.5
H11A—C11—H11B	109.5	C9—C19—H19A	109.5
C1—C11—H11C	109.5	C9—C19—H19B	109.5
H11A—C11—H11C	109.5	H19A—C19—H19B	109.5
H11B—C11—H11C	109.5	C9—C19—H19C	109.5
C3—C2—C1	107.8 (4)	H19A—C19—H19C	109.5
C3—C2—C12	126.5 (4)	H19B—C19—H19C	109.5

$\text{Cp}^*_2\text{Fe}^{2+}(\text{ReF}_6)_2$ HF-Solvat

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{F}_{14}\text{FeRe}_2$	$D_x = 2.335 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 964.69$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Orthorhombic, $Pmmn$	Cell parameters from 999 reflections
$a = 9.032 (15) \text{ \AA}$	$\theta = 2.4\text{--}19.9^\circ$
$b = 11.50 (2) \text{ \AA}$	$\mu = 9.50 \text{ mm}^{-1}$
$c = 13.10 (2) \text{ \AA}$	$T = 149 \text{ K}$
$V = 1361 (4) \text{ \AA}^3$	Needle, darkgreen
$Z = 2$	$0.1 \times 0.04 \times 0.01 \text{ mm}$
$F(000) = 904$	

Data collection

CCD area detector diffractometer	1372 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.080$
phi and ω scans	$\theta_{\text{max}} = 28.0^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.4^\circ$
Absorption correction: multi-scan <i>SADABS2014/5</i> - Bruker AXS	$h = -11 \rightarrow 11$
$T_{\text{min}} = 0.579$, $T_{\text{max}} = 1.000$	$k = -15 \rightarrow 15$
18061 measured reflections	$l = -14 \rightarrow 17$
1820 independent reflections	

Refinement

Refinement on F^2	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: mixed
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.049$	Only H-atom displacement parameters refined
$wR(F^2) = 0.115$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0402P)^2 + 16.1265P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.10$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
1820 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 3.10 \text{ e \AA}^{-3}$

132 parameters	$\Delta_{\min} = -2.87 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
----------------	--

Special details

<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.
<i>Refinement.</i> hydrogen atoms in HF are not found

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Fe3	0.2500	0.2500	0.25223 (17)	0.0214 (5)	
C1	0.1715 (9)	0.0858 (6)	0.1967 (6)	0.0302 (18)	
C2	0.1220 (9)	0.1034 (6)	0.2998 (7)	0.0295 (18)	
C3	0.2500	0.1122 (8)	0.3634 (9)	0.028 (2)	
C6	0.0728 (13)	0.0622 (9)	0.1080 (7)	0.053 (3)	
H6A	0.1265	0.0749	0.0458	0.093 (16)*	
H6B	-0.0109	0.1136	0.1105	0.093 (16)*	
H6C	0.0393	-0.0169	0.1107	0.093 (16)*	
C7	-0.0366 (10)	0.0999 (8)	0.3318 (8)	0.046 (3)	
H7A	-0.0694	0.0205	0.3349	0.093 (16)*	
H7B	-0.0956	0.1417	0.2831	0.093 (16)*	
H7C	-0.0468	0.1351	0.3978	0.093 (16)*	
C8	0.2500	0.1098 (11)	0.4768 (11)	0.049 (4)	
H8A	0.153 (13)	0.143 (11)	0.508 (10)	0.093 (16)*	
H8B	0.2500	0.017 (17)	0.492 (14)	0.093 (16)*	
Re1	0.2500	0.7500	0.36440 (6)	0.0276 (2)	
F11	0.1034 (19)	0.6356 (13)	0.3972 (13)	0.056 (4)	0.5
F12	0.108 (2)	0.6462 (12)	0.3349 (15)	0.067 (5)	0.5
F2	0.2500	0.6901 (14)	0.2275 (13)	0.056 (4)	0.5
F3	0.2500	0.7040 (15)	0.5005 (15)	0.069 (5)	0.5
Re2	0.7500	0.7500	0.16592 (8)	0.0532 (3)	
F4	0.5511 (14)	0.766 (4)	0.1556 (14)	0.131 (11)	0.5
F5	0.7500	0.7500	0.0201 (14)	0.088 (5)	
F6	0.7500	0.7500	0.3003 (16)	0.199 (14)	
F7	0.7500	0.5870 (10)	0.1541 (11)	0.117 (5)	
F8	0.7500	0.2500	0.1177 (11)	0.071 (4)	
F9	0.7500	0.304 (2)	-0.0664 (15)	0.097 (8)	0.5

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Fe3	0.0225 (11)	0.0143 (8)	0.0274 (12)	0.000	0.000	0.000
C1	0.033 (5)	0.018 (3)	0.039 (5)	0.002 (3)	-0.009 (4)	-0.004 (3)
C2	0.026 (4)	0.015 (3)	0.047 (5)	-0.001 (3)	0.005 (4)	0.002 (3)
C3	0.048 (7)	0.012 (4)	0.024 (5)	0.000	0.000	0.001 (4)
C6	0.060 (7)	0.050 (6)	0.048 (6)	-0.004 (5)	-0.018 (5)	-0.004 (5)
C7	0.026 (5)	0.031 (4)	0.080 (7)	-0.005 (4)	0.016 (5)	0.012 (4)
C8	0.090 (13)	0.021 (5)	0.036 (8)	0.000	0.000	0.003 (5)
Re1	0.0289 (4)	0.0194 (3)	0.0346 (4)	0.000	0.000	0.000
F11	0.041 (7)	0.031 (6)	0.096 (12)	-0.011 (5)	0.028 (9)	0.011 (8)
F12	0.045 (8)	0.022 (5)	0.134 (16)	-0.016 (5)	0.011 (12)	0.021 (9)
F2	0.066 (11)	0.055 (9)	0.047 (9)	0.000	0.000	0.007 (8)
F3	0.076 (13)	0.058 (10)	0.073 (12)	0.000	0.000	-0.001 (9)
Re2	0.0302 (5)	0.0519 (5)	0.0775 (7)	0.000	0.000	0.000
F4	0.035 (7)	0.17 (3)	0.184 (16)	0.041 (15)	0.024 (8)	0.10 (2)
F5	0.093 (12)	0.069 (9)	0.103 (13)	0.000	0.000	0.000
F6	0.18 (3)	0.34 (4)	0.069 (14)	0.000	0.000	0.000
F7	0.122 (11)	0.068 (7)	0.162 (13)	0.000	0.000	0.045 (8)
F8	0.066 (10)	0.072 (9)	0.076 (10)	0.000	0.000	0.000
F9	0.13 (2)	0.105 (18)	0.056 (12)	0.000	0.000	-0.029 (11)

Geometric parameters (Å, °) for (shelx)

Fe3—C2	2.137 (8)	Re1—F12 ^{iv}	1.793 (16)
Fe3—C2 ⁱ	2.137 (8)	Re1—F12 ^v	1.793 (16)
Fe3—C2 ⁱⁱ	2.137 (8)	Re1—F12 ⁱⁱⁱ	1.793 (16)
Fe3—C2 ⁱⁱⁱ	2.137 (8)	Re1—F12	1.793 (16)
Fe3—C1	2.145 (8)	Re1—F3	1.86 (2)
Fe3—C1 ⁱⁱⁱ	2.145 (8)	Re1—F3 ^{iv}	1.86 (2)
Fe3—C1 ⁱ	2.145 (8)	Re1—F11 ^{iv}	1.915 (14)
Fe3—C1 ⁱⁱ	2.145 (8)	Re1—F11 ⁱⁱⁱ	1.915 (14)
Fe3—C3	2.153 (11)	Re1—F11 ^v	1.915 (14)
Fe3—C3 ⁱ	2.153 (11)	Re1—F11	1.915 (14)
C1—C1 ⁱⁱⁱ	1.418 (17)	Re1—F2 ^{iv}	1.921 (17)
C1—C2	1.437 (12)	Re1—F2	1.921 (17)
C1—C6	1.489 (12)	F11—F12	0.826 (19)
C2—C3	1.428 (11)	F2—F2 ^{iv}	1.38 (3)
C2—C7	1.493 (12)	F3—F3 ^{iv}	1.06 (3)
C3—C2 ⁱⁱⁱ	1.428 (11)	Re2—F6	1.76 (2)
C3—C8	1.485 (19)	Re2—F4	1.810 (12)

C6—H6A	0.9600	Re2—F4 ^v	1.810 (12)
C6—H6B	0.9600	Re2—F4 ^{vi}	1.810 (12)
C6—H6C	0.9600	Re2—F4 ^{vii}	1.810 (12)
C7—H7A	0.9600	Re2—F7	1.880 (13)
C7—H7B	0.9600	Re2—F7 ^{vii}	1.880 (13)
C7—H7C	0.9600	Re2—F5	1.911 (18)
C8—H8A	1.04 (12)	F4—F4 ^v	0.36 (9)
C8—H8B	1.09 (19)	F9—F9 ^{viii}	1.23 (5)
C2—Fe3—C2 ⁱ	146.1 (5)	F12 ^v —Re1—F3 ^{iv}	91.0 (7)
C2—Fe3—C2 ⁱⁱ	104.2 (4)	F12 ⁱⁱⁱ —Re1—F3 ^{iv}	113.3 (7)
C2 ⁱ —Fe3—C2 ⁱⁱ	65.5 (4)	F12—Re1—F3 ^{iv}	113.3 (7)
C2—Fe3—C2 ⁱⁱⁱ	65.5 (4)	F3—Re1—F3 ^{iv}	33.0 (11)
C2 ⁱ —Fe3—C2 ⁱⁱⁱ	104.2 (4)	F12 ^{iv} —Re1—F11 ^{iv}	25.5 (7)
C2 ⁱⁱ —Fe3—C2 ⁱⁱⁱ	146.1 (5)	F12 ^v —Re1—F11 ^{iv}	94.9 (5)
C2—Fe3—C1	39.2 (3)	F12 ⁱⁱⁱ —Re1—F11 ^{iv}	90.6 (5)
C2 ⁱ —Fe3—C1	166.6 (3)	F12—Re1—F11 ^{iv}	178.1 (10)
C2 ⁱⁱ —Fe3—C1	127.9 (3)	F3—Re1—F11 ^{iv}	88.9 (6)
C2 ⁱⁱⁱ —Fe3—C1	65.4 (3)	F3 ^{iv} —Re1—F11 ^{iv}	65.8 (6)
C2—Fe3—C1 ⁱⁱⁱ	65.4 (3)	F12 ^{iv} —Re1—F11 ⁱⁱⁱ	90.6 (5)
C2 ⁱ —Fe3—C1 ⁱⁱⁱ	127.9 (3)	F12 ^v —Re1—F11 ⁱⁱⁱ	178.1 (10)
C2 ⁱⁱ —Fe3—C1 ⁱⁱⁱ	166.6 (3)	F12 ⁱⁱⁱ —Re1—F11 ⁱⁱⁱ	25.5 (7)
C2 ⁱⁱⁱ —Fe3—C1 ⁱⁱⁱ	39.2 (3)	F12—Re1—F11 ⁱⁱⁱ	94.9 (5)
C1—Fe3—C1 ⁱⁱⁱ	38.6 (4)	F3—Re1—F11 ⁱⁱⁱ	65.8 (6)
C2—Fe3—C1 ⁱ	166.6 (3)	F3 ^{iv} —Re1—F11 ⁱⁱⁱ	88.9 (6)
C2 ⁱ —Fe3—C1 ⁱ	39.2 (3)	F11 ^{iv} —Re1—F11 ⁱⁱⁱ	86.7 (10)
C2 ⁱⁱ —Fe3—C1 ⁱ	65.4 (3)	F12 ^{iv} —Re1—F11 ^v	94.9 (5)
C2 ⁱⁱⁱ —Fe3—C1 ⁱ	127.9 (3)	F12 ^v —Re1—F11 ^v	25.5 (7)
C1—Fe3—C1 ⁱ	140.3 (5)	F12 ⁱⁱⁱ —Re1—F11 ^v	178.1 (10)
C1 ⁱⁱⁱ —Fe3—C1 ⁱ	123.4 (4)	F12—Re1—F11 ^v	90.6 (5)
C2—Fe3—C1 ⁱⁱ	127.9 (3)	F3—Re1—F11 ^v	88.9 (6)
C2 ⁱ —Fe3—C1 ⁱⁱ	65.4 (3)	F3 ^{iv} —Re1—F11 ^v	65.8 (6)
C2 ⁱⁱ —Fe3—C1 ⁱⁱ	39.2 (3)	F11 ^{iv} —Re1—F11 ^v	87.5 (11)
C2 ⁱⁱⁱ —Fe3—C1 ⁱⁱ	166.6 (3)	F11 ⁱⁱⁱ —Re1—F11 ^v	154.1 (11)
C1—Fe3—C1 ⁱⁱ	123.4 (4)	F12 ^{iv} —Re1—F11	178.1 (10)
C1 ⁱⁱⁱ —Fe3—C1 ⁱⁱ	140.3 (5)	F12 ^v —Re1—F11	90.6 (5)
C1 ⁱ —Fe3—C1 ⁱⁱ	38.6 (4)	F12 ⁱⁱⁱ —Re1—F11	94.9 (5)
C2—Fe3—C3	38.9 (3)	F12—Re1—F11	25.5 (7)
C2 ⁱ —Fe3—C3	112.6 (4)	F3—Re1—F11	65.8 (6)
C2 ⁱⁱ —Fe3—C3	112.6 (4)	F3 ^{iv} —Re1—F11	88.9 (6)
C2 ⁱⁱⁱ —Fe3—C3	38.9 (3)	F11 ^{iv} —Re1—F11	154.1 (11)

C1—Fe3—C3	65.2 (4)	F11 ⁱⁱⁱ —Re1—F11	87.5 (11)
C1 ⁱⁱⁱ —Fe3—C3	65.2 (4)	F11 ^v —Re1—F11	86.7 (10)
C1 ⁱ —Fe3—C3	151.4 (3)	F12 ^{iv} —Re1—F2 ^{iv}	63.9 (7)
C1 ⁱⁱ —Fe3—C3	151.4 (3)	F12 ^v —Re1—F2 ^{iv}	63.9 (7)
C2—Fe3—C3 ⁱ	112.6 (4)	F12 ⁱⁱⁱ —Re1—F2 ^{iv}	92.1 (7)
C2 ⁱ —Fe3—C3 ⁱ	38.9 (3)	F12—Re1—F2 ^{iv}	92.1 (7)
C2 ⁱⁱ —Fe3—C3 ⁱ	38.9 (3)	F3—Re1—F2 ^{iv}	175.5 (7)
C2 ⁱⁱⁱ —Fe3—C3 ⁱ	112.6 (4)	F3 ^{iv} —Re1—F2 ^{iv}	142.5 (7)
C1—Fe3—C3 ⁱ	151.4 (3)	F11 ^{iv} —Re1—F2 ^{iv}	87.9 (6)
C1 ⁱⁱⁱ —Fe3—C3 ⁱ	151.4 (3)	F11 ⁱⁱⁱ —Re1—F2 ^{iv}	117.1 (6)
C1 ⁱ —Fe3—C3 ⁱ	65.2 (4)	F11 ^v —Re1—F2 ^{iv}	87.9 (6)
C1 ⁱⁱ —Fe3—C3 ⁱ	65.2 (4)	F11—Re1—F2 ^{iv}	117.1 (6)
C3—Fe3—C3 ⁱ	94.8 (6)	F12 ^{iv} —Re1—F2	92.1 (7)
C1 ⁱⁱⁱ —C1—C2	108.1 (5)	F12 ^v —Re1—F2	92.1 (7)
C1 ⁱⁱⁱ —C1—C6	126.8 (6)	F12 ⁱⁱⁱ —Re1—F2	63.9 (7)
C2—C1—C6	125.0 (8)	F12—Re1—F2	63.9 (7)
C1 ⁱⁱⁱ —C1—Fe3	70.7 (2)	F3—Re1—F2	142.5 (7)
C2—C1—Fe3	70.1 (4)	F3 ^{iv} —Re1—F2	175.5 (7)
C6—C1—Fe3	128.5 (6)	F11 ^{iv} —Re1—F2	117.1 (6)
C3—C2—C1	107.9 (7)	F11 ⁱⁱⁱ —Re1—F2	87.9 (6)
C3—C2—C7	127.9 (8)	F11 ^v —Re1—F2	117.1 (6)
C1—C2—C7	123.9 (8)	F11—Re1—F2	87.9 (6)
C3—C2—Fe3	71.1 (5)	F2 ^{iv} —Re1—F2	42.0 (10)
C1—C2—Fe3	70.7 (4)	F12—F11—Re1	69.0 (18)
C7—C2—Fe3	128.5 (5)	F11—F12—Re1	86 (2)
C2 ⁱⁱⁱ —C3—C2	108.0 (10)	F2 ^{iv} —F2—Re1	69.0 (5)
C2 ⁱⁱⁱ —C3—C8	125.6 (5)	F3 ^{iv} —F3—Re1	73.5 (5)
C2—C3—C8	125.6 (5)	F6—Re2—F4	94.3 (6)
C2 ⁱⁱⁱ —C3—Fe3	70.0 (5)	F6—Re2—F4 ^v	94.3 (6)
C2—C3—Fe3	70.0 (5)	F4—Re2—F4 ^v	11 (3)
C8—C3—Fe3	133.6 (8)	F6—Re2—F4 ^{vi}	94.3 (6)
C1—C6—H6A	109.5	F4—Re2—F4 ^{vi}	166 (2)
C1—C6—H6B	109.5	F4 ^v —Re2—F4 ^{vi}	171.4 (11)
H6A—C6—H6B	109.5	F6—Re2—F4 ^{vii}	94.3 (6)
C1—C6—H6C	109.5	F4—Re2—F4 ^{vii}	171.4 (11)
H6A—C6—H6C	109.5	F4 ^v —Re2—F4 ^{vii}	166 (2)
H6B—C6—H6C	109.5	F4 ^{vi} —Re2—F4 ^{vii}	11 (3)
C2—C7—H7A	109.5	F6—Re2—F7	94.7 (4)
C2—C7—H7B	109.5	F4—Re2—F7	95.3 (15)
H7A—C7—H7B	109.5	F4 ^v —Re2—F7	84.0 (14)
C2—C7—H7C	109.5	F4 ^{vi} —Re2—F7	95.3 (15)

H7A—C7—H7C	109.5	F4 ^{vii} —Re2—F7	84.0 (14)
H7B—C7—H7C	109.5	F6—Re2—F7 ^{vii}	94.7 (4)
C3—C8—H8A	113 (7)	F4—Re2—F7 ^{vii}	84.0 (14)
C3—C8—H8B	101 (10)	F4 ^v —Re2—F7 ^{vii}	95.3 (15)
H8A—C8—H8B	107 (8)	F4 ^{vi} —Re2—F7 ^{vii}	84.0 (14)
F12 ^{iv} —Re1—F12 ^v	91.2 (12)	F4 ^{vii} —Re2—F7 ^{vii}	95.3 (15)
F12 ^{iv} —Re1—F12 ⁱⁱⁱ	83.5 (11)	F7—Re2—F7 ^{vii}	170.6 (9)
F12 ^v —Re1—F12 ⁱⁱⁱ	155.1 (12)	F6—Re2—F5	180.0
F12 ^{iv} —Re1—F12	155.1 (12)	F4—Re2—F5	85.7 (6)
F12 ^v —Re1—F12	83.5 (11)	F4 ^v —Re2—F5	85.7 (6)
F12 ⁱⁱⁱ —Re1—F12	91.2 (12)	F4 ^{vi} —Re2—F5	85.7 (6)
F12 ^{iv} —Re1—F3	113.3 (7)	F4 ^{vii} —Re2—F5	85.7 (6)
F12 ^v —Re1—F3	113.3 (7)	F7—Re2—F5	85.3 (4)
F12 ⁱⁱⁱ —Re1—F3	91.0 (7)	F7 ^{vii} —Re2—F5	85.3 (4)
F12—Re1—F3	91.0 (7)	F4 ^v —F4—Re2	84.3 (14)
F12 ^{iv} —Re1—F3 ^{iv}	91.0 (7)		
C1 ⁱⁱⁱ —C1—C2—C3	-1.0 (6)	F3 ^{iv} —Re1—F12—F11	-17 (2)
C6—C1—C2—C3	174.5 (8)	F11 ⁱⁱⁱ —Re1—F12— F11	74 (2)
Fe3—C1—C2—C3	-61.8 (6)	F11 ^v —Re1—F12— F11	-81 (2)
C1 ⁱⁱⁱ —C1—C2—C7	-175.3 (6)	F2 ^{iv} —Re1—F12—F11	-169 (2)
C6—C1—C2—C7	0.2 (12)	F2—Re1—F12—F11	159 (2)
Fe3—C1—C2—C7	123.9 (7)	F12 ^{iv} —Re1—F3—F3 ^{iv}	51.1 (6)
C1 ⁱⁱⁱ —C1—C2—Fe3	60.8 (2)	F12 ^v —Re1—F3—F3 ^{iv}	-51.1 (6)
C6—C1—C2—Fe3	-123.7 (8)	F12 ⁱⁱⁱ —Re1—F3—F3 ^{iv}	134.4 (6)
C1—C2—C3—C2 ⁱⁱⁱ	1.6 (10)	F12—Re1—F3—F3 ^{iv}	-134.4 (6)
C7—C2—C3—C2 ⁱⁱⁱ	175.6 (5)	F11 ^{iv} —Re1—F3—F3 ^{iv}	43.8 (5)
Fe3—C2—C3—C2 ⁱⁱⁱ	-59.8 (6)	F11 ⁱⁱⁱ —Re1—F3—F3 ^{iv}	130.7 (6)
C1—C2—C3—C8	-168.6 (9)	F11 ^v —Re1—F3—F3 ^{iv}	-43.8 (5)
C7—C2—C3—C8	5.4 (14)	F11—Re1—F3—F3 ^{iv}	-130.7 (6)
Fe3—C2—C3—C8	130.0 (10)	F2—Re1—F3—F3 ^{iv}	180.000 (9)
C1—C2—C3—Fe3	61.5 (5)	F6—Re2—F4—F4 ^v	-90.43 (10)
C7—C2—C3—Fe3	-124.5 (8)	F4 ^{vi} —Re2—F4—F4 ^v	143 (9)
F12 ^{iv} —Re1—F12— F11	176 (2)	F7—Re2—F4—F4 ^v	4.7 (4)
F12 ^v —Re1—F12— F11	-105 (2)	F7 ^{vii} —Re2—F4—F4 ^v	175.3 (4)
F12 ⁱⁱⁱ —Re1—F12— F11	99 (2)	F5—Re2—F4—F4 ^v	89.57 (10)
F3—Re1—F12—F11	8 (2)		

Symmetry codes: (i) $-x+1/2, -y+1/2, z$; (ii) $x, -y+1/2, z$; (iii) $-x+1/2, y, z$; (iv) $-x+1/2, -y+3/2, z$; (v) $x, -y+3/2, z$; (vi) $-x+3/2, y, z$; (vii) $-x+3/2, -y+3/2, z$; (viii) $-x+3/2, -y+1/2, z$.

[Cp₂FeH]⁺ PF₆⁻

C ₁₀ H ₁₁ F ₆ FeP	$F(000) = 498$
$M_r = 332.01$	$D_x = 1.978 \text{ Mg m}^{-3}$
Trigonal, $P3_221$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 8.9274 (16) \text{ \AA}$	$\mu = 1.55 \text{ mm}^{-1}$
$c = 12.114 (3) \text{ \AA}$	$T = 100 \text{ K}$
$V = 836.1 (4) \text{ \AA}^3$	Prism, brown
$Z = 3$	$0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$

Data collection

CCD area detector diffractometer	$R_{\text{int}} = 0.028$
Radiation source: sealed tube	$\theta_{\text{max}} = 38.7^\circ, \theta_{\text{min}} = 2.6^\circ$
phi and ω scans	$h = -15 \rightarrow 15$
25654 measured reflections	$k = -15 \rightarrow 15$
3160 independent reflections	$l = -19 \rightarrow 20$
2868 reflections with $I > 2\sigma(I)$	

Refinement

Refinement on F^2	Hydrogen site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	All H-atom parameters refined
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.035$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.048P)^2 + 0.1764P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.088$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
$S = 1.11$	$\Delta_{\text{max}} = 0.84 \text{ e \AA}^{-3}$
3160 reflections	$\Delta_{\text{min}} = -0.42 \text{ e \AA}^{-3}$
103 parameters	Absolute structure: Flack x determined using 1169 quotients $[(I^+)-(I^-)]/[(I^+)+(I^-)]$ (Parsons, Flack and Wagner, Acta Cryst. B69 (2013) 249-259).
0 restraints	Absolute structure parameter: $-0.013 (5)$

Special details

<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated
--

using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C2	0.4518 (3)	0.4247 (3)	0.16308 (16)	0.0265 (3)
C1	0.5963 (2)	0.4661 (3)	0.09444 (17)	0.0236 (3)
C5	0.5637 (3)	0.3134 (3)	0.03713 (17)	0.0242 (3)
Fe1	0.37750 (4)	0.37750 (4)	0.0000	0.02031 (9)
C4	0.3964 (3)	0.1774 (3)	0.06932 (19)	0.0258 (4)
C3	0.3267 (3)	0.2471 (3)	0.14785 (16)	0.0274 (4)
H3	0.220 (4)	0.182 (4)	0.182 (3)	0.030 (8)*
H1	0.695 (4)	0.576 (4)	0.084 (2)	0.023 (7)*
H4	0.330 (5)	0.058 (5)	0.047 (3)	0.038 (9)*
H2	0.435 (5)	0.505 (5)	0.208 (3)	0.041 (9)*
H5	0.636 (5)	0.301 (5)	-0.015 (3)	0.036 (9)*
P1	-0.26736 (8)	0.0000	0.1667	0.01940 (12)
F1	-0.1856 (3)	0.1660 (2)	0.08729 (15)	0.0458 (4)
F3	-0.4378 (3)	-0.0855 (3)	0.09242 (16)	0.0563 (6)
F2	-0.1874 (4)	-0.0876 (4)	0.0923 (2)	0.0732 (8)

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C2	0.0310 (8)	0.0359 (10)	0.0205 (7)	0.0227 (8)	-0.0048 (6)	-0.0053 (7)
C1	0.0219 (7)	0.0266 (8)	0.0252 (8)	0.0142 (6)	-0.0083 (6)	-0.0044 (6)
C5	0.0287 (8)	0.0271 (8)	0.0221 (8)	0.0179 (7)	0.0000 (6)	-0.0002 (6)
Fe1	0.01622 (10)	0.01622 (10)	0.02210 (16)	0.00333 (11)	-0.00583 (6)	0.00583 (6)
C4	0.0345 (10)	0.0184 (7)	0.0277 (9)	0.0156 (7)	0.0036 (7)	0.0061 (6)
C3	0.0340 (10)	0.0304 (8)	0.0217 (8)	0.0190 (8)	0.0081 (7)	0.0106 (6)
P1	0.02065 (19)	0.0189 (3)	0.0180 (3)	0.00947 (13)	-0.00126 (10)	-0.0025 (2)
F1	0.0475 (9)	0.0354 (8)	0.0472 (10)	0.0151 (7)	0.0153 (8)	0.0185 (7)
F3	0.0497 (11)	0.0480 (10)	0.0523 (10)	0.0103 (9)	-0.0303 (9)	-0.0038 (9)
F2	0.104 (2)	0.0795 (17)	0.0715 (13)	0.0723 (18)	0.0365 (15)	0.0045 (14)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$) for (shelx)

C2—C1	1.420 (3)	Fe1—C2 ⁱ	2.059 (2)
C2—C3	1.423 (3)	Fe1—C3	2.0595 (19)

C2—Fe1	2.059 (2)	Fe1—C3 ⁱ	2.0595 (19)
C2—H2	0.97 (4)	Fe1—C5 ⁱ	2.060 (2)
C1—C5	1.424 (3)	C4—C3	1.438 (3)
C1—Fe1	2.0508 (18)	C4—H4	0.96 (4)
C1—H1	0.94 (3)	C3—H3	0.92 (3)
C5—C4	1.429 (3)	P1—F2 ⁱⁱ	1.5779 (19)
C5—Fe1	2.060 (2)	P1—F2	1.5779 (19)
C5—H5	0.95 (4)	P1—F3 ⁱⁱ	1.5951 (18)
Fe1—C1 ⁱ	2.0509 (18)	P1—F3	1.5951 (18)
Fe1—C4 ⁱ	2.0563 (19)	P1—F1 ⁱⁱ	1.6039 (16)
Fe1—C4	2.0564 (19)	P1—F1	1.6040 (16)
C1—C2—C3	108.57 (18)	C3—Fe1—C3 ⁱ	133.75 (13)
C1—C2—Fe1	69.47 (11)	C1—Fe1—C5 ⁱ	113.96 (8)
C3—C2—Fe1	69.80 (11)	C1 ⁱ —Fe1—C5 ⁱ	40.53 (8)
C1—C2—H2	126 (2)	C4 ⁱ —Fe1—C5 ⁱ	40.63 (9)
C3—C2—H2	125 (2)	C4—Fe1—C5 ⁱ	165.24 (8)
Fe1—C2—H2	122 (2)	C2 ⁱ —Fe1—C5 ⁱ	68.00 (8)
C2—C1—C5	108.17 (19)	C2—Fe1—C5 ⁱ	103.61 (9)
C2—C1—Fe1	70.10 (11)	C3—Fe1—C5 ⁱ	125.09 (8)
C5—C1—Fe1	70.07 (11)	C3 ⁱ —Fe1—C5 ⁱ	68.47 (9)
C2—C1—H1	127 (2)	C1—Fe1—C5	40.53 (8)
C5—C1—H1	124.5 (19)	C1 ⁱ —Fe1—C5	113.96 (8)
Fe1—C1—H1	122.8 (19)	C4 ⁱ —Fe1—C5	165.24 (8)
C1—C5—C4	107.92 (18)	C4—Fe1—C5	40.63 (9)
C1—C5—Fe1	69.40 (11)	C2 ⁱ —Fe1—C5	103.61 (9)
C4—C5—Fe1	69.56 (12)	C2—Fe1—C5	68.00 (8)
C1—C5—H5	128 (2)	C3—Fe1—C5	68.47 (9)
C4—C5—H5	124 (2)	C3 ⁱ —Fe1—C5	125.09 (8)
Fe1—C5—H5	125 (2)	C5 ⁱ —Fe1—C5	149.32 (13)
C1—Fe1—C1 ⁱ	96.00 (12)	C5—C4—C3	107.87 (18)
C1—Fe1—C4 ⁱ	153.56 (9)	C5—C4—Fe1	69.81 (11)
C1 ⁱ —Fe1—C4 ⁱ	68.34 (9)	C3—C4—Fe1	69.67 (11)
C1—Fe1—C4	68.34 (9)	C5—C4—H4	132 (2)
C1 ⁱ —Fe1—C4	153.57 (9)	C3—C4—H4	120 (2)
C4 ⁱ —Fe1—C4	133.68 (13)	Fe1—C4—H4	125 (2)
C1—Fe1—C2 ⁱ	114.14 (10)	C2—C3—C4	107.47 (17)
C1 ⁱ —Fe1—C2 ⁱ	40.43 (8)	C2—C3—Fe1	69.78 (11)
C4 ⁱ —Fe1—C2 ⁱ	68.17 (9)	C4—C3—Fe1	69.44 (11)
C4—Fe1—C2 ⁱ	125.38 (8)	C2—C3—H3	129 (2)
C1—Fe1—C2	40.43 (8)	C4—C3—H3	124 (2)

C1 ⁱ —Fe1—C2	114.13 (10)	Fe1—C3—H3	127 (2)
C4 ⁱ —Fe1—C2	125.38 (8)	F2 ⁱⁱ —P1—F2	91.1 (2)
C4—Fe1—C2	68.17 (9)	F2 ⁱⁱ —P1—F3 ⁱⁱ	90.03 (14)
C2 ⁱ —Fe1—C2	149.47 (14)	F2—P1—F3 ⁱⁱ	178.75 (17)
C1—Fe1—C3	68.33 (9)	F2 ⁱⁱ —P1—F3	178.75 (17)
C1 ⁱ —Fe1—C3	153.48 (9)	F2—P1—F3	90.03 (14)
C4 ⁱ —Fe1—C3	116.55 (9)	F3 ⁱⁱ —P1—F3	88.81 (18)
C4—Fe1—C3	40.89 (9)	F2 ⁱⁱ —P1—F1 ⁱⁱ	90.38 (12)
C2 ⁱ —Fe1—C3	165.49 (8)	F2—P1—F1 ⁱⁱ	90.21 (13)
C2—Fe1—C3	40.42 (9)	F3 ⁱⁱ —P1—F1 ⁱⁱ	89.34 (11)
C1—Fe1—C3 ⁱ	153.48 (9)	F3—P1—F1 ⁱⁱ	90.07 (11)
C1 ⁱ —Fe1—C3 ⁱ	68.33 (9)	F2 ⁱⁱ —P1—F1	90.21 (13)
C4 ⁱ —Fe1—C3 ⁱ	40.89 (9)	F2—P1—F1	90.38 (12)
C4—Fe1—C3 ⁱ	116.56 (9)	F3 ⁱⁱ —P1—F1	90.06 (11)
C2 ⁱ —Fe1—C3 ⁱ	40.42 (9)	F3—P1—F1	89.34 (11)
C2—Fe1—C3 ⁱ	165.49 (8)	F1 ⁱⁱ —P1—F1	179.17 (16)

Symmetry codes: (i) $y, x, -z$; (ii) $x-y, -y, -z+1/3$.

Cp*₂Mn²⁺ (SbF₆)₂ HF-Solvat

C ₂₀ H ₃₂ F ₁₄ MnSb ₂	$F(000) = 810$
$M_r = 836.89$	$D_x = 1.987 \text{ Mg m}^{-3}$
Orthorhombic, $Pmmn$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 9.094 (5) \text{ \AA}$	$\mu = 2.46 \text{ mm}^{-1}$
$b = 11.724 (6) \text{ \AA}$	$T = 143 \text{ K}$
$c = 13.117 (8) \text{ \AA}$	Needle, black
$V = 1398.5 (13) \text{ \AA}^3$	$0.4 \times 0.2 \times 0.15 \text{ mm}$
$Z = 2$	

Data collection

CCD area detector diffractometer	2112 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.023$
phi and ω scans	$\theta_{\text{max}} = 30.4^\circ, \theta_{\text{min}} = 2.3^\circ$
Absorption correction: multi-scan	$h = -12 \rightarrow 10$
$T_{\text{min}} = 0.703, T_{\text{max}} = 1.000$	$k = -16 \rightarrow 16$
21932 measured reflections	$l = -18 \rightarrow 18$
2333 independent reflections	

Refinement

Refinement on F^2	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.029$	Only H-atom coordinates refined
$wR(F^2) = 0.069$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0273P)^2 + 2.5639P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.08$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
2333 reflections	$\Delta_{\max} = 1.37 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
147 parameters	$\Delta_{\min} = -0.59 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Mn1	0.2500	0.2500	0.25163 (5)	0.01749 (12)	
C1	0.2500	0.3920 (2)	0.3643 (2)	0.0227 (5)	
C2	0.1228 (2)	0.40061 (17)	0.30028 (16)	0.0228 (4)	
C3	0.1716 (2)	0.41755 (17)	0.19738 (16)	0.0225 (4)	
C4	0.2500	0.3907 (3)	0.4782 (3)	0.0374 (8)	
C6	0.0737 (4)	0.4409 (3)	0.1084 (2)	0.0431 (7)	
C5	-0.0344 (3)	0.4026 (2)	0.3334 (3)	0.0380 (6)	
Sb2	0.2500	0.7500	0.36890 (2)	0.02287 (8)	
F51	0.1056 (5)	0.6379 (4)	0.3971 (3)	0.0395 (9)	0.5
F52	0.1057 (6)	0.6452 (4)	0.3427 (4)	0.0551 (12)	0.5
F6	0.2500	0.6988 (4)	0.2308 (3)	0.0449 (11)	0.5
F7	0.2500	0.7125 (5)	0.5066 (4)	0.0607 (17)	0.5
F8	0.2500	0.7500	0.8726 (4)	0.0683 (12)	
F9	0.2500	0.6902 (7)	0.0588 (5)	0.100 (3)	0.5
Sb1	0.2500	0.2500	0.84197 (3)	0.04093 (11)	
F1	0.2500	0.2500	0.7022 (4)	0.103 (2)	
F2	0.2500	0.2500	0.9879 (3)	0.0561 (10)	
F4	0.2500	0.4094 (3)	0.8480 (3)	0.0798 (10)	
F3	0.0464 (3)	0.2500	0.8486 (3)	0.0876 (12)	
H6A	0.041 (4)	0.515 (3)	0.112 (2)	0.050*	
H6B	0.008 (4)	0.394 (3)	0.107 (3)	0.050*	

H6C	0.131 (4)	0.435 (3)	0.048 (3)	0.050*	
H5A	-0.038 (4)	0.375 (3)	0.396 (3)	0.050*	
H5B	-0.092 (4)	0.361 (3)	0.289 (3)	0.050*	
H5C	-0.065 (4)	0.479 (3)	0.337 (2)	0.050*	
H4A	0.334 (3)	0.360 (3)	0.503 (3)	0.050*	
H4B	0.2500	0.471 (4)	0.497 (4)	0.050*	
H1	0.2500	0.7500	0.940 (6)	0.050*	
H2	0.2500	0.725 (9)	0.106 (7)	0.050*	0.5

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mn1	0.0200 (3)	0.0141 (3)	0.0184 (3)	0.000	0.000	0.000
C1	0.0329 (15)	0.0143 (12)	0.0207 (12)	0.000	0.000	-0.0018 (10)
C2	0.0232 (9)	0.0157 (8)	0.0297 (10)	0.0010 (7)	0.0041 (8)	-0.0015 (7)
C3	0.0235 (10)	0.0177 (8)	0.0264 (9)	0.0031 (7)	-0.0037 (8)	0.0031 (7)
C4	0.064 (3)	0.0275 (17)	0.0205 (14)	0.000	0.000	-0.0052 (12)
C6	0.0448 (16)	0.0447 (16)	0.0398 (14)	0.0109 (13)	-0.0188 (12)	0.0057 (12)
C5	0.0265 (11)	0.0287 (12)	0.0588 (17)	0.0006 (10)	0.0138 (12)	-0.0084 (11)
Sb2	0.02355 (14)	0.01663 (13)	0.02843 (15)	0.000	0.000	0.000
F51	0.0369 (18)	0.0290 (17)	0.053 (2)	-0.0089 (14)	0.009 (2)	-0.0002 (19)
F52	0.041 (2)	0.0261 (17)	0.098 (4)	-0.0109 (15)	-0.012 (3)	-0.001 (3)
F6	0.046 (3)	0.060 (3)	0.029 (2)	0.000	0.000	-0.0026 (19)
F7	0.062 (3)	0.078 (5)	0.042 (2)	0.000	0.000	0.033 (3)
F8	0.077 (3)	0.075 (3)	0.052 (2)	0.000	0.000	0.000
F9	0.174 (9)	0.082 (5)	0.044 (3)	0.000	0.000	-0.018 (3)
Sb1	0.02510 (17)	0.0446 (2)	0.0531 (2)	0.000	0.000	0.000
F1	0.100 (4)	0.170 (6)	0.041 (2)	0.000	0.000	0.000
F2	0.065 (3)	0.050 (2)	0.054 (2)	0.000	0.000	0.000
F4	0.089 (3)	0.0491 (18)	0.101 (3)	0.000	0.000	0.0240 (17)
F3	0.0270 (13)	0.127 (3)	0.109 (3)	0.000	-0.0108 (16)	0.000

Geometric parameters (\AA , $^\circ$) for (shelx)

Mn1—C2 ⁱ	2.205 (2)	Sb2—F52	1.831 (5)
Mn1—C2 ⁱⁱ	2.205 (2)	Sb2—F52 ^{iv}	1.831 (5)
Mn1—C2 ⁱⁱⁱ	2.205 (2)	Sb2—F52 ⁱ	1.831 (5)
Mn1—C2	2.205 (2)	Sb2—F52 ^v	1.831 (5)
Mn1—C3 ⁱⁱ	2.207 (2)	Sb2—F7 ^{iv}	1.859 (5)
Mn1—C3 ⁱ	2.207 (2)	Sb2—F7	1.859 (5)
Mn1—C3 ⁱⁱⁱ	2.207 (2)	Sb2—F51	1.894 (4)
Mn1—C3	2.207 (2)	Sb2—F51 ^{iv}	1.894 (4)

Mn1—C1 ⁱⁱⁱ	2.226 (3)	Sb2—F51 ⁱ	1.894 (4)
Mn1—C1	2.226 (3)	Sb2—F51 ^v	1.894 (4)
C1—C2	1.433 (3)	Sb2—F6 ^{iv}	1.908 (5)
C1—C2 ⁱ	1.433 (3)	Sb2—F6	1.909 (5)
C1—C4	1.494 (4)	F51—F52	0.719 (5)
C2—C3	1.435 (3)	F6—F6 ^{iv}	1.199 (11)
C2—C5	1.494 (3)	F7—F7 ^{iv}	0.879 (11)
C3—C3 ⁱ	1.425 (4)	F8—H1	0.88 (8)
C3—C6	1.493 (3)	F9—F9 ^{iv}	1.403 (17)
C4—H4A	0.91 (3)	F9—H2	0.74 (9)
C4—H4B	0.97 (5)	Sb1—F1	1.834 (5)
C6—H6A	0.92 (4)	Sb1—F3	1.854 (3)
C6—H6B	0.81 (4)	Sb1—F3 ⁱⁱⁱ	1.854 (3)
C6—H6C	0.94 (3)	Sb1—F4	1.871 (3)
C5—H5A	0.89 (3)	Sb1—F4 ⁱⁱⁱ	1.871 (3)
C5—H5B	0.92 (4)	Sb1—F2	1.914 (4)
C5—H5C	0.94 (4)		
C2 ⁱ —Mn1—C2 ⁱⁱ	146.36 (12)	F52 ^{iv} —Sb2—F52 ^v	91.6 (3)
C2 ⁱ —Mn1—C2 ⁱⁱⁱ	106.38 (11)	F52 ⁱ —Sb2—F52 ^v	158.3 (3)
C2 ⁱⁱ —Mn1—C2 ⁱⁱⁱ	63.29 (12)	F52—Sb2—F7 ^{iv}	110.0 (2)
C2 ⁱ —Mn1—C2	63.28 (12)	F52 ^{iv} —Sb2—F7 ^{iv}	91.4 (2)
C2 ⁱⁱ —Mn1—C2	106.39 (11)	F52 ⁱ —Sb2—F7 ^{iv}	110.0 (2)
C2 ⁱⁱⁱ —Mn1—C2	146.36 (12)	F52 ^v —Sb2—F7 ^{iv}	91.4 (2)
C2 ⁱ —Mn1—C3 ⁱⁱ	167.19 (8)	F52—Sb2—F7	91.4 (2)
C2 ⁱⁱ —Mn1—C3 ⁱⁱ	37.95 (8)	F52 ^{iv} —Sb2—F7	110.0 (2)
C2 ⁱⁱⁱ —Mn1—C3 ⁱⁱ	63.27 (8)	F52 ⁱ —Sb2—F7	91.4 (2)
C2—Mn1—C3 ⁱⁱ	129.52 (8)	F52 ^v —Sb2—F7	110.0 (2)
C2 ⁱ —Mn1—C3 ⁱ	37.95 (8)	F7 ^{iv} —Sb2—F7	27.4 (4)
C2 ⁱⁱ —Mn1—C3 ⁱ	167.19 (8)	F52—Sb2—F51	22.17 (16)
C2 ⁱⁱⁱ —Mn1—C3 ⁱ	129.52 (8)	F52 ^{iv} —Sb2—F51	178.1 (3)
C2—Mn1—C3 ⁱ	63.27 (8)	F52 ⁱ —Sb2—F51	93.90 (15)
C3 ⁱⁱ —Mn1—C3 ⁱ	142.39 (12)	F52 ^v —Sb2—F51	90.30 (15)
C2 ⁱ —Mn1—C3 ⁱⁱⁱ	129.52 (8)	F7 ^{iv} —Sb2—F51	88.52 (18)
C2 ⁱⁱ —Mn1—C3 ⁱⁱⁱ	63.27 (8)	F7—Sb2—F51	69.28 (18)
C2 ⁱⁱⁱ —Mn1—C3 ⁱⁱⁱ	37.95 (8)	F52—Sb2—F51 ^{iv}	178.1 (3)
C2—Mn1—C3 ⁱⁱⁱ	167.20 (8)	F52 ^{iv} —Sb2—F51 ^{iv}	22.17 (16)
C3 ⁱⁱ —Mn1—C3 ⁱⁱⁱ	37.67 (11)	F52 ⁱ —Sb2—F51 ^{iv}	90.30 (15)
C3 ⁱ —Mn1—C3 ⁱⁱⁱ	125.71 (11)	F52 ^v —Sb2—F51 ^{iv}	93.90 (15)
C2 ⁱ —Mn1—C3	63.27 (8)	F7 ^{iv} —Sb2—F51 ^{iv}	69.28 (18)
C2 ⁱⁱ —Mn1—C3	129.52 (8)	F7—Sb2—F51 ^{iv}	88.53 (18)

C2 ⁱⁱⁱ —Mn1—C3	167.19 (8)	F51—Sb2—F51 ^{iv}	157.5 (2)
C2—Mn1—C3	37.95 (8)	F52—Sb2—F51 ⁱ	93.90 (15)
C3 ⁱⁱ —Mn1—C3	125.71 (11)	F52 ^{iv} —Sb2—F51 ⁱ	90.30 (15)
C3 ⁱ —Mn1—C3	37.67 (11)	F52 ⁱ —Sb2—F51 ⁱ	22.17 (16)
C3 ⁱⁱⁱ —Mn1—C3	142.39 (12)	F52 ^v —Sb2—F51 ⁱ	178.1 (3)
C2 ⁱ —Mn1—C1 ⁱⁱⁱ	114.00 (9)	F7 ^{iv} —Sb2—F51 ⁱ	88.52 (18)
C2 ⁱⁱ —Mn1—C1 ⁱⁱⁱ	37.73 (7)	F7—Sb2—F51 ⁱ	69.28 (18)
C2 ⁱⁱⁱ —Mn1—C1 ⁱⁱⁱ	37.73 (7)	F51—Sb2—F51 ⁱ	87.8 (3)
C2—Mn1—C1 ⁱⁱⁱ	114.00 (9)	F51 ^{iv} —Sb2—F51 ⁱ	87.9 (3)
C3 ⁱⁱ —Mn1—C1 ⁱⁱⁱ	63.16 (10)	F52—Sb2—F51 ^v	90.30 (15)
C3 ⁱ —Mn1—C1 ⁱⁱⁱ	151.58 (8)	F52 ^{iv} —Sb2—F51 ^v	93.90 (15)
C3 ⁱⁱⁱ —Mn1—C1 ⁱⁱⁱ	63.16 (10)	F52 ⁱ —Sb2—F51 ^v	178.1 (3)
C3—Mn1—C1 ⁱⁱⁱ	151.58 (8)	F52 ^v —Sb2—F51 ^v	22.17 (16)
C2 ⁱ —Mn1—C1	37.73 (7)	F7 ^{iv} —Sb2—F51 ^v	69.28 (18)
C2 ⁱⁱ —Mn1—C1	114.00 (9)	F7—Sb2—F51 ^v	88.53 (18)
C2 ⁱⁱⁱ —Mn1—C1	114.00 (9)	F51—Sb2—F51 ^v	87.9 (3)
C2—Mn1—C1	37.73 (7)	F51 ^{iv} —Sb2—F51 ^v	87.8 (3)
C3 ⁱⁱ —Mn1—C1	151.58 (8)	F51 ⁱ —Sb2—F51 ^v	157.5 (2)
C3 ⁱ —Mn1—C1	63.16 (10)	F52—Sb2—F6 ^{iv}	91.9 (2)
C3 ⁱⁱⁱ —Mn1—C1	151.58 (8)	F52 ^{iv} —Sb2—F6 ^{iv}	67.1 (2)
C3—Mn1—C1	63.16 (10)	F52 ⁱ —Sb2—F6 ^{iv}	91.9 (2)
C1 ⁱⁱⁱ —Mn1—C1	96.81 (16)	F52 ^v —Sb2—F6 ^{iv}	67.1 (2)
C2—C1—C2 ⁱ	107.7 (3)	F7 ^{iv} —Sb2—F6 ^{iv}	148.0 (2)
C2—C1—C4	125.92 (13)	F7—Sb2—F6 ^{iv}	175.4 (2)
C2 ⁱ —C1—C4	125.92 (13)	F51—Sb2—F6 ^{iv}	113.79 (17)
C2—C1—Mn1	70.35 (14)	F51 ^{iv} —Sb2—F6 ^{iv}	88.13 (17)
C2 ⁱ —C1—Mn1	70.34 (14)	F51 ⁱ —Sb2—F6 ^{iv}	113.79 (17)
C4—C1—Mn1	131.0 (2)	F51 ^v —Sb2—F6 ^{iv}	88.13 (17)
C1—C2—C3	108.12 (19)	F52—Sb2—F6	67.1 (2)
C1—C2—C5	127.1 (2)	F52 ^{iv} —Sb2—F6	91.9 (2)
C3—C2—C5	124.6 (2)	F52 ⁱ —Sb2—F6	67.1 (2)
C1—C2—Mn1	71.92 (14)	F52 ^v —Sb2—F6	91.9 (2)
C3—C2—Mn1	71.10 (11)	F7 ^{iv} —Sb2—F6	175.4 (2)
C5—C2—Mn1	126.77 (16)	F7—Sb2—F6	148.0 (2)
C3 ⁱ —C3—C2	108.04 (12)	F51—Sb2—F6	88.14 (17)
C3 ⁱ —C3—C6	126.60 (17)	F51 ^{iv} —Sb2—F6	113.79 (17)
C2—C3—C6	125.2 (2)	F51 ⁱ —Sb2—F6	88.14 (17)
C3 ⁱ —C3—Mn1	71.16 (6)	F51 ^v —Sb2—F6	113.79 (17)
C2—C3—Mn1	70.95 (11)	F6 ^{iv} —Sb2—F6	36.6 (3)
C6—C3—Mn1	127.44 (18)	F52—F51—Sb2	74.0 (6)
C1—C4—H4A	111 (2)	F51—F52—Sb2	83.8 (7)

C1—C4—H4B	104 (3)	F6 ^{iv} —F6—Sb2	71.69 (16)
H4A—C4—H4B	107 (3)	F7 ^{iv} —F7—Sb2	76.32 (18)
C3—C6—H6A	109 (2)	F9 ^{iv} —F9—H2	57 (9)
C3—C6—H6B	109 (3)	F1—Sb1—F3	92.67 (13)
H6A—C6—H6B	113 (3)	F1—Sb1—F3 ⁱⁱⁱ	92.67 (13)
C3—C6—H6C	108 (2)	F3—Sb1—F3 ⁱⁱⁱ	174.7 (3)
H6A—C6—H6C	107 (3)	F1—Sb1—F4	92.41 (12)
H6B—C6—H6C	110 (3)	F3—Sb1—F4	89.888 (8)
C2—C5—H5A	107 (2)	F3 ⁱⁱⁱ —Sb1—F4	89.888 (9)
C2—C5—H5B	111 (2)	F1—Sb1—F4 ⁱⁱⁱ	92.41 (12)
H5A—C5—H5B	112 (3)	F3—Sb1—F4 ⁱⁱⁱ	89.888 (9)
C2—C5—H5C	108 (2)	F3 ⁱⁱⁱ —Sb1—F4 ⁱⁱⁱ	89.888 (8)
H5A—C5—H5C	107 (3)	F4—Sb1—F4 ⁱⁱⁱ	175.2 (2)
H5B—C5—H5C	112 (3)	F1—Sb1—F2	180.0
F52—Sb2—F52 ^{iv}	158.3 (3)	F3—Sb1—F2	87.33 (13)
F52—Sb2—F52 ⁱ	91.6 (3)	F3 ⁱⁱⁱ —Sb1—F2	87.33 (13)
F52 ^{iv} —Sb2—F52 ⁱ	84.3 (3)	F4—Sb1—F2	87.59 (12)
F52—Sb2—F52 ^v	84.3 (3)	F4 ⁱⁱⁱ —Sb1—F2	87.59 (12)

Symmetry codes: (i) $-x+1/2, y, z$; (ii) $x, -y+1/2, z$; (iii) $-x+1/2, -y+1/2, z$; (iv) $-x+1/2, -y+3/2, z$; (v) $x, -y+3/2, z$.

[K(THF)₂]⁺ Cp*₂Mn⁻

C ₂₈ H ₄₆ KMnO ₂	$F(000) = 2192$
$M_r = 508.69$	$D_x = 1.223 \text{ Mg m}^{-3}$
Orthorhombic, $Pca2_1$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 17.051 (4) \text{ \AA}$	$\mu = 0.65 \text{ mm}^{-1}$
$b = 9.380 (2) \text{ \AA}$	$T = 143 \text{ K}$
$c = 34.534 (8) \text{ \AA}$	Needle, orange
$V = 5523 (2) \text{ \AA}^3$	$0.2 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}$
$Z = 8$	

Data collection

CCD area detector diffractometer	12605 independent reflections
Radiation source: fine-focus sealed tube	9950 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Graphite monochromator	$R_{\text{int}} = 0.034$
phi and ω scans	$\theta_{\text{max}} = 30.6^\circ, \theta_{\text{min}} = 2.5^\circ$

Absorption correction: multi-scan	$h = -23 \rightarrow 24$
$T_{\min} = 0.814$, $T_{\max} = 1.000$	$k = -9 \rightarrow 13$
41006 measured reflections	$l = -45 \rightarrow 42$

Refinement

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.049$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.127$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0615P)^2 + 4.2562P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.04$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
12605 reflections	$\Delta)_{\max} = 0.68 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
598 parameters	$\Delta)_{\min} = -0.43 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
1 restraint	Absolute structure: Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Absolute structure parameter: 0.53 (2)

Special details

<p><i>Geometry.</i> All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.</p>
<p><i>Refinement.</i> Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2, conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F^2. The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.</p>

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Mn1	-0.29742 (2)	0.51329 (4)	0.248663 (17)	0.01682 (10)
C1	-0.18549 (19)	0.4952 (4)	0.22582 (12)	0.0230 (8)
C2	-0.1840 (2)	0.4787 (4)	0.26715 (12)	0.0229 (8)
C3	-0.21390 (19)	0.6064 (5)	0.28448 (12)	0.0289 (9)
C4	-0.23457 (16)	0.7022 (3)	0.25371 (14)	0.0272 (8)
C5	-0.21738 (19)	0.6336 (4)	0.21726 (12)	0.0235 (8)
C6	-0.3941 (2)	0.4780 (4)	0.21355 (11)	0.0206 (7)

C7	-0.41556 (15)	0.5633 (3)	0.24616 (12)	0.0206 (6)
C8	-0.39840 (19)	0.4837 (4)	0.28088 (12)	0.0213 (7)
C9	-0.3637 (2)	0.3452 (4)	0.22784 (12)	0.0233 (8)
C10	-0.36646 (19)	0.3482 (4)	0.26911 (12)	0.0235 (8)
C11	-0.1555 (2)	0.3927 (5)	0.19599 (14)	0.0402 (11)
H11A	-0.1864	0.4008	0.1729	0.060*
H11B	-0.1590	0.2972	0.2058	0.060*
H11C	-0.1017	0.4146	0.1902	0.060*
C12	-0.1515 (2)	0.3525 (5)	0.28920 (15)	0.0457 (13)
H12A	-0.0972	0.3691	0.2950	0.069*
H12B	-0.1563	0.2680	0.2737	0.069*
H12C	-0.1802	0.3404	0.3129	0.069*
C13	-0.2193 (2)	0.6374 (6)	0.32716 (13)	0.0525 (14)
H13A	-0.2286	0.5502	0.3410	0.079*
H13B	-0.2617	0.7024	0.3318	0.079*
H13C	-0.1711	0.6792	0.3359	0.079*
C14	-0.2637 (2)	0.8530 (4)	0.25807 (18)	0.0499 (13)
H14A	-0.2199	0.9174	0.2580	0.075*
H14B	-0.2916	0.8621	0.2821	0.075*
H14C	-0.2981	0.8757	0.2369	0.075*
C15	-0.2269 (2)	0.6988 (5)	0.17820 (13)	0.0392 (11)
H15A	-0.2721	0.7599	0.1782	0.059*
H15B	-0.2338	0.6248	0.1593	0.059*
H15C	-0.1811	0.7535	0.1720	0.059*
C16	-0.4062 (2)	0.5183 (4)	0.17152 (12)	0.0309 (9)
H16A	-0.3685	0.4694	0.1557	0.046*
H16B	-0.3997	0.6194	0.1685	0.046*
H16C	-0.4582	0.4917	0.1636	0.046*
C17	-0.45105 (19)	0.7096 (4)	0.24433 (13)	0.0301 (9)
H17A	-0.5069	0.7017	0.2416	0.045*
H17B	-0.4299	0.7602	0.2225	0.045*
H17C	-0.4391	0.7605	0.2677	0.045*
C18	-0.4161 (2)	0.5272 (5)	0.32160 (12)	0.0321 (9)
H18A	-0.4100	0.6286	0.3241	0.048*
H18B	-0.3807	0.4799	0.3390	0.048*
H18C	-0.4691	0.5012	0.3279	0.048*
C19	-0.3434 (2)	0.2266 (4)	0.29536 (13)	0.0359 (10)
H19A	-0.3867	0.1622	0.2981	0.054*
H19B	-0.3292	0.2635	0.3203	0.054*
H19C	-0.2994	0.1770	0.2844	0.054*
C20	-0.3363 (2)	0.2196 (4)	0.20406 (13)	0.0339 (9)

H20A	-0.3774	0.1498	0.2027	0.051*
H20B	-0.2909	0.1780	0.2160	0.051*
H20C	-0.3232	0.2511	0.1784	0.051*
Mn2	-0.48320 (2)	0.50483 (5)	0.499959 (16)	0.01764 (10)
C21	-0.3885 (2)	0.4702 (4)	0.53693 (11)	0.0232 (7)
C22	-0.36567 (16)	0.5560 (3)	0.50398 (12)	0.0230 (7)
C23	-0.3803 (2)	0.4766 (4)	0.46923 (11)	0.0222 (7)
C24	-0.41249 (19)	0.3400 (4)	0.48073 (11)	0.0238 (8)
C25	-0.41777 (19)	0.3363 (4)	0.52202 (11)	0.0227 (7)
C26	-0.56313 (19)	0.6323 (4)	0.52871 (12)	0.0252 (8)
C27	-0.54572 (17)	0.6915 (4)	0.49159 (14)	0.0302 (9)
C28	-0.5661 (2)	0.5891 (4)	0.46259 (12)	0.0289 (9)
C29	-0.5971 (2)	0.4659 (4)	0.48170 (12)	0.0261 (8)
C30	-0.5942 (2)	0.4912 (4)	0.52270 (12)	0.0238 (8)
C31	-0.3779 (2)	0.5086 (4)	0.57871 (12)	0.0336 (9)
H31A	-0.3263	0.4813	0.5870	0.050*
H31B	-0.4164	0.4594	0.5940	0.050*
H31C	-0.3843	0.6096	0.5819	0.050*
C32	-0.33069 (18)	0.7029 (4)	0.50634 (14)	0.0336 (9)
H32A	-0.3546	0.7544	0.5272	0.050*
H32B	-0.3398	0.7525	0.4824	0.050*
H32C	-0.2753	0.6955	0.5108	0.050*
C33	-0.3607 (2)	0.5211 (5)	0.42855 (12)	0.0367 (10)
H33A	-0.3072	0.4966	0.4230	0.055*
H33B	-0.3675	0.6222	0.4260	0.055*
H33C	-0.3947	0.4729	0.4107	0.055*
C34	-0.4339 (2)	0.2189 (4)	0.45409 (14)	0.0353 (10)
H34A	-0.3917	0.1512	0.4534	0.053*
H34B	-0.4430	0.2553	0.4285	0.053*
H34C	-0.4805	0.1731	0.4634	0.053*
C35	-0.4462 (2)	0.2114 (4)	0.54562 (13)	0.0347 (9)
H35A	-0.4895	0.1667	0.5326	0.052*
H35B	-0.4629	0.2441	0.5706	0.052*
H35C	-0.4044	0.1438	0.5487	0.052*
C36	-0.5519 (2)	0.7043 (5)	0.56711 (14)	0.0419 (11)
H36A	-0.5065	0.7647	0.5660	0.063*
H36B	-0.5446	0.6335	0.5869	0.063*
H36C	-0.5973	0.7607	0.5730	0.063*
C37	-0.5166 (2)	0.8409 (4)	0.48440 (16)	0.0491 (13)
H37A	-0.5606	0.9037	0.4811	0.074*
H37B	-0.4850	0.8422	0.4614	0.074*

H37C	-0.4859	0.8719	0.5061	0.074*
C38	-0.5621 (3)	0.6102 (6)	0.41963 (14)	0.0550 (14)
H38A	-0.6107	0.6497	0.4106	0.083*
H38B	-0.5531	0.5201	0.4072	0.083*
H38C	-0.5200	0.6742	0.4135	0.083*
C39	-0.6287 (2)	0.3357 (5)	0.46186 (15)	0.0459 (12)
H39A	-0.6264	0.2561	0.4793	0.069*
H39B	-0.5976	0.3155	0.4393	0.069*
H39C	-0.6821	0.3522	0.4543	0.069*
C40	-0.6252 (2)	0.3952 (5)	0.55404 (13)	0.0400 (10)
H40A	-0.6799	0.4144	0.5581	0.060*
H40B	-0.5969	0.4124	0.5776	0.060*
H40C	-0.6186	0.2975	0.5464	0.060*
O1	-0.04405 (16)	0.8528 (3)	0.31495 (10)	0.0378 (8)
C41	-0.0542 (4)	1.0008 (5)	0.30809 (18)	0.0583 (17)
H41A	-0.1096	1.0238	0.3066	0.070*
H41B	-0.0297	1.0277	0.2838	0.070*
C42	-0.0170 (5)	1.0783 (6)	0.34086 (17)	0.0714 (18)
H42A	0.0353	1.1097	0.3339	0.086*
H42B	-0.0480	1.1608	0.3481	0.086*
C43	-0.0140 (4)	0.9747 (5)	0.37284 (17)	0.0588 (14)
H43A	-0.0567	0.9912	0.3909	0.071*
H43B	0.0353	0.9824	0.3867	0.071*
C44	-0.0215 (3)	0.8331 (5)	0.35477 (13)	0.0419 (10)
H44A	0.0281	0.7827	0.3562	0.050*
H44B	-0.0609	0.7773	0.3682	0.050*
O2	-0.26430 (17)	0.1352 (4)	0.05579 (10)	0.0426 (8)
C45	-0.2469 (3)	0.1683 (5)	0.09526 (16)	0.0465 (12)
H45A	-0.2765	0.2513	0.1035	0.056*
H45B	-0.1915	0.1887	0.0982	0.056*
C46	-0.2692 (3)	0.0412 (5)	0.11906 (15)	0.0464 (11)
H46A	-0.2328	0.0275	0.1403	0.056*
H46B	-0.3218	0.0513	0.1294	0.056*
C47	-0.2649 (5)	-0.0771 (7)	0.09150 (19)	0.089 (3)
H47A	-0.2997	-0.1541	0.0990	0.107*
H47B	-0.2118	-0.1136	0.0895	0.107*
C48	-0.2912 (5)	-0.0090 (5)	0.05349 (16)	0.0682 (19)
H48A	-0.2678	-0.0575	0.0315	0.082*
H48B	-0.3478	-0.0124	0.0510	0.082*
O3	-0.23380 (17)	0.1471 (3)	0.43358 (10)	0.0374 (7)
C49	-0.2279 (4)	-0.0019 (5)	0.44107 (19)	0.0593 (18)

H49A	-0.2544	-0.0255	0.4651	0.071*
H49B	-0.1733	-0.0297	0.4433	0.071*
C50	-0.2652 (4)	-0.0768 (6)	0.40823 (18)	0.0647 (17)
H50A	-0.2340	-0.1587	0.4006	0.078*
H50B	-0.3172	-0.1096	0.4154	0.078*
C51	-0.2700 (4)	0.0239 (5)	0.37694 (17)	0.0588 (15)
H51A	-0.3218	0.0216	0.3654	0.071*
H51B	-0.2316	0.0012	0.3571	0.071*
C52	-0.2539 (3)	0.1679 (5)	0.39362 (14)	0.0480 (13)
H52A	-0.2109	0.2132	0.3800	0.058*
H52B	-0.2999	0.2281	0.3914	0.058*
O4	-0.04255 (15)	0.8697 (3)	0.19233 (9)	0.0353 (7)
C53	-0.0200 (3)	0.8403 (5)	0.15298 (13)	0.0380 (9)
H53A	-0.0594	0.7822	0.1402	0.046*
H53B	0.0298	0.7904	0.1522	0.046*
C54	-0.0135 (6)	0.9820 (7)	0.1339 (2)	0.144 (5)
H54A	0.0412	1.0020	0.1282	0.173*
H54B	-0.0422	0.9810	0.1097	0.173*
C55	-0.0432 (4)	1.0878 (6)	0.15769 (16)	0.0618 (17)
H55A	-0.0851	1.1387	0.1446	0.074*
H55B	-0.0024	1.1554	0.1644	0.074*
C56	-0.0742 (4)	1.0151 (5)	0.19388 (16)	0.0492 (12)
H56A	-0.0563	1.0641	0.2170	0.059*
H56B	-0.1311	1.0137	0.1939	0.059*
K1	-0.23356 (3)	0.32780 (7)	0.49684 (3)	0.02518 (16)
K2	-0.04500 (4)	0.67352 (7)	0.25095 (3)	0.02486 (16)

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mn1	0.01627 (19)	0.0179 (2)	0.0163 (2)	0.00208 (15)	-0.00092 (18)	-0.0009 (3)
C1	0.0179 (15)	0.0270 (18)	0.024 (2)	0.0012 (12)	0.0012 (13)	-0.0014 (15)
C2	0.0207 (15)	0.0275 (18)	0.021 (2)	-0.0002 (13)	-0.0029 (13)	0.0048 (15)
C3	0.0187 (14)	0.040 (2)	0.028 (2)	-0.0054 (13)	-0.0002 (13)	-0.0094 (18)
C4	0.0218 (15)	0.0214 (14)	0.038 (3)	-0.0003 (10)	-0.0028 (16)	-0.0028 (18)
C5	0.0198 (14)	0.0247 (17)	0.026 (2)	-0.0017 (12)	-0.0032 (13)	0.0046 (15)
C6	0.0221 (14)	0.0249 (18)	0.0149 (19)	-0.0002 (12)	-0.0029 (12)	0.0018 (14)
C7	0.0169 (11)	0.0245 (14)	0.0204 (19)	0.0025 (10)	-0.0002 (13)	0.0013 (16)
C8	0.0189 (14)	0.0247 (18)	0.020 (2)	-0.0009 (12)	0.0025 (13)	-0.0017 (15)
C9	0.0236 (15)	0.0203 (17)	0.026 (2)	-0.0003 (13)	-0.0014 (14)	-0.0026 (16)
C10	0.0212 (14)	0.0256 (19)	0.024 (2)	-0.0020 (12)	-0.0017 (13)	0.0012 (16)

C11	0.0300 (17)	0.041 (2)	0.049 (3)	0.0036 (16)	0.0122 (18)	-0.018 (2)
C12	0.0227 (16)	0.061 (3)	0.053 (3)	0.0063 (18)	-0.0041 (18)	0.034 (3)
C13	0.035 (2)	0.099 (4)	0.023 (3)	-0.016 (2)	-0.0023 (16)	-0.024 (3)
C14	0.036 (2)	0.0268 (18)	0.087 (4)	-0.0038 (14)	0.004 (2)	-0.015 (2)
C15	0.0334 (18)	0.047 (2)	0.037 (3)	-0.0093 (16)	-0.0048 (16)	0.025 (2)
C16	0.0317 (18)	0.038 (2)	0.023 (2)	-0.0040 (15)	-0.0029 (14)	0.0046 (17)
C17	0.0244 (14)	0.0267 (16)	0.039 (3)	0.0067 (12)	-0.0018 (17)	0.0075 (18)
C18	0.0334 (18)	0.042 (2)	0.021 (2)	0.0009 (15)	0.0074 (15)	-0.0017 (17)
C19	0.0350 (19)	0.031 (2)	0.042 (3)	-0.0011 (15)	-0.0034 (17)	0.0180 (19)
C20	0.0342 (18)	0.028 (2)	0.040 (3)	0.0028 (15)	-0.0011 (17)	-0.0096 (18)
Mn2	0.01713 (19)	0.0195 (2)	0.0163 (3)	-0.00199 (16)	-0.0013 (2)	-0.00052 (19)
C21	0.0196 (14)	0.0256 (17)	0.024 (2)	0.0007 (13)	-0.0037 (13)	-0.0008 (15)
C22	0.0205 (12)	0.0216 (15)	0.027 (2)	-0.0031 (11)	-0.0003 (14)	-0.0055 (15)
C23	0.0226 (15)	0.0266 (18)	0.0175 (19)	-0.0001 (13)	0.0003 (13)	0.0002 (15)
C24	0.0203 (14)	0.0225 (17)	0.029 (2)	-0.0022 (12)	-0.0020 (13)	-0.0084 (15)
C25	0.0167 (14)	0.0274 (18)	0.024 (2)	-0.0012 (12)	0.0007 (13)	0.0037 (15)
C26	0.0189 (14)	0.0298 (19)	0.027 (2)	0.0029 (13)	-0.0063 (14)	-0.0112 (16)
C27	0.0210 (13)	0.0271 (17)	0.042 (3)	0.0000 (11)	-0.0037 (14)	0.0087 (18)
C28	0.0222 (16)	0.045 (2)	0.020 (2)	0.0064 (15)	-0.0032 (13)	0.0021 (18)
C29	0.0175 (15)	0.0316 (19)	0.029 (2)	-0.0016 (13)	-0.0005 (13)	-0.0088 (16)
C30	0.0213 (17)	0.0259 (18)	0.024 (2)	-0.0001 (12)	0.0016 (14)	-0.0015 (15)
C31	0.0298 (18)	0.046 (2)	0.024 (2)	0.0038 (15)	-0.0097 (15)	-0.0045 (18)
C32	0.0227 (13)	0.0269 (17)	0.051 (3)	-0.0057 (12)	0.0018 (17)	-0.0034 (18)
C33	0.039 (2)	0.048 (2)	0.024 (2)	-0.0007 (17)	0.0072 (16)	0.0026 (19)
C34	0.0304 (18)	0.032 (2)	0.043 (3)	0.0003 (15)	-0.0030 (16)	-0.0146 (18)
C35	0.038 (2)	0.031 (2)	0.035 (2)	0.0002 (16)	-0.0006 (17)	0.0140 (18)
C36	0.0302 (18)	0.052 (3)	0.044 (3)	0.0103 (17)	-0.0081 (16)	-0.024 (2)
C37	0.0374 (19)	0.028 (2)	0.082 (4)	0.0049 (15)	-0.005 (2)	0.015 (2)
C38	0.040 (2)	0.096 (4)	0.030 (3)	0.015 (2)	-0.0047 (18)	0.020 (3)
C39	0.0229 (16)	0.058 (3)	0.057 (3)	-0.0063 (17)	-0.0028 (17)	-0.032 (2)
C40	0.0313 (18)	0.048 (2)	0.040 (3)	-0.0027 (17)	0.0104 (17)	0.009 (2)
O1	0.0467 (17)	0.0377 (17)	0.029 (2)	-0.0079 (12)	-0.0053 (12)	-0.0020 (14)
C41	0.099 (5)	0.040 (3)	0.035 (4)	0.000 (2)	-0.024 (3)	0.010 (2)
C42	0.142 (6)	0.035 (3)	0.037 (3)	-0.005 (3)	-0.015 (4)	0.001 (2)
C43	0.086 (4)	0.045 (3)	0.045 (3)	0.005 (3)	-0.014 (3)	0.007 (2)
C44	0.054 (2)	0.044 (3)	0.027 (3)	-0.008 (2)	-0.0028 (19)	0.0087 (19)
O2	0.0456 (17)	0.046 (2)	0.036 (2)	0.0085 (13)	0.0059 (13)	0.0128 (16)
C45	0.039 (2)	0.044 (3)	0.056 (4)	-0.0038 (18)	-0.002 (2)	0.001 (2)
C46	0.068 (3)	0.043 (3)	0.028 (3)	-0.004 (2)	0.001 (2)	-0.008 (2)
C47	0.194 (8)	0.041 (4)	0.031 (4)	0.031 (4)	-0.016 (4)	0.002 (3)

C48	0.145 (6)	0.034 (3)	0.026 (3)	0.015 (3)	-0.010 (3)	-0.005 (2)
O3	0.0497 (17)	0.0328 (17)	0.030 (2)	-0.0044 (13)	-0.0064 (13)	-0.0016 (14)
C49	0.099 (5)	0.037 (3)	0.042 (4)	0.002 (2)	-0.024 (3)	0.002 (2)
C50	0.117 (5)	0.034 (3)	0.044 (4)	-0.006 (3)	-0.024 (3)	0.004 (3)
C51	0.089 (4)	0.044 (3)	0.044 (3)	-0.005 (3)	-0.023 (3)	-0.008 (2)
C52	0.085 (4)	0.033 (3)	0.026 (3)	-0.001 (2)	0.003 (2)	0.007 (2)
O4	0.0413 (15)	0.0405 (17)	0.0241 (18)	0.0001 (11)	0.0010 (11)	0.0057 (14)
C53	0.044 (2)	0.040 (2)	0.030 (2)	0.0124 (18)	0.0045 (18)	0.0025 (19)
C54	0.274 (12)	0.067 (4)	0.091 (6)	0.104 (6)	0.116 (7)	0.056 (4)
C55	0.125 (5)	0.039 (3)	0.021 (3)	-0.017 (3)	0.004 (3)	0.000 (2)
C56	0.084 (3)	0.031 (2)	0.033 (3)	-0.005 (2)	0.007 (3)	-0.004 (2)
K1	0.0230 (3)	0.0260 (3)	0.0265 (5)	-0.0004 (2)	-0.0025 (4)	0.0011 (4)
K2	0.0225 (3)	0.0258 (3)	0.0263 (4)	-0.0005 (2)	-0.0024 (3)	0.0007 (4)

Geometric parameters (Å, °) for (cpxmnk)

Mn1—C2	2.062 (4)	C28—K1 ⁱ	3.187 (4)
Mn1—C8	2.069 (3)	C29—C30	1.436 (5)
Mn1—C10	2.069 (4)	C29—C39	1.500 (5)
Mn1—C9	2.069 (4)	C29—K1 ⁱ	3.071 (4)
Mn1—C7	2.070 (3)	C30—C40	1.504 (5)
Mn1—C1	2.072 (3)	C30—K1 ⁱ	3.054 (4)
Mn1—C6	2.073 (4)	C31—H31A	0.9600
Mn1—C3	2.079 (4)	C31—H31B	0.9600
Mn1—C5	2.077 (4)	C31—H31C	0.9600
Mn1—C4	2.078 (3)	C32—H32A	0.9600
C1—C2	1.436 (5)	C32—H32B	0.9600
C1—C5	1.439 (5)	C32—H32C	0.9600
C1—C11	1.499 (5)	C33—H33A	0.9600
C1—K2	3.048 (4)	C33—H33B	0.9600
C2—C3	1.433 (6)	C33—H33C	0.9600
C2—C12	1.513 (5)	C34—H34A	0.9600
C2—K2	3.045 (4)	C34—H34B	0.9600
C3—C4	1.436 (6)	C34—H34C	0.9600
C3—C13	1.505 (6)	C35—H35A	0.9600
C3—K2	3.167 (4)	C35—H35B	0.9600
C4—C5	1.444 (6)	C35—H35C	0.9600
C4—C14	1.507 (5)	C36—H36A	0.9600
C4—K2	3.245 (3)	C36—H36B	0.9600
C5—C15	1.490 (6)	C36—H36C	0.9600
C5—K2	3.183 (3)	C37—H37A	0.9600

C6—C7	1.429 (5)	C37—H37B	0.9600
C6—C9	1.437 (5)	C37—H37C	0.9600
C6—C16	1.514 (5)	C38—H38A	0.9600
C6—K2 ⁱ	3.211 (4)	C38—H38B	0.9600
C7—C8	1.443 (5)	C38—H38C	0.9600
C7—C17	1.501 (4)	C39—H39A	0.9600
C7—K2 ⁱ	3.136 (3)	C39—H39B	0.9600
C8—C10	1.441 (5)	C39—H39C	0.9600
C8—C18	1.495 (6)	C40—H40A	0.9600
C8—K2 ⁱ	3.081 (4)	C40—H40B	0.9600
C9—C10	1.426 (5)	C40—H40C	0.9600
C9—C20	1.510 (5)	O1—C41	1.418 (6)
C9—K2 ⁱ	3.197 (4)	O1—C44	1.440 (6)
C10—C19	1.509 (5)	O1—K2	2.777 (3)
C10—K2 ⁱ	3.115 (3)	C41—C42	1.487 (8)
C11—H11A	0.9600	C41—H41A	0.9700
C11—H11B	0.9600	C41—H41B	0.9700
C11—H11C	0.9600	C42—C43	1.472 (8)
C12—H12A	0.9600	C42—H42A	0.9700
C12—H12B	0.9600	C42—H42B	0.9700
C12—H12C	0.9600	C43—C44	1.473 (7)
C13—H13A	0.9600	C43—H43A	0.9700
C13—H13B	0.9600	C43—H43B	0.9700
C13—H13C	0.9600	C44—H44A	0.9700
C14—H14A	0.9600	C44—H44B	0.9700
C14—H14B	0.9600	O2—C45	1.429 (6)
C14—H14C	0.9600	O2—C48	1.430 (6)
C15—H15A	0.9600	O2—K1 ⁱⁱ	2.722 (3)
C15—H15B	0.9600	C45—C46	1.497 (7)
C15—H15C	0.9600	C45—H45A	0.9700
C16—H16A	0.9600	C45—H45B	0.9700
C16—H16B	0.9600	C46—C47	1.464 (8)
C16—H16C	0.9600	C46—H46A	0.9700
C17—H17A	0.9600	C46—H46B	0.9700
C17—H17B	0.9600	C47—C48	1.527 (8)
C17—H17C	0.9600	C47—H47A	0.9700
C18—H18A	0.9600	C47—H47B	0.9700
C18—H18B	0.9600	C48—H48A	0.9700
C18—H18C	0.9600	C48—H48B	0.9700
C19—H19A	0.9600	O3—C49	1.425 (6)
C19—H19B	0.9600	O3—C52	1.435 (6)

C19—H19C	0.9600	O3—K1	2.765 (3)
C20—H20A	0.9600	C49—C50	1.478 (8)
C20—H20B	0.9600	C49—H49A	0.9700
C20—H20C	0.9600	C49—H49B	0.9700
Mn2—C30	2.053 (4)	C50—C51	1.438 (8)
Mn2—C22	2.065 (3)	C50—H50A	0.9700
Mn2—C26	2.067 (4)	C50—H50B	0.9700
Mn2—C23	2.067 (4)	C51—C52	1.494 (7)
Mn2—C24	2.070 (3)	C51—H51A	0.9700
Mn2—C27	2.070 (3)	C51—H51B	0.9700
Mn2—C28	2.071 (4)	C52—H52A	0.9700
Mn2—C29	2.074 (3)	C52—H52B	0.9700
Mn2—C25	2.079 (4)	O4—C53	1.439 (5)
Mn2—C21	2.084 (4)	O4—C56	1.468 (6)
C21—C25	1.446 (5)	O4—K2	2.736 (3)
C21—C22	1.447 (5)	C53—C54	1.489 (7)
C21—C31	1.498 (5)	C53—H53A	0.9700
C21—K1	3.268 (4)	C53—H53B	0.9700
C22—C23	1.435 (5)	C54—C55	1.385 (8)
C22—C32	1.503 (4)	C54—H54A	0.9700
C22—K1	3.117 (3)	C54—H54B	0.9700
C23—C24	1.449 (5)	C55—C56	1.519 (7)
C23—C33	1.503 (6)	C55—H55A	0.9700
C23—K1	3.020 (4)	C55—H55B	0.9700
C24—C25	1.429 (5)	C56—H56A	0.9700
C24—C34	1.506 (5)	C56—H56B	0.9700
C24—K1	3.103 (3)	K1—O2 ⁱⁱⁱ	2.722 (3)
C25—C35	1.508 (5)	K1—C30 ^{iv}	3.054 (4)
C25—K1	3.260 (3)	K1—C29 ^{iv}	3.071 (4)
C26—C27	1.428 (6)	K1—C26 ^{iv}	3.130 (3)
C26—C30	1.441 (5)	K1—C28 ^{iv}	3.187 (4)
C26—C36	1.501 (6)	K1—C27 ^{iv}	3.213 (3)
C26—K1 ⁱ	3.130 (3)	K2—C8 ^{iv}	3.081 (4)
C27—C28	1.431 (6)	K2—C10 ^{iv}	3.115 (3)
C27—C37	1.507 (5)	K2—C7 ^{iv}	3.136 (3)
C27—K1 ⁱ	3.213 (3)	K2—C9 ^{iv}	3.197 (4)
C28—C29	1.432 (6)	K2—C6 ^{iv}	3.211 (4)
C28—C38	1.498 (6)		
C2—Mn1—C8	126.36 (15)	C38—C28—Mn2	129.5 (3)
C2—Mn1—C10	108.07 (15)	C27—C28—K1 ⁱ	78.1 (2)

C8—Mn1—C10	40.76 (14)	C29—C28—K1 ⁱ	72.3 (2)
C2—Mn1—C9	120.01 (14)	C38—C28—K1 ⁱ	112.1 (2)
C8—Mn1—C9	68.27 (15)	Mn2—C28—K1 ⁱ	118.28 (16)
C10—Mn1—C9	40.32 (13)	C28—C29—C30	108.0 (3)
C2—Mn1—C7	163.96 (16)	C28—C29—C39	125.4 (4)
C8—Mn1—C7	40.80 (15)	C30—C29—C39	126.6 (4)
C10—Mn1—C7	68.31 (13)	C28—C29—Mn2	69.7 (2)
C9—Mn1—C7	68.07 (13)	C30—C29—Mn2	68.9 (2)
C2—Mn1—C1	40.64 (14)	C39—C29—Mn2	128.2 (3)
C8—Mn1—C1	163.80 (15)	C28—C29—K1 ⁱ	81.3 (2)
C10—Mn1—C1	126.33 (15)	C30—C29—K1 ⁱ	75.8 (2)
C9—Mn1—C1	107.97 (15)	C39—C29—K1 ⁱ	108.6 (2)
C7—Mn1—C1	154.02 (16)	Mn2—C29—K1 ⁱ	123.15 (16)
C2—Mn1—C6	154.38 (15)	C29—C30—C26	107.8 (4)
C8—Mn1—C6	68.36 (12)	C29—C30—C40	126.8 (4)
C10—Mn1—C6	68.15 (14)	C26—C30—C40	125.1 (4)
C9—Mn1—C6	40.58 (14)	C29—C30—Mn2	70.4 (2)
C7—Mn1—C6	40.36 (15)	C26—C30—Mn2	70.1 (2)
C1—Mn1—C6	119.78 (15)	C40—C30—Mn2	129.5 (3)
C2—Mn1—C3	40.49 (15)	C29—C30—K1 ⁱ	77.1 (2)
C8—Mn1—C3	107.86 (15)	C26—C30—K1 ⁱ	79.5 (2)
C10—Mn1—C3	120.08 (16)	C40—C30—K1 ⁱ	105.7 (2)
C9—Mn1—C3	154.34 (16)	Mn2—C30—K1 ⁱ	124.81 (17)
C7—Mn1—C3	126.59 (15)	C21—C31—H31A	109.5
C1—Mn1—C3	68.29 (15)	C21—C31—H31B	109.5
C6—Mn1—C3	163.72 (15)	H31A—C31—H31B	109.5
C2—Mn1—C5	68.34 (14)	C21—C31—H31C	109.5
C8—Mn1—C5	154.26 (15)	H31A—C31—H31C	109.5
C10—Mn1—C5	163.49 (16)	H31B—C31—H31C	109.5
C9—Mn1—C5	126.28 (17)	C22—C32—H32A	109.5
C7—Mn1—C5	119.63 (14)	C22—C32—H32B	109.5
C1—Mn1—C5	40.58 (14)	H32A—C32—H32B	109.5
C6—Mn1—C5	107.69 (14)	C22—C32—H32C	109.5
C3—Mn1—C5	68.41 (14)	H32A—C32—H32C	109.5
C2—Mn1—C4	67.96 (13)	H32B—C32—H32C	109.5
C8—Mn1—C4	119.91 (15)	C23—C33—H33A	109.5
C10—Mn1—C4	154.53 (17)	C23—C33—H33B	109.5
C9—Mn1—C4	163.87 (17)	H33A—C33—H33B	109.5
C7—Mn1—C4	108.17 (11)	C23—C33—H33C	109.5
C1—Mn1—C4	68.10 (14)	H33A—C33—H33C	109.5
C6—Mn1—C4	126.52 (14)	H33B—C33—H33C	109.5

C3—Mn1—C4	40.41 (17)	C24—C34—H34A	109.5
C5—Mn1—C4	40.66 (17)	C24—C34—H34B	109.5
C2—C1—C5	107.9 (4)	H34A—C34—H34B	109.5
C2—C1—C11	127.5 (4)	C24—C34—H34C	109.5
C5—C1—C11	124.5 (4)	H34A—C34—H34C	109.5
C2—C1—Mn1	69.3 (2)	H34B—C34—H34C	109.5
C5—C1—Mn1	69.89 (19)	C25—C35—H35A	109.5
C11—C1—Mn1	129.0 (3)	C25—C35—H35B	109.5
C2—C1—K2	76.3 (2)	H35A—C35—H35B	109.5
C5—C1—K2	82.0 (2)	C25—C35—H35C	109.5
C11—C1—K2	106.2 (2)	H35A—C35—H35C	109.5
Mn1—C1—K2	124.78 (17)	H35B—C35—H35C	109.5
C1—C2—C3	108.6 (4)	C26—C36—H36A	109.5
C1—C2—C12	126.2 (4)	C26—C36—H36B	109.5
C3—C2—C12	125.0 (4)	H36A—C36—H36B	109.5
C1—C2—Mn1	70.1 (2)	C26—C36—H36C	109.5
C3—C2—Mn1	70.4 (2)	H36A—C36—H36C	109.5
C12—C2—Mn1	128.5 (3)	H36B—C36—H36C	109.5
C1—C2—K2	76.5 (2)	C27—C37—H37A	109.5
C3—C2—K2	81.5 (2)	C27—C37—H37B	109.5
C12—C2—K2	106.0 (2)	H37A—C37—H37B	109.5
Mn1—C2—K2	125.37 (16)	C27—C37—H37C	109.5
C4—C3—C2	107.5 (4)	H37A—C37—H37C	109.5
C4—C3—C13	126.1 (4)	H37B—C37—H37C	109.5
C2—C3—C13	126.3 (4)	C28—C38—H38A	109.5
C4—C3—Mn1	69.8 (2)	C28—C38—H38B	109.5
C2—C3—Mn1	69.1 (2)	H38A—C38—H38B	109.5
C13—C3—Mn1	128.4 (3)	C28—C38—H38C	109.5
C4—C3—K2	80.1 (2)	H38A—C38—H38C	109.5
C2—C3—K2	71.9 (2)	H38B—C38—H38C	109.5
C13—C3—K2	112.1 (2)	C29—C39—H39A	109.5
Mn1—C3—K2	119.26 (17)	C29—C39—H39B	109.5
C3—C4—C5	108.5 (3)	H39A—C39—H39B	109.5
C3—C4—C14	126.5 (4)	C29—C39—H39C	109.5
C5—C4—C14	124.9 (4)	H39A—C39—H39C	109.5
C3—C4—Mn1	69.8 (2)	H39B—C39—H39C	109.5
C5—C4—Mn1	69.61 (19)	C30—C40—H40A	109.5
C14—C4—Mn1	129.7 (2)	C30—C40—H40B	109.5
C3—C4—K2	74.05 (17)	H40A—C40—H40B	109.5
C5—C4—K2	74.64 (17)	C30—C40—H40C	109.5
C14—C4—K2	114.14 (19)	H40A—C40—H40C	109.5

Mn1—C4—K2	116.13 (12)	H40B—C40—H40C	109.5
C1—C5—C4	107.5 (3)	C41—O1—C44	108.5 (4)
C1—C5—C15	126.7 (4)	C41—O1—K2	117.3 (3)
C4—C5—C15	125.8 (3)	C44—O1—K2	133.1 (3)
C1—C5—Mn1	69.5 (2)	O1—C41—C42	107.4 (4)
C4—C5—Mn1	69.7 (2)	O1—C41—H41A	110.2
C15—C5—Mn1	128.6 (3)	C42—C41—H41A	110.2
C1—C5—K2	71.46 (19)	O1—C41—H41B	110.2
C4—C5—K2	79.43 (18)	C42—C41—H41B	110.2
C15—C5—K2	112.6 (2)	H41A—C41—H41B	108.5
Mn1—C5—K2	118.68 (16)	C43—C42—C41	105.3 (5)
C7—C6—C9	107.9 (3)	C43—C42—H42A	110.7
C7—C6—C16	125.5 (3)	C41—C42—H42A	110.7
C9—C6—C16	126.5 (4)	C43—C42—H42B	110.7
C7—C6—Mn1	69.72 (18)	C41—C42—H42B	110.7
C9—C6—Mn1	69.6 (2)	H42A—C42—H42B	108.8
C16—C6—Mn1	129.0 (2)	C42—C43—C44	105.9 (5)
C7—C6—K2 ⁱ	74.08 (18)	C42—C43—H43A	110.6
C9—C6—K2 ⁱ	76.5 (2)	C44—C43—H43A	110.6
C16—C6—K2 ⁱ	112.7 (2)	C42—C43—H43B	110.6
Mn1—C6—K2 ⁱ	118.20 (15)	C44—C43—H43B	110.6
C6—C7—C8	108.2 (2)	H43A—C43—H43B	108.7
C6—C7—C17	125.6 (4)	O1—C44—C43	108.2 (4)
C8—C7—C17	126.2 (4)	O1—C44—H44A	110.1
C6—C7—Mn1	69.92 (18)	C43—C44—H44A	110.1
C8—C7—Mn1	69.55 (17)	O1—C44—H44B	110.1
C17—C7—Mn1	127.0 (2)	C43—C44—H44B	110.1
C6—C7—K2 ⁱ	79.93 (18)	H44A—C44—H44B	108.4
C8—C7—K2 ⁱ	74.45 (18)	C45—O2—C48	109.0 (4)
C17—C7—K2 ⁱ	111.47 (18)	C45—O2—K1 ⁱⁱ	124.9 (3)
Mn1—C7—K2 ⁱ	121.46 (12)	C48—O2—K1 ⁱⁱ	125.6 (3)
C7—C8—C10	107.4 (3)	O2—C45—C46	107.3 (4)
C7—C8—C18	126.8 (3)	O2—C45—H45A	110.2
C10—C8—C18	125.6 (4)	C46—C45—H45A	110.2
C7—C8—Mn1	69.65 (18)	O2—C45—H45B	110.2
C10—C8—Mn1	69.6 (2)	C46—C45—H45B	110.2
C18—C8—Mn1	129.6 (3)	H45A—C45—H45B	108.5
C7—C8—K2 ⁱ	78.73 (18)	C47—C46—C45	103.5 (5)
C10—C8—K2 ⁱ	77.88 (19)	C47—C46—H46A	111.1
C18—C8—K2 ⁱ	106.4 (2)	C45—C46—H46A	111.1
Mn1—C8—K2 ⁱ	124.00 (16)	C47—C46—H46B	111.1

C10—C9—C6	108.3 (4)	C45—C46—H46B	111.1
C10—C9—C20	124.7 (4)	H46A—C46—H46B	109.0
C6—C9—C20	127.0 (4)	C46—C47—C48	103.1 (5)
C10—C9—Mn1	69.8 (2)	C46—C47—H47A	111.1
C6—C9—Mn1	69.8 (2)	C48—C47—H47A	111.1
C20—C9—Mn1	127.9 (3)	C46—C47—H47B	111.1
C10—C9—K2 ⁱ	73.7 (2)	C48—C47—H47B	111.1
C6—C9—K2 ⁱ	77.6 (2)	H47A—C47—H47B	109.1
C20—C9—K2 ⁱ	113.1 (2)	O2—C48—C47	104.7 (5)
Mn1—C9—K2 ⁱ	118.91 (15)	O2—C48—H48A	110.8
C9—C10—C8	108.2 (4)	C47—C48—H48A	110.8
C9—C10—C19	125.2 (4)	O2—C48—H48B	110.8
C8—C10—C19	126.5 (4)	C47—C48—H48B	110.8
C9—C10—Mn1	69.8 (2)	H48A—C48—H48B	108.9
C8—C10—Mn1	69.6 (2)	C49—O3—C52	108.9 (4)
C19—C10—Mn1	128.5 (2)	C49—O3—K1	117.2 (3)
C9—C10—K2 ⁱ	80.2 (2)	C52—O3—K1	132.6 (3)
C8—C10—K2 ⁱ	75.23 (19)	O3—C49—C50	107.3 (4)
C19—C10—K2 ⁱ	109.1 (2)	O3—C49—H49A	110.3
Mn1—C10—K2 ⁱ	122.44 (15)	C50—C49—H49A	110.3
C1—C11—H11A	109.5	O3—C49—H49B	110.3
C1—C11—H11B	109.5	C50—C49—H49B	110.3
H11A—C11—H11B	109.5	H49A—C49—H49B	108.5
C1—C11—H11C	109.5	C51—C50—C49	106.8 (5)
H11A—C11—H11C	109.5	C51—C50—H50A	110.4
H11B—C11—H11C	109.5	C49—C50—H50A	110.4
C2—C12—H12A	109.5	C51—C50—H50B	110.4
C2—C12—H12B	109.5	C49—C50—H50B	110.4
H12A—C12—H12B	109.5	H50A—C50—H50B	108.6
C2—C12—H12C	109.5	C50—C51—C52	107.1 (5)
H12A—C12—H12C	109.5	C50—C51—H51A	110.3
H12B—C12—H12C	109.5	C52—C51—H51A	110.3
C3—C13—H13A	109.5	C50—C51—H51B	110.3
C3—C13—H13B	109.5	C52—C51—H51B	110.3
H13A—C13—H13B	109.5	H51A—C51—H51B	108.6
C3—C13—H13C	109.5	O3—C52—C51	107.0 (4)
H13A—C13—H13C	109.5	O3—C52—H52A	110.3
H13B—C13—H13C	109.5	C51—C52—H52A	110.3
C4—C14—H14A	109.5	O3—C52—H52B	110.3
C4—C14—H14B	109.5	C51—C52—H52B	110.3
H14A—C14—H14B	109.5	H52A—C52—H52B	108.6

C4—C14—H14C	109.5	C53—O4—C56	108.1 (3)
H14A—C14—H14C	109.5	C53—O4—K2	125.0 (2)
H14B—C14—H14C	109.5	C56—O4—K2	126.3 (3)
C5—C15—H15A	109.5	O4—C53—C54	105.5 (4)
C5—C15—H15B	109.5	O4—C53—H53A	110.6
H15A—C15—H15B	109.5	C54—C53—H53A	110.6
C5—C15—H15C	109.5	O4—C53—H53B	110.6
H15A—C15—H15C	109.5	C54—C53—H53B	110.6
H15B—C15—H15C	109.5	H53A—C53—H53B	108.8
C6—C16—H16A	109.5	C55—C54—C53	110.5 (5)
C6—C16—H16B	109.5	C55—C54—H54A	109.6
H16A—C16—H16B	109.5	C53—C54—H54A	109.6
C6—C16—H16C	109.5	C55—C54—H54B	109.6
H16A—C16—H16C	109.5	C53—C54—H54B	109.6
H16B—C16—H16C	109.5	H54A—C54—H54B	108.1
C7—C17—H17A	109.5	C54—C55—C56	107.1 (5)
C7—C17—H17B	109.5	C54—C55—H55A	110.3
H17A—C17—H17B	109.5	C56—C55—H55A	110.3
C7—C17—H17C	109.5	C54—C55—H55B	110.3
H17A—C17—H17C	109.5	C56—C55—H55B	110.3
H17B—C17—H17C	109.5	H55A—C55—H55B	108.5
C8—C18—H18A	109.5	O4—C56—C55	105.0 (4)
C8—C18—H18B	109.5	O4—C56—H56A	110.7
H18A—C18—H18B	109.5	C55—C56—H56A	110.7
C8—C18—H18C	109.5	O4—C56—H56B	110.7
H18A—C18—H18C	109.5	C55—C56—H56B	110.7
H18B—C18—H18C	109.5	H56A—C56—H56B	108.8
C10—C19—H19A	109.5	O2 ⁱⁱⁱ —K1—O3	100.61 (10)
C10—C19—H19B	109.5	O2 ⁱⁱⁱ —K1—C23	122.12 (10)
H19A—C19—H19B	109.5	O3—K1—C23	91.87 (10)
C10—C19—H19C	109.5	O2 ⁱⁱⁱ —K1—C30 ^{iv}	99.25 (10)
H19A—C19—H19C	109.5	O3—K1—C30 ^{iv}	124.96 (10)
H19B—C19—H19C	109.5	C23—K1—C30 ^{iv}	118.70 (10)
C9—C20—H20A	109.5	O2 ⁱⁱⁱ —K1—C29 ^{iv}	123.75 (10)
C9—C20—H20B	109.5	O3—K1—C29 ^{iv}	104.65 (11)
H20A—C20—H20B	109.5	C23—K1—C29 ^{iv}	106.45 (10)
C9—C20—H20C	109.5	C30 ^{iv} —K1—C29 ^{iv}	27.12 (10)
H20A—C20—H20C	109.5	O2 ⁱⁱⁱ —K1—C24	98.36 (10)
H20B—C20—H20C	109.5	O3—K1—C24	83.08 (9)
C30—Mn2—C22	152.03 (16)	C23—K1—C24	27.33 (10)
C30—Mn2—C26	40.94 (14)	C30 ^{iv} —K1—C24	142.83 (10)

C22—Mn2—C26	118.22 (14)	C29 ^{iv} —K1—C24	133.72 (10)
C30—Mn2—C23	166.07 (15)	O2 ⁱⁱⁱ —K1—C22	112.76 (11)
C22—Mn2—C23	40.63 (15)	O3—K1—C22	118.84 (10)
C26—Mn2—C23	151.66 (15)	C23—K1—C22	26.98 (10)
C30—Mn2—C24	127.82 (14)	C30 ^{iv} —K1—C22	99.05 (9)
C22—Mn2—C24	68.29 (13)	C29 ^{iv} —K1—C22	97.37 (9)
C26—Mn2—C24	165.97 (17)	C24—K1—C22	43.82 (9)
C23—Mn2—C24	41.00 (14)	O2 ⁱⁱⁱ —K1—C26 ^{iv}	80.14 (9)
C30—Mn2—C27	68.37 (14)	O3—K1—C26 ^{iv}	110.64 (10)
C22—Mn2—C27	108.20 (13)	C23—K1—C26 ^{iv}	145.62 (10)
C26—Mn2—C27	40.38 (16)	C30 ^{iv} —K1—C26 ^{iv}	26.91 (10)
C23—Mn2—C27	118.28 (15)	C29 ^{iv} —K1—C26 ^{iv}	44.03 (10)
C24—Mn2—C27	152.48 (17)	C24—K1—C26 ^{iv}	166.27 (11)
C30—Mn2—C28	68.44 (16)	C22—K1—C26 ^{iv}	124.13 (10)
C22—Mn2—C28	128.00 (16)	O2 ⁱⁱⁱ —K1—C28 ^{iv}	116.86 (10)
C26—Mn2—C28	68.17 (15)	O3—K1—C28 ^{iv}	81.84 (10)
C23—Mn2—C28	107.97 (16)	C23—K1—C28 ^{iv}	120.82 (11)
C24—Mn2—C28	118.87 (16)	C30 ^{iv} —K1—C28 ^{iv}	43.58 (10)
C27—Mn2—C28	40.41 (16)	C29 ^{iv} —K1—C28 ^{iv}	26.37 (10)
C30—Mn2—C29	40.72 (14)	C24—K1—C28 ^{iv}	143.62 (11)
C22—Mn2—C29	165.89 (16)	C22—K1—C28 ^{iv}	120.58 (10)
C26—Mn2—C29	68.31 (14)	C26 ^{iv} —K1—C28 ^{iv}	43.07 (10)
C23—Mn2—C29	128.01 (16)	O2 ⁱⁱⁱ —K1—C27 ^{iv}	91.04 (10)
C24—Mn2—C29	108.45 (14)	O3—K1—C27 ^{iv}	85.55 (10)
C27—Mn2—C29	67.93 (14)	C23—K1—C27 ^{iv}	146.55 (11)
C28—Mn2—C29	40.40 (16)	C30 ^{iv} —K1—C27 ^{iv}	43.30 (10)
C30—Mn2—C25	107.89 (14)	C29 ^{iv} —K1—C27 ^{iv}	43.17 (10)
C22—Mn2—C25	68.38 (13)	C24—K1—C27 ^{iv}	166.39 (12)
C26—Mn2—C25	128.14 (17)	C22—K1—C27 ^{iv}	139.77 (9)
C23—Mn2—C25	68.61 (14)	C26 ^{iv} —K1—C27 ^{iv}	25.98 (11)
C24—Mn2—C25	40.30 (14)	C28 ^{iv} —K1—C27 ^{iv}	25.83 (11)
C27—Mn2—C25	166.02 (17)	O2 ⁱⁱⁱ —K1—C25	78.69 (9)
C28—Mn2—C25	152.22 (15)	O3—K1—C25	102.96 (9)
C29—Mn2—C25	118.69 (15)	C23—K1—C25	43.48 (10)
C30—Mn2—C21	118.05 (16)	C30 ^{iv} —K1—C25	131.15 (10)
C22—Mn2—C21	40.83 (15)	C29 ^{iv} —K1—C25	139.46 (10)
C26—Mn2—C21	107.86 (15)	C24—K1—C25	25.81 (9)
C23—Mn2—C21	68.73 (14)	C22—K1—C25	42.76 (8)
C24—Mn2—C21	68.21 (14)	C26 ^{iv} —K1—C25	142.92 (11)
C27—Mn2—C21	128.05 (15)	C28 ^{iv} —K1—C25	162.95 (10)
C28—Mn2—C21	165.98 (15)	C27 ^{iv} —K1—C25	167.64 (11)

C29—Mn2—C21	152.16 (15)	O2 ⁱⁱⁱ —K1—C21	86.76 (10)
C25—Mn2—C21	40.64 (14)	O3—K1—C21	125.73 (9)
C25—C21—C22	107.2 (3)	C23—K1—C21	43.53 (9)
C25—C21—C31	126.4 (4)	C30 ^{iv} —K1—C21	106.14 (10)
C22—C21—C31	126.2 (3)	C29 ^{iv} —K1—C21	115.29 (10)
C25—C21—Mn2	69.5 (2)	C24—K1—C21	42.79 (9)
C22—C21—Mn2	68.91 (18)	C22—K1—C21	26.06 (9)
C31—C21—Mn2	130.2 (3)	C26 ^{iv} —K1—C21	123.56 (11)
C25—C21—K1	76.9 (2)	C28 ^{iv} —K1—C21	141.40 (11)
C22—C21—K1	71.14 (18)	C27 ^{iv} —K1—C21	148.52 (10)
C31—C21—K1	114.1 (2)	C25—K1—C21	25.59 (9)
Mn2—C21—K1	115.50 (15)	O4—K2—O1	100.45 (9)
C23—C22—C21	108.8 (3)	O4—K2—C2	123.46 (10)
C23—C22—C32	126.2 (4)	O1—K2—C2	102.82 (10)
C21—C22—C32	125.0 (4)	O4—K2—C1	99.81 (11)
C23—C22—Mn2	69.74 (19)	O1—K2—C1	124.30 (10)
C21—C22—Mn2	70.27 (18)	C2—K2—C1	27.25 (9)
C32—C22—Mn2	127.0 (2)	O4—K2—C8 ^{iv}	123.90 (9)
C23—C22—K1	72.73 (18)	O1—K2—C8 ^{iv}	91.04 (10)
C21—C22—K1	82.80 (19)	C2—K2—C8 ^{iv}	106.43 (10)
C32—C22—K1	110.30 (18)	C1—K2—C8 ^{iv}	118.07 (10)
Mn2—C22—K1	122.42 (13)	O4—K2—C10 ^{iv}	100.26 (9)
C22—C23—C24	107.2 (3)	O1—K2—C10 ^{iv}	82.75 (9)
C22—C23—C33	126.8 (3)	C2—K2—C10 ^{iv}	133.21 (10)
C24—C23—C33	125.9 (3)	C1—K2—C10 ^{iv}	142.14 (10)
C22—C23—Mn2	69.63 (19)	C8 ^{iv} —K2—C10 ^{iv}	26.89 (9)
C24—C23—Mn2	69.6 (2)	O4—K2—C7 ^{iv}	115.26 (10)
C33—C23—Mn2	129.3 (3)	O1—K2—C7 ^{iv}	117.83 (10)
C22—C23—K1	80.29 (19)	C2—K2—C7 ^{iv}	97.61 (9)
C24—C23—K1	79.5 (2)	C1—K2—C7 ^{iv}	98.58 (9)
C33—C23—K1	103.8 (2)	C8 ^{iv} —K2—C7 ^{iv}	26.82 (10)
Mn2—C23—K1	126.90 (17)	C10 ^{iv} —K2—C7 ^{iv}	43.65 (9)
C25—C24—C23	108.6 (3)	O4—K2—C3	114.71 (10)
C25—C24—C34	125.2 (4)	O1—K2—C3	80.48 (10)
C23—C24—C34	126.2 (4)	C2—K2—C3	26.58 (10)
C25—C24—Mn2	70.2 (2)	C1—K2—C3	43.98 (10)
C23—C24—Mn2	69.4 (2)	C8 ^{iv} —K2—C3	121.34 (11)
C34—C24—Mn2	128.2 (2)	C10 ^{iv} —K2—C3	143.33 (11)
C25—C24—K1	83.2 (2)	C7 ^{iv} —K2—C3	121.23 (10)
C23—C24—K1	73.1 (2)	O4—K2—C5	79.79 (9)
C34—C24—K1	108.6 (2)	O1—K2—C5	111.56 (9)

Mn2—C24—K1	122.86 (14)	C2—K2—C5	43.75 (10)
C24—C25—C21	108.2 (3)	C1—K2—C5	26.58 (9)
C24—C25—C35	125.3 (4)	C8 ^{iv} —K2—C5	144.64 (10)
C21—C25—C35	126.4 (4)	C10 ^{iv} —K2—C5	165.54 (10)
C24—C25—Mn2	69.5 (2)	C7 ^{iv} —K2—C5	123.18 (9)
C21—C25—Mn2	69.9 (2)	C3—K2—C5	43.17 (9)
C35—C25—Mn2	128.1 (2)	O4—K2—C9 ^{iv}	80.64 (9)
C24—C25—K1	71.0 (2)	O1—K2—C9 ^{iv}	103.08 (9)
C21—C25—K1	77.5 (2)	C2—K2—C9 ^{iv}	139.96 (10)
C35—C25—K1	115.8 (2)	C1—K2—C9 ^{iv}	131.19 (10)
Mn2—C25—K1	115.97 (13)	C8 ^{iv} —K2—C9 ^{iv}	43.37 (10)
C27—C26—C30	107.7 (3)	C10 ^{iv} —K2—C9 ^{iv}	26.08 (8)
C27—C26—C36	126.3 (4)	C7 ^{iv} —K2—C9 ^{iv}	42.90 (8)
C30—C26—C36	126.0 (4)	C3—K2—C9 ^{iv}	163.63 (10)
C27—C26—Mn2	69.9 (2)	C5—K2—C9 ^{iv}	142.65 (11)
C30—C26—Mn2	69.0 (2)	O4—K2—C6 ^{iv}	89.30 (10)
C36—C26—Mn2	126.9 (2)	O1—K2—C6 ^{iv}	125.70 (9)
C27—C26—K1 ⁱ	80.27 (19)	C2—K2—C6 ^{iv}	115.60 (10)
C30—C26—K1 ⁱ	73.60 (19)	C1—K2—C6 ^{iv}	105.80 (10)
C36—C26—K1 ⁱ	112.1 (2)	C8 ^{iv} —K2—C6 ^{iv}	43.35 (8)
Mn2—C26—K1 ⁱ	120.82 (15)	C10 ^{iv} —K2—C6 ^{iv}	43.01 (10)
C26—C27—C28	108.5 (3)	C7 ^{iv} —K2—C6 ^{iv}	25.99 (10)
C26—C27—C37	125.3 (4)	C3—K2—C6 ^{iv}	141.98 (10)
C28—C27—C37	126.1 (4)	C5—K2—C6 ^{iv}	122.74 (10)
C26—C27—Mn2	69.7 (2)	C9 ^{iv} —K2—C6 ^{iv}	25.91 (9)
C28—C27—Mn2	69.8 (2)	O4—K2—C4	88.92 (10)
C37—C27—Mn2	129.8 (2)	O1—K2—C4	86.11 (10)
C26—C27—K1 ⁱ	73.75 (18)	C2—K2—C4	43.02 (9)
C28—C27—K1 ⁱ	76.06 (19)	C1—K2—C4	43.20 (9)
C37—C27—K1 ⁱ	112.9 (2)	C8 ^{iv} —K2—C4	146.94 (11)
Mn2—C27—K1 ⁱ	117.24 (13)	C10 ^{iv} —K2—C4	166.68 (12)
C27—C28—C29	108.0 (3)	C7 ^{iv} —K2—C4	139.59 (8)
C27—C28—C38	126.4 (4)	C3—K2—C4	25.84 (11)
C29—C28—C38	125.4 (4)	C5—K2—C4	25.93 (11)
C27—C28—Mn2	69.8 (2)	C9 ^{iv} —K2—C4	167.13 (12)
C29—C28—Mn2	69.9 (2)	C6 ^{iv} —K2—C4	147.87 (10)

Symmetry codes: (i) $x-1/2, -y+1, z$; (ii) $-x-1/2, y, z-1/2$; (iii) $-x-1/2, y, z+1/2$; (iv) $x+1/2, -y+1, z$.

Cp*₂Co²⁺ (Sb₂F₁₁)₂

C ₂₀ H ₃₀ CoF ₂₂ Sb ₄	Z = 2
M _r = 1234.36	F(000) = 1158
Monoclinic, P2 ₁ /n	D _x = 2.268 Mg m ⁻³
a = 9.581 (10) Å	Mo Kα radiation, λ = 0.71073 Å
b = 18.231 (16) Å	μ = 3.53 mm ⁻¹
c = 10.812 (10) Å	T = 143 K
β = 106.86 (3)°	Irreg, amber
V = 1807 (3) Å ³	0.25 × 0.2 × 0.1 mm

Data collection

CCD area detector diffractometer	5464 independent reflections
Radiation source: fine-focus sealed tube	4411 reflections with I > 2σ(I)
Graphite monochromator	R _{int} = 0.033
phi and ω scans	θ _{max} = 30.6°, θ _{min} = 2.2°
Absorption correction: multi-scan	h = -13→13
T _{min} = 0.678, T _{max} = 1.000	k = -25→25
28069 measured reflections	l = -15→14

Refinement

Refinement on F ²	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
R[F ² > 2σ(F ²)] = 0.031	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
wR(F ²) = 0.066	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0221P) ² + 3.5426P] where P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
S = 1.10	(Δ/σ) _{max} = 0.001
5464 reflections	Δ _{max} = 1.02 e Å ⁻³
220 parameters	Δ _{min} = -0.61 e Å ⁻³
0 restraints	Extinction correction: SHELXL, F _c * = kF _c [1 + 0.001xF _c ² λ ³ /sin(2θ)] ^{-1/4}
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction coefficient: 0.00039 (7)

Special details

Geometry. All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell

parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Sb1	-0.06824 (2)	0.123701 (12)	0.59936 (2)	0.02633 (6)
Sb2	0.18388 (2)	0.157340 (12)	0.37067 (2)	0.02497 (6)
Co3	0.5000	0.0000	1.0000	0.01841 (11)
F6	-0.1655 (3)	0.20475 (13)	0.5083 (2)	0.0494 (6)
F7	-0.2007 (3)	0.06113 (13)	0.4870 (2)	0.0443 (6)
F5	0.3255 (3)	0.11155 (13)	0.5032 (2)	0.0472 (6)
F4	0.2024 (3)	0.24243 (12)	0.4712 (2)	0.0391 (5)
F9	0.0792 (3)	0.18648 (14)	0.6929 (2)	0.0465 (6)
F3	0.0212 (3)	0.19678 (15)	0.2497 (2)	0.0539 (7)
F8	0.0505 (3)	0.04398 (13)	0.6716 (3)	0.0540 (7)
F10	-0.1680 (3)	0.12359 (16)	0.7231 (3)	0.0590 (7)
F1	0.3159 (3)	0.18855 (14)	0.2855 (2)	0.0500 (6)
F2	0.1484 (2)	0.06833 (11)	0.2799 (2)	0.0352 (5)
C3	0.2966 (3)	0.05387 (17)	0.9245 (3)	0.0189 (5)
C2	0.3920 (3)	0.07065 (16)	0.8451 (3)	0.0189 (5)
C8	0.2270 (4)	0.10906 (19)	0.9909 (3)	0.0297 (7)
H8A	0.1313	0.1229	0.9334	0.045*
H8B	0.2891	0.1527	1.0123	0.045*
H8C	0.2150	0.0876	1.0703	0.045*
C1	0.4284 (3)	0.00184 (16)	0.7943 (3)	0.0177 (5)
C4	0.2757 (3)	-0.02479 (17)	0.9224 (3)	0.0197 (6)
C7	0.4380 (4)	0.14602 (17)	0.8173 (3)	0.0266 (7)
H7A	0.5324	0.1432	0.7993	0.040*
H7B	0.4467	0.1777	0.8924	0.040*
H7C	0.3649	0.1664	0.7420	0.040*
C9	0.1788 (4)	-0.0656 (2)	0.9860 (3)	0.0288 (7)
H9A	0.1803	-0.0412	1.0671	0.043*
H9B	0.2141	-0.1161	1.0041	0.043*
H9C	0.0788	-0.0663	0.9283	0.043*
C6	0.5201 (3)	-0.00645 (18)	0.7043 (3)	0.0248 (6)
H6A	0.4580	-0.0031	0.6147	0.037*

H6B	0.5689	-0.0543	0.7182	0.037*
H6C	0.5935	0.0326	0.7208	0.037*
F11	0.0395 (3)	0.12160 (14)	0.4623 (3)	0.0532 (7)
C5	0.3568 (3)	-0.05722 (16)	0.8421 (3)	0.0186 (5)
C10	0.3617 (4)	-0.13742 (17)	0.8105 (3)	0.0278 (7)
H10A	0.3544	-0.1669	0.8843	0.042*
H10B	0.4539	-0.1484	0.7922	0.042*
H10C	0.2800	-0.1492	0.7346	0.042*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sb1	0.02909 (11)	0.02765 (11)	0.02206 (11)	-0.00216 (9)	0.00714 (8)	0.00219 (8)
Sb2	0.02858 (11)	0.02465 (11)	0.02202 (11)	0.00507 (8)	0.00791 (8)	-0.00316 (8)
Co3	0.0165 (2)	0.0235 (3)	0.0136 (3)	-0.0013 (2)	0.0017 (2)	0.0016 (2)
F6	0.0634 (16)	0.0403 (13)	0.0435 (14)	0.0169 (12)	0.0139 (12)	0.0114 (11)
F7	0.0405 (12)	0.0473 (14)	0.0373 (12)	-0.0138 (10)	-0.0008 (10)	-0.0004 (10)
F5	0.0510 (14)	0.0436 (13)	0.0359 (12)	0.0156 (11)	-0.0049 (10)	0.0004 (10)
F4	0.0502 (13)	0.0310 (11)	0.0370 (12)	0.0021 (10)	0.0140 (10)	-0.0132 (9)
F9	0.0544 (14)	0.0449 (13)	0.0367 (13)	-0.0188 (11)	0.0076 (11)	-0.0082 (10)
F3	0.0520 (15)	0.0517 (15)	0.0437 (14)	0.0201 (12)	-0.0088 (11)	-0.0060 (12)
F8	0.0495 (14)	0.0358 (13)	0.0595 (16)	0.0042 (11)	-0.0112 (12)	0.0105 (12)
F10	0.0768 (19)	0.0668 (18)	0.0485 (15)	-0.0159 (15)	0.0418 (14)	-0.0003 (13)
F1	0.0663 (16)	0.0446 (13)	0.0526 (15)	-0.0122 (12)	0.0385 (13)	-0.0105 (11)
F2	0.0431 (12)	0.0306 (11)	0.0346 (11)	-0.0010 (9)	0.0155 (9)	-0.0096 (9)
C3	0.0168 (13)	0.0249 (14)	0.0128 (13)	0.0014 (11)	0.0008 (10)	0.0008 (11)
C2	0.0184 (13)	0.0202 (13)	0.0165 (13)	-0.0006 (10)	0.0026 (10)	0.0021 (11)
C8	0.0341 (17)	0.0330 (18)	0.0231 (16)	0.0085 (14)	0.0100 (14)	-0.0019 (13)
C1	0.0173 (12)	0.0219 (13)	0.0128 (13)	0.0018 (10)	0.0027 (10)	0.0019 (10)
C4	0.0171 (13)	0.0272 (15)	0.0140 (13)	-0.0011 (11)	0.0032 (10)	0.0017 (11)
C7	0.0325 (17)	0.0218 (15)	0.0240 (16)	-0.0030 (12)	0.0056 (13)	0.0038 (12)
C9	0.0261 (15)	0.0371 (18)	0.0246 (16)	-0.0080 (14)	0.0097 (13)	0.0032 (14)
C6	0.0261 (15)	0.0308 (16)	0.0197 (15)	0.0024 (13)	0.0101 (12)	0.0026 (12)
F11	0.0636 (16)	0.0535 (15)	0.0585 (16)	-0.0164 (13)	0.0428 (14)	-0.0217 (13)
C5	0.0176 (13)	0.0205 (13)	0.0158 (13)	-0.0008 (10)	0.0018 (10)	0.0014 (11)
C10	0.0370 (18)	0.0219 (15)	0.0224 (16)	-0.0022 (13)	0.0053 (13)	-0.0019 (12)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$) for (cpcosb)

Sb1—F10	1.856 (3)	Co3—C5	2.128 (3)
Sb1—F6	1.868 (3)	Co3—C5 ⁱ	2.128 (3)
Sb1—F7	1.869 (2)	Co3—C1 ⁱ	2.129 (3)

Sb1—F9	1.871 (2)	Co3—C1	2.129 (3)
Sb1—F8	1.871 (3)	Co3—C2 ⁱ	2.128 (3)
Sb1—F11	2.037 (3)	Co3—C2	2.128 (3)
Sb2—F1	1.857 (3)	C3—C4	1.447 (4)
Sb2—F5	1.861 (2)	C3—C2	1.457 (4)
Sb2—F3	1.864 (3)	C3—C8	1.500 (4)
Sb2—F4	1.873 (2)	C2—C1	1.451 (4)
Sb2—F2	1.876 (2)	C2—C7	1.500 (4)
Sb2—F11	2.029 (3)	C1—C5	1.450 (4)
Co3—C4	2.117 (3)	C1—C6	1.497 (4)
Co3—C4 ⁱ	2.117 (3)	C4—C5	1.449 (4)
Co3—C3 ⁱ	2.122 (3)	C4—C9	1.503 (4)
Co3—C3	2.122 (3)	C5—C10	1.505 (4)
F10—Sb1—F6	95.65 (13)	C3 ⁱ —Co3—C1	113.01 (11)
F10—Sb1—F7	94.19 (13)	C3—Co3—C1	66.99 (11)
F6—Sb1—F7	89.96 (13)	C5—Co3—C1	39.83 (11)
F10—Sb1—F9	94.40 (13)	C5 ⁱ —Co3—C1	140.17 (11)
F6—Sb1—F9	89.10 (13)	C1 ⁱ —Co3—C1	180.0
F7—Sb1—F9	171.41 (11)	C4—Co3—C2 ⁱ	112.86 (12)
F10—Sb1—F8	94.38 (14)	C4 ⁱ —Co3—C2 ⁱ	67.14 (12)
F6—Sb1—F8	169.87 (12)	C3 ⁱ —Co3—C2 ⁱ	40.08 (11)
F7—Sb1—F8	90.74 (13)	C3—Co3—C2 ⁱ	139.92 (11)
F9—Sb1—F8	88.70 (13)	C5—Co3—C2 ⁱ	112.83 (13)
F10—Sb1—F11	178.75 (11)	C5 ⁱ —Co3—C2 ⁱ	67.17 (13)
F6—Sb1—F11	84.93 (12)	C1 ⁱ —Co3—C2 ⁱ	39.87 (11)
F7—Sb1—F11	84.70 (12)	C1—Co3—C2 ⁱ	140.13 (11)
F9—Sb1—F11	86.71 (12)	C4—Co3—C2	67.14 (12)
F8—Sb1—F11	85.07 (13)	C4 ⁱ —Co3—C2	112.86 (12)
F1—Sb2—F5	93.99 (14)	C3 ⁱ —Co3—C2	139.92 (11)
F1—Sb2—F3	94.89 (15)	C3—Co3—C2	40.08 (11)
F5—Sb2—F3	171.06 (13)	C5—Co3—C2	67.17 (13)
F1—Sb2—F4	94.06 (11)	C5 ⁱ —Co3—C2	112.83 (13)
F5—Sb2—F4	89.98 (12)	C1 ⁱ —Co3—C2	140.13 (11)
F3—Sb2—F4	90.39 (12)	C1—Co3—C2	39.87 (11)
F1—Sb2—F2	92.95 (11)	C2 ⁱ —Co3—C2	180.000 (1)
F5—Sb2—F2	89.75 (11)	C4—C3—C2	107.9 (2)
F3—Sb2—F2	88.79 (12)	C4—C3—C8	126.4 (3)
F4—Sb2—F2	172.98 (10)	C2—C3—C8	125.7 (3)
F1—Sb2—F11	179.05 (10)	C4—C3—Co3	69.84 (17)
F5—Sb2—F11	85.90 (14)	C2—C3—Co3	70.19 (17)

F3—Sb2—F11	85.21 (15)	C8—C3—Co3	127.8 (2)
F4—Sb2—F11	86.88 (11)	C1—C2—C3	107.5 (2)
F2—Sb2—F11	86.11 (10)	C1—C2—C7	126.9 (3)
C4—Co3—C4 ⁱ	180.0	C3—C2—C7	125.6 (3)
C4—Co3—C3 ⁱ	140.08 (13)	C1—C2—Co3	70.07 (17)
C4 ⁱ —Co3—C3 ⁱ	39.92 (12)	C3—C2—Co3	69.73 (17)
C4—Co3—C3	39.92 (12)	C7—C2—Co3	127.5 (2)
C4 ⁱ —Co3—C3	140.08 (13)	C5—C1—C2	108.5 (2)
C3 ⁱ —Co3—C3	180.00 (16)	C5—C1—C6	125.8 (3)
C4—Co3—C5	39.92 (11)	C2—C1—C6	125.7 (3)
C4 ⁱ —Co3—C5	140.08 (11)	C5—C1—Co3	70.06 (16)
C3 ⁱ —Co3—C5	112.84 (12)	C2—C1—Co3	70.06 (16)
C3—Co3—C5	67.16 (12)	C6—C1—Co3	127.3 (2)
C4—Co3—C5 ⁱ	140.08 (11)	C3—C4—C5	108.5 (2)
C4 ⁱ —Co3—C5 ⁱ	39.92 (11)	C3—C4—C9	125.8 (3)
C3 ⁱ —Co3—C5 ⁱ	67.16 (12)	C5—C4—C9	125.6 (3)
C3—Co3—C5 ⁱ	112.84 (12)	C3—C4—Co3	70.24 (16)
C5—Co3—C5 ⁱ	180.0	C5—C4—Co3	70.45 (17)
C4—Co3—C1 ⁱ	113.16 (11)	C9—C4—Co3	128.0 (2)
C4 ⁱ —Co3—C1 ⁱ	66.84 (11)	Sb2—F11—Sb1	155.56 (14)
C3 ⁱ —Co3—C1 ⁱ	66.99 (11)	C4—C5—C1	107.6 (3)
C3—Co3—C1 ⁱ	113.01 (11)	C4—C5—C10	126.1 (3)
C5—Co3—C1 ⁱ	140.17 (11)	C1—C5—C10	126.3 (3)
C5 ⁱ —Co3—C1 ⁱ	39.83 (11)	C4—C5—Co3	69.64 (18)
C4—Co3—C1	66.84 (11)	C1—C5—Co3	70.11 (17)
C4 ⁱ —Co3—C1	113.16 (11)	C10—C5—Co3	127.1 (2)

Symmetry code: (i) $-x+1, -y, -z+2$.

Cp*₂Co²⁺ (Sb₂F₁₁)₂

C ₂₀ H ₃₀ CoF ₂₂ Sb ₄	$F(000) = 2316$
$M_r = 1234.37$	$D_x = 2.396 \text{ Mg m}^{-3}$
Orthorhombic, <i>Pbcn</i>	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 19.1560 (14) \text{ \AA}$	$\mu = 3.73 \text{ mm}^{-1}$
$b = 10.9083 (8) \text{ \AA}$	$T = 100 \text{ K}$
$c = 16.3736 (11) \text{ \AA}$	Irregular, black
$V = 3421.4 (4) \text{ \AA}^3$	$0.30 \times 0.30 \times 0.30 \text{ mm}$
$Z = 4$	

Data collection

Bruker APEX-II CCD diffractometer	2290 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.071$
phi and ω scans	$\theta_{\text{max}} = 25.4^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.5^\circ$
Absorption correction: multi-scan	$h = -23 \rightarrow 21$
$T_{\text{min}} = 0.496$, $T_{\text{max}} = 0.745$	$k = -12 \rightarrow 13$
20803 measured reflections	$l = -19 \rightarrow 19$
3121 independent reflections	

Refinement

Refinement on F^2	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.041$	All H-atom parameters refined
$wR(F^2) = 0.079$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0139P)^2 + 26.8785P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.08$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
3121 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 1.65 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
273 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -1.04 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	X	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
F10	0.2218 (3)	0.7034 (4)	0.1163 (3)	0.0547 (13)
C5	0.6066 (3)	0.6993 (6)	-0.2285 (4)	0.0208 (15)
C10	0.6586 (4)	0.6466 (9)	-0.2866 (5)	0.0325 (19)
Sb1	0.28732 (3)	0.79775 (5)	0.06336 (3)	0.03028 (14)
Sb2	0.14395 (2)	0.75996 (4)	-0.10948 (3)	0.02547 (13)
Co3	0.5000	0.73983 (12)	-0.2500	0.0178 (3)
F9	0.3210 (2)	0.6595 (4)	0.0105 (3)	0.0473 (12)
F6	0.2181 (2)	0.8084 (4)	-0.0299 (3)	0.0500 (12)
F5	0.0996 (2)	0.6808 (4)	-0.0240 (3)	0.0411 (11)
F8	0.3428 (2)	0.8937 (4)	-0.0030 (3)	0.0543 (14)

F2	0.1001 (2)	0.9052 (4)	-0.0784 (3)	0.0477 (12)
F4	0.1963 (2)	0.6213 (4)	-0.1300 (3)	0.0375 (11)
F3	0.1966 (2)	0.8462 (4)	-0.1849 (3)	0.0428 (12)
C4	0.5933 (3)	0.8265 (6)	-0.2156 (4)	0.0206 (15)
F7	0.2431 (3)	0.9351 (4)	0.1042 (3)	0.0642 (15)
C3	0.5427 (3)	0.8388 (6)	-0.1521 (4)	0.0195 (15)
F11	0.3531 (3)	0.7906 (6)	0.1457 (3)	0.0770 (18)
F1	0.0739 (2)	0.7210 (5)	-0.1832 (3)	0.0496 (13)
C1	0.5629 (3)	0.6323 (6)	-0.1733 (4)	0.0226 (15)
C2	0.5236 (3)	0.7189 (7)	-0.1262 (4)	0.0232 (16)
C8	0.5173 (4)	0.9572 (7)	-0.1171 (5)	0.0266 (16)
C9	0.6312 (4)	0.9290 (8)	-0.2568 (5)	0.0289 (18)
C7	0.4731 (4)	0.6866 (9)	-0.0599 (5)	0.0334 (19)
C6	0.5627 (5)	0.4953 (7)	-0.1619 (5)	0.0295 (18)
H91	0.638 (4)	0.907 (7)	-0.309 (5)	0.04 (2)*
H83	0.467 (3)	0.944 (5)	-0.090 (3)	0.003 (14)*
H103	0.642 (4)	0.577 (7)	-0.312 (4)	0.04 (2)*
H92	0.674 (4)	0.944 (7)	-0.235 (4)	0.04 (2)*
H81	0.552 (3)	0.982 (6)	-0.079 (4)	0.021 (18)*
H101	0.665 (4)	0.701 (7)	-0.334 (5)	0.04 (2)*
H71	0.503 (6)	0.665 (10)	-0.007 (7)	0.09 (3)*
H61	0.582 (4)	0.459 (6)	-0.206 (4)	0.03 (2)*
H102	0.697 (5)	0.623 (8)	-0.262 (5)	0.07 (3)*
H62	0.518 (4)	0.472 (7)	-0.147 (4)	0.03 (2)*
H72	0.452 (4)	0.623 (8)	-0.072 (5)	0.04 (2)*
H82	0.511 (4)	1.024 (8)	-0.156 (5)	0.05 (2)*
H73	0.441 (5)	0.759 (9)	-0.049 (5)	0.07 (3)*
H93	0.604 (4)	0.997 (8)	-0.255 (5)	0.04 (2)*
H63	0.597 (5)	0.481 (8)	-0.118 (6)	0.06 (3)*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
F10	0.064 (3)	0.039 (3)	0.061 (3)	0.007 (2)	0.036 (3)	0.007 (3)
C5	0.024 (4)	0.021 (4)	0.017 (3)	0.000 (3)	-0.007 (3)	0.005 (3)
C10	0.020 (4)	0.036 (5)	0.042 (5)	0.005 (4)	-0.003 (4)	-0.010 (4)
Sb1	0.0388 (3)	0.0245 (3)	0.0275 (2)	-0.0015 (2)	-0.0012 (2)	0.0019 (2)
Sb2	0.0244 (2)	0.0209 (3)	0.0312 (2)	-0.0002 (2)	0.0032 (2)	-0.0011 (2)
Co3	0.0178 (6)	0.0186 (7)	0.0169 (6)	0.000	-0.0017 (5)	0.000
F9	0.049 (3)	0.037 (3)	0.056 (3)	0.005 (2)	0.025 (2)	0.007 (2)

F6	0.049 (3)	0.051 (3)	0.050 (3)	-0.004 (2)	-0.019 (2)	-0.006 (2)
F5	0.046 (3)	0.033 (3)	0.044 (3)	0.002 (2)	0.022 (2)	0.005 (2)
F8	0.050 (3)	0.046 (3)	0.067 (3)	-0.010 (2)	-0.003 (3)	0.028 (3)
F2	0.043 (3)	0.028 (3)	0.072 (3)	0.008 (2)	0.010 (2)	-0.005 (2)
F4	0.037 (3)	0.025 (2)	0.051 (3)	0.0032 (19)	0.011 (2)	-0.009 (2)
F3	0.045 (3)	0.032 (3)	0.051 (3)	-0.008 (2)	0.011 (2)	0.009 (2)
C4	0.024 (4)	0.018 (4)	0.020 (3)	0.000 (3)	-0.010 (3)	0.002 (3)
F7	0.103 (4)	0.035 (3)	0.055 (3)	0.015 (3)	0.002 (3)	-0.011 (3)
C3	0.023 (4)	0.021 (4)	0.014 (3)	0.002 (3)	-0.006 (3)	-0.005 (3)
F11	0.086 (4)	0.082 (4)	0.062 (3)	-0.003 (4)	-0.042 (3)	0.012 (3)
F1	0.038 (3)	0.057 (3)	0.054 (3)	-0.004 (2)	-0.014 (2)	-0.008 (3)
C1	0.025 (4)	0.022 (4)	0.021 (3)	0.000 (3)	-0.009 (3)	0.002 (3)
C2	0.023 (4)	0.035 (4)	0.012 (3)	-0.005 (3)	-0.003 (3)	0.000 (3)
C8	0.029 (4)	0.025 (4)	0.026 (4)	0.000 (3)	-0.006 (4)	-0.004 (4)
C9	0.023 (5)	0.033 (5)	0.031 (4)	-0.005 (4)	-0.006 (4)	0.007 (4)
C7	0.032 (4)	0.040 (5)	0.027 (4)	-0.009 (4)	0.002 (4)	0.002 (4)
C6	0.033 (5)	0.024 (4)	0.031 (4)	0.001 (4)	0.001 (4)	0.003 (4)

Geometric parameters (Å, °) for (shelx)

F10—Sb1	1.839 (4)	Co3—C4 ⁱ	2.098 (6)
C5—C4	1.427 (9)	Co3—C3	2.099 (6)
C5—C1	1.431 (9)	Co3—C3 ⁱ	2.099 (6)
C5—C10	1.494 (10)	Co3—C5 ⁱ	2.119 (6)
C5—Co3	2.119 (6)	C4—C3	1.427 (9)
C10—H103	0.92 (8)	C4—C9	1.495 (10)
C10—H101	0.99 (8)	C3—C2	1.423 (9)
C10—H102	0.88 (9)	C3—C8	1.494 (9)
Sb1—F8	1.846 (4)	C1—C2	1.433 (9)
Sb1—F7	1.847 (5)	C1—C6	1.506 (10)
Sb1—F11	1.848 (5)	C2—C7	1.497 (10)
Sb1—F9	1.854 (5)	C8—H83	1.07 (5)
Sb1—F6	2.026 (4)	C8—H81	0.95 (7)
Sb2—F4	1.846 (4)	C8—H82	0.97 (8)
Sb2—F3	1.850 (4)	C9—H91	0.90 (8)
Sb2—F5	1.851 (4)	C9—H92	0.91 (8)
Sb2—F1	1.854 (4)	C9—H93	0.91 (8)
Sb2—F2	1.864 (4)	C7—H71	1.07 (11)
Sb2—F6	1.998 (4)	C7—H72	0.83 (8)
Co3—C2 ⁱ	2.089 (6)	C7—H73	1.02 (10)
Co3—C2	2.089 (6)	C6—H61	0.89 (7)

Co3—C1	2.098 (6)	C6—H62	0.92 (7)
Co3—C1 ⁱ	2.098 (6)	C6—H63	0.98 (9)
Co3—C4	2.098 (6)		
C4—C5—C1	107.4 (6)	C4 ⁱ —Co3—C3 ⁱ	39.7 (2)
C4—C5—C10	125.9 (6)	C3—Co3—C3 ⁱ	118.1 (4)
C1—C5—C10	126.6 (7)	C2 ⁱ —Co3—C5	110.3 (2)
C4—C5—Co3	69.5 (4)	C2—Co3—C5	66.9 (2)
C1—C5—Co3	69.4 (4)	C1—Co3—C5	39.7 (2)
C10—C5—Co3	128.1 (5)	C1 ⁱ —Co3—C5	122.4 (3)
C5—C10—H103	112 (5)	C4—Co3—C5	39.6 (3)
C5—C10—H101	111 (4)	C4 ⁱ —Co3—C5	163.6 (3)
H103—C10—H101	100 (6)	C3—Co3—C5	66.7 (2)
C5—C10—H102	113 (6)	C3 ⁱ —Co3—C5	127.6 (2)
H103—C10—H102	104 (7)	C2 ⁱ —Co3—C5 ⁱ	66.9 (2)
H101—C10—H102	116 (7)	C2—Co3—C5 ⁱ	110.3 (2)
F10—Sb1—F8	170.9 (2)	C1—Co3—C5 ⁱ	122.4 (3)
F10—Sb1—F7	88.3 (2)	C1 ⁱ —Co3—C5 ⁱ	39.7 (2)
F8—Sb1—F7	91.0 (2)	C4—Co3—C5 ⁱ	163.6 (3)
F10—Sb1—F11	95.6 (3)	C4 ⁱ —Co3—C5 ⁱ	39.6 (3)
F8—Sb1—F11	93.5 (2)	C3—Co3—C5 ⁱ	127.6 (2)
F7—Sb1—F11	94.8 (3)	C3 ⁱ —Co3—C5 ⁱ	66.7 (2)
F10—Sb1—F9	90.13 (19)	C5—Co3—C5 ⁱ	155.9 (4)
F8—Sb1—F9	89.2 (2)	Sb2—F6—Sb1	160.3 (3)
F7—Sb1—F9	171.2 (2)	C3—C4—C5	108.7 (6)
F11—Sb1—F9	94.0 (2)	C3—C4—C9	126.1 (6)
F10—Sb1—F6	86.6 (2)	C5—C4—C9	125.0 (7)
F8—Sb1—F6	84.3 (2)	C3—C4—Co3	70.2 (4)
F7—Sb1—F6	85.7 (2)	C5—C4—Co3	71.0 (4)
F11—Sb1—F6	177.7 (2)	C9—C4—Co3	129.1 (5)
F9—Sb1—F6	85.6 (2)	C2—C3—C4	107.8 (6)
F4—Sb2—F3	89.96 (19)	C2—C3—C8	126.6 (6)
F4—Sb2—F5	90.26 (18)	C4—C3—C8	125.6 (6)
F3—Sb2—F5	172.5 (2)	C2—C3—Co3	69.7 (4)
F4—Sb2—F1	95.0 (2)	C4—C3—Co3	70.1 (3)
F3—Sb2—F1	94.4 (2)	C8—C3—Co3	127.6 (5)
F5—Sb2—F1	93.1 (2)	C5—C1—C2	108.1 (6)
F4—Sb2—F2	172.3 (2)	C5—C1—C6	125.9 (7)
F3—Sb2—F2	89.7 (2)	C2—C1—C6	125.9 (6)
F5—Sb2—F2	89.05 (19)	C5—C1—Co3	70.9 (4)
F1—Sb2—F2	92.7 (2)	C2—C1—Co3	69.6 (4)

F4—Sb2—F6	87.10 (19)	C6—C1—Co3	128.9 (5)
F3—Sb2—F6	85.0 (2)	C3—C2—C1	108.1 (5)
F5—Sb2—F6	87.5 (2)	C3—C2—C7	126.8 (7)
F1—Sb2—F6	177.8 (2)	C1—C2—C7	125.1 (7)
F2—Sb2—F6	85.2 (2)	C3—C2—Co3	70.5 (3)
C2 ⁱ —Co3—C2	167.4 (4)	C1—C2—Co3	70.3 (3)
C2 ⁱ —Co3—C1	130.0 (3)	C7—C2—Co3	126.2 (5)
C2—Co3—C1	40.0 (3)	C3—C8—H83	110 (3)
C2 ⁱ —Co3—C1 ⁱ	40.0 (3)	C3—C8—H81	106 (4)
C2—Co3—C1 ⁱ	130.0 (3)	H83—C8—H81	113 (5)
C1—Co3—C1 ⁱ	112.0 (4)	C3—C8—H82	116 (4)
C2 ⁱ —Co3—C4	119.6 (3)	H83—C8—H82	105 (5)
C2—Co3—C4	66.7 (2)	H81—C8—H82	107 (6)
C1—Co3—C4	66.6 (3)	C4—C9—H91	108 (5)
C1 ⁱ —Co3—C4	154.3 (3)	C4—C9—H92	113 (5)
C2 ⁱ —Co3—C4 ⁱ	66.7 (2)	H91—C9—H92	107 (7)
C2—Co3—C4 ⁱ	119.6 (3)	C4—C9—H93	109 (5)
C1—Co3—C4 ⁱ	154.3 (3)	H91—C9—H93	109 (7)
C1 ⁱ —Co3—C4 ⁱ	66.6 (3)	H92—C9—H93	110 (7)
C4—Co3—C4 ⁱ	126.4 (4)	C2—C7—H71	107 (6)
C2 ⁱ —Co3—C3	151.8 (3)	C2—C7—H72	110 (5)
C2—Co3—C3	39.7 (3)	H71—C7—H72	106 (8)
C1—Co3—C3	66.8 (3)	C2—C7—H73	110 (5)
C1 ⁱ —Co3—C3	165.6 (3)	H71—C7—H73	111 (7)
C4—Co3—C3	39.7 (2)	H72—C7—H73	113 (7)
C4 ⁱ —Co3—C3	107.8 (3)	C1—C6—H61	110 (5)
C2 ⁱ —Co3—C3 ⁱ	39.7 (3)	C1—C6—H62	108 (5)
C2—Co3—C3 ⁱ	151.8 (3)	H61—C6—H62	118 (7)
C1—Co3—C3 ⁱ	165.6 (3)	C1—C6—H63	104 (5)
C1 ⁱ —Co3—C3 ⁱ	66.8 (3)	H61—C6—H63	104 (7)
C4—Co3—C3 ⁱ	107.8 (3)	H62—C6—H63	112 (7)

Symmetry code: (i) $-x+1, y, -z-1/2$.

Cp*₂Ni

C ₂₀ H ₃₀ Ni	Z = 2
M _r = 329.15	F(000) = 356
Monoclinic, C2/m	D _x = 1.202 Mg m ⁻³
a = 9.906 (6) Å	Mo Kα radiation, λ = 0.71073 Å
b = 12.257 (6) Å	μ = 1.06 mm ⁻¹
c = 8.650 (5) Å	T = 187 K

$\beta = 120.04 (2)^\circ$	Block, black
$V = 909.1 (9) \text{ \AA}^3$	$0.3 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$

Data collection

CCD area detector diffractometer	1431 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.054$
phi and ω scans	$\theta_{\text{max}} = 30.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.7^\circ$
Absorption correction: multi-scan	$h = -14 \rightarrow 14$
$T_{\text{min}} = 0.716$, $T_{\text{max}} = 1.000$	$k = -17 \rightarrow 17$
7421 measured reflections	$l = -12 \rightarrow 12$
1442 independent reflections	

Refinement

Refinement on F^2	0 restraints
Least-squares matrix: full	H-atom parameters not defined
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.053$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1022P)^2 + 0.2337P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.143$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
$S = 1.19$	$\Delta_{\text{max}} = 2.14 \text{ e \AA}^{-3}$
1442 reflections	$\Delta_{\text{min}} = -0.50 \text{ e \AA}^{-3}$
92 parameters	

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Ni	0.0000	0.0000	0.0000	0.0219 (2)	
C7	0.1740 (5)	0.0000	-0.2367 (5)	0.0443 (8)	
C3	0.2433 (5)	0.0360 (4)	0.0917 (5)	0.0262 (7)	0.5
C4	0.1899 (5)	0.1092 (3)	0.1801 (6)	0.0277 (7)	0.5

C5	0.0652 (5)	0.1726 (3)	0.0475 (6)	0.0284 (7)	0.5
C1	0.0417 (5)	0.1406 (4)	-0.1241 (6)	0.0305 (8)	0.5
C2	0.1524 (5)	0.0559 (4)	-0.0960 (6)	0.0290 (8)	0.5
C6	-0.0772 (7)	0.1869 (5)	-0.3033 (7)	0.0464 (12)	0.5
C8	0.2551 (7)	0.1174 (5)	0.3790 (7)	0.0438 (11)	0.5
C10	0.3751 (5)	-0.0435 (5)	0.1813 (7)	0.0386 (10)	0.5
C9	-0.0246 (7)	0.2587 (4)	0.0813 (9)	0.0449 (12)	0.5

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ni	0.0182 (3)	0.0205 (3)	0.0276 (3)	0.000	0.0118 (2)	0.000
C7	0.047 (2)	0.057 (2)	0.0409 (17)	0.000	0.0307 (16)	0.000
C3	0.0201 (16)	0.0262 (15)	0.0322 (17)	-0.0035 (12)	0.0130 (14)	-0.0042 (12)
C4	0.0245 (16)	0.0243 (17)	0.0327 (18)	-0.0041 (13)	0.0132 (15)	-0.0071 (14)
C5	0.0261 (16)	0.0216 (17)	0.0399 (19)	-0.0014 (14)	0.0183 (15)	-0.0036 (14)
C1	0.0248 (17)	0.0296 (19)	0.0334 (18)	-0.0031 (15)	0.0118 (14)	0.0038 (15)
C2	0.0238 (17)	0.031 (2)	0.0346 (18)	-0.0041 (14)	0.0166 (15)	-0.0033 (15)
C6	0.045 (3)	0.041 (3)	0.042 (2)	0.000 (2)	0.013 (2)	0.013 (2)
C8	0.039 (2)	0.053 (3)	0.032 (2)	-0.005 (2)	0.0122 (19)	-0.014 (2)
C10	0.0226 (18)	0.040 (2)	0.046 (2)	0.0074 (16)	0.0119 (17)	-0.0025 (19)
C9	0.041 (2)	0.025 (2)	0.072 (4)	0.0022 (18)	0.031 (3)	-0.008 (2)

Geometric parameters (Å, °) for (shelx)

Ni—C2 ⁱ	2.167 (4)	C4—C10 ⁱⁱ	1.998 (7)
Ni—C2 ⁱⁱ	2.167 (4)	C5—C5 ⁱⁱⁱ	1.132 (9)
Ni—C2 ⁱⁱⁱ	2.167 (4)	C5—C1	1.437 (6)
Ni—C2	2.167 (4)	C5—C9 ⁱⁱⁱ	1.439 (7)
Ni—C3 ⁱ	2.172 (4)	C5—C9	1.501 (6)
Ni—C3 ⁱⁱ	2.172 (4)	C5—C1 ⁱⁱⁱ	1.555 (7)
Ni—C3 ⁱⁱⁱ	2.172 (4)	C1—C2	1.439 (6)
Ni—C3	2.172 (4)	C1—C6	1.511 (7)
Ni—C1 ⁱⁱ	2.176 (4)	C1—C9 ⁱⁱⁱ	1.525 (7)
Ni—C1 ⁱⁱⁱ	2.176 (4)	C1—C5 ⁱⁱⁱ	1.555 (7)
Ni—C1 ⁱ	2.176 (4)	C2—C2 ⁱⁱ	1.371 (9)
Ni—C1	2.176 (4)	C2—C3 ⁱⁱ	1.804 (6)
C7—C2	1.503 (5)	C6—C8 ⁱⁱⁱ	1.762 (9)
C7—C2 ⁱⁱ	1.503 (5)	C6—C9 ⁱⁱⁱ	1.882 (9)
C3—C3 ⁱⁱ	0.884 (9)	C8—C6 ⁱⁱⁱ	1.762 (9)
C3—C10 ⁱⁱ	1.140 (6)	C10—C10 ⁱⁱ	1.067 (11)
C3—C2	1.430 (6)	C10—C3 ⁱⁱ	1.140 (6)

C3—C4	1.440 (6)	C10—C4 ⁱⁱ	1.998 (7)
C3—C10	1.497 (6)	C9—C5 ⁱⁱⁱ	1.439 (7)
C3—C2 ⁱⁱ	1.804 (6)	C9—C1 ⁱⁱⁱ	1.525 (7)
C4—C5	1.423 (6)	C9—C9 ⁱⁱⁱ	1.704 (13)
C4—C8	1.508 (6)	C9—C6 ⁱⁱⁱ	1.882 (9)
C2 ⁱ —Ni—C2 ⁱⁱ	143.1 (2)	C4—C3—Ni	71.6 (2)
C2 ⁱ —Ni—C2 ⁱⁱⁱ	36.9 (2)	C10—C3—Ni	125.2 (3)
C2 ⁱⁱ —Ni—C2 ⁱⁱⁱ	180.00 (16)	C2 ⁱⁱ —C3—Ni	65.27 (18)
C2 ⁱ —Ni—C2	180.00 (17)	C5—C4—C3	108.3 (4)
C2 ⁱⁱ —Ni—C2	36.9 (2)	C5—C4—C8	125.9 (4)
C2 ⁱⁱⁱ —Ni—C2	143.1 (2)	C3—C4—C8	125.9 (4)
C2 ⁱ —Ni—C3 ⁱ	38.47 (16)	C5—C4—C10 ⁱⁱ	130.4 (4)
C2 ⁱⁱ —Ni—C3 ⁱ	130.86 (16)	C3—C4—C10 ⁱⁱ	34.1 (2)
C2 ⁱⁱⁱ —Ni—C3 ⁱ	49.14 (16)	C8—C4—C10 ⁱⁱ	98.8 (4)
C2—Ni—C3 ⁱ	141.53 (16)	C5—C4—Ni	70.8 (2)
C2 ⁱ —Ni—C3 ⁱⁱ	130.86 (16)	C3—C4—Ni	69.9 (2)
C2 ⁱⁱ —Ni—C3 ⁱⁱ	38.47 (16)	C8—C4—Ni	125.1 (3)
C2 ⁱⁱⁱ —Ni—C3 ⁱⁱ	141.53 (16)	C10 ⁱⁱ —C4—Ni	102.5 (2)
C2—Ni—C3 ⁱⁱ	49.14 (16)	C5 ⁱⁱⁱ —C5—C4	143.1 (3)
C3 ⁱ —Ni—C3 ⁱⁱ	156.5 (2)	C5 ⁱⁱⁱ —C5—C1	73.4 (5)
C2 ⁱ —Ni—C3 ⁱⁱⁱ	49.14 (16)	C4—C5—C1	108.1 (4)
C2 ⁱⁱ —Ni—C3 ⁱⁱⁱ	141.53 (16)	C5 ⁱⁱⁱ —C5—C9 ⁱⁱⁱ	70.3 (4)
C2 ⁱⁱⁱ —Ni—C3 ⁱⁱⁱ	38.47 (16)	C4—C5—C9 ⁱⁱⁱ	144.9 (4)
C2—Ni—C3 ⁱⁱⁱ	130.86 (16)	C1—C5—C9 ⁱⁱⁱ	64.0 (4)
C3 ⁱ —Ni—C3 ⁱⁱⁱ	23.5 (2)	C5 ⁱⁱⁱ —C5—C9	64.5 (4)
C3 ⁱⁱ —Ni—C3 ⁱⁱⁱ	180.0 (3)	C4—C5—C9	125.9 (4)
C2 ⁱ —Ni—C3	141.53 (16)	C1—C5—C9	126.0 (5)
C2 ⁱⁱ —Ni—C3	49.14 (16)	C9 ⁱⁱⁱ —C5—C9	70.8 (5)
C2 ⁱⁱⁱ —Ni—C3	130.86 (16)	C5 ⁱⁱⁱ —C5—C1 ⁱⁱⁱ	62.3 (4)
C2—Ni—C3	38.47 (16)	C4—C5—C1 ⁱⁱⁱ	91.2 (3)
C3 ⁱ —Ni—C3	180.0	C1—C5—C1 ⁱⁱⁱ	125.3 (4)
C3 ⁱⁱ —Ni—C3	23.5 (2)	C9 ⁱⁱⁱ —C5—C1 ⁱⁱⁱ	121.9 (4)
C3 ⁱⁱⁱ —Ni—C3	156.5 (2)	C9—C5—C1 ⁱⁱⁱ	59.8 (3)
C2 ⁱ —Ni—C1 ⁱⁱ	106.22 (18)	C5 ⁱⁱⁱ —C5—Ni	75.02 (12)
C2 ⁱⁱ —Ni—C1 ⁱⁱ	38.70 (17)	C4—C5—Ni	71.3 (2)
C2 ⁱⁱⁱ —Ni—C1 ⁱⁱ	141.30 (17)	C1—C5—Ni	70.3 (2)
C2—Ni—C1 ⁱⁱ	73.78 (18)	C9 ⁱⁱⁱ —C5—Ni	128.4 (4)
C3 ⁱ —Ni—C1 ⁱⁱ	96.24 (17)	C9—C5—Ni	124.6 (3)
C3 ⁱⁱ —Ni—C1 ⁱⁱ	64.48 (16)	C1 ⁱⁱⁱ —C5—Ni	68.7 (2)
C3 ⁱⁱⁱ —Ni—C1 ⁱⁱ	115.52 (16)	C5—C1—C2	107.9 (4)

C3—Ni—C1 ⁱⁱ	83.76 (17)	C5—C1—C6	126.7 (5)
C2 ⁱ —Ni—C1 ⁱⁱⁱ	73.78 (18)	C2—C1—C6	125.5 (5)
C2 ⁱⁱ —Ni—C1 ⁱⁱⁱ	141.30 (17)	C5—C1—C9 ⁱⁱⁱ	58.0 (3)
C2 ⁱⁱⁱ —Ni—C1 ⁱⁱⁱ	38.70 (17)	C2—C1—C9 ⁱⁱⁱ	144.3 (4)
C2—Ni—C1 ⁱⁱⁱ	106.22 (18)	C6—C1—C9 ⁱⁱⁱ	76.6 (4)
C3 ⁱ —Ni—C1 ⁱⁱⁱ	83.76 (17)	C5—C1—C5 ⁱⁱⁱ	44.3 (3)
C3 ⁱⁱ —Ni—C1 ⁱⁱⁱ	115.52 (16)	C2—C1—C5 ⁱⁱⁱ	137.2 (4)
C3 ⁱⁱⁱ —Ni—C1 ⁱⁱⁱ	64.48 (16)	C6—C1—C5 ⁱⁱⁱ	89.7 (4)
C3—Ni—C1 ⁱⁱⁱ	96.24 (17)	C9 ⁱⁱⁱ —C1—C5 ⁱⁱⁱ	58.3 (3)
C1 ⁱⁱ —Ni—C1 ⁱⁱⁱ	180.0 (3)	C5—C1—Ni	71.3 (2)
C2 ⁱ —Ni—C1 ⁱ	38.70 (17)	C2—C1—Ni	70.3 (2)
C2 ⁱⁱ —Ni—C1 ⁱ	106.22 (18)	C6—C1—Ni	124.1 (3)
C2 ⁱⁱⁱ —Ni—C1 ⁱ	73.78 (18)	C9 ⁱⁱⁱ —C1—Ni	124.1 (3)
C2—Ni—C1 ⁱ	141.29 (17)	C5 ⁱⁱⁱ —C1—Ni	69.6 (2)
C3 ⁱ —Ni—C1 ⁱ	64.48 (16)	C2 ⁱⁱ —C2—C3	80.2 (2)
C3 ⁱⁱ —Ni—C1 ⁱ	96.24 (17)	C2 ⁱⁱ —C2—C1	136.1 (2)
C3 ⁱⁱⁱ —Ni—C1 ⁱ	83.76 (17)	C3—C2—C1	107.9 (4)
C3—Ni—C1 ⁱ	115.52 (16)	C2 ⁱⁱ —C2—C7	62.86 (18)
C1 ⁱⁱ —Ni—C1 ⁱ	75.3 (3)	C3—C2—C7	125.3 (4)
C1 ⁱⁱⁱ —Ni—C1 ⁱ	104.7 (3)	C1—C2—C7	126.7 (4)
C2 ⁱ —Ni—C1	141.30 (17)	C2 ⁱⁱ —C2—C3 ⁱⁱ	51.33 (19)
C2 ⁱⁱ —Ni—C1	73.78 (18)	C3—C2—C3 ⁱⁱ	28.9 (3)
C2 ⁱⁱⁱ —Ni—C1	106.22 (18)	C1—C2—C3 ⁱⁱ	126.7 (3)
C2—Ni—C1	38.70 (17)	C7—C2—C3 ⁱⁱ	103.6 (3)
C3 ⁱ —Ni—C1	115.52 (16)	C2 ⁱⁱ —C2—Ni	71.55 (12)
C3 ⁱⁱ —Ni—C1	83.76 (17)	C3—C2—Ni	71.0 (2)
C3 ⁱⁱⁱ —Ni—C1	96.24 (17)	C1—C2—Ni	71.0 (2)
C3—Ni—C1	64.48 (16)	C7—C2—Ni	125.1 (3)
C1 ⁱⁱ —Ni—C1	104.7 (3)	C3 ⁱⁱ —C2—Ni	65.59 (19)
C1 ⁱⁱⁱ —Ni—C1	75.3 (3)	C1—C6—C8 ⁱⁱⁱ	108.7 (4)
C1 ⁱ —Ni—C1	180.0	C1—C6—C9 ⁱⁱⁱ	52.0 (3)
C2—C7—C2 ⁱⁱ	54.3 (4)	C8 ⁱⁱⁱ —C6—C9 ⁱⁱⁱ	122.1 (5)
C3 ⁱⁱ —C3—C10 ⁱⁱ	94.6 (4)	C4—C8—C6 ⁱⁱⁱ	80.3 (4)
C3 ⁱⁱ —C3—C2	99.8 (2)	C10 ⁱⁱ —C10—C3 ⁱⁱ	85.4 (4)
C10 ⁱⁱ —C3—C2	127.9 (5)	C10 ⁱⁱ —C10—C3	49.4 (3)
C3 ⁱⁱ —C3—C4	128.5 (3)	C3 ⁱⁱ —C10—C3	36.0 (4)
C10 ⁱⁱ —C3—C4	100.9 (4)	C10 ⁱⁱ —C10—C4 ⁱⁱ	113.76 (19)
C2—C3—C4	107.9 (4)	C3 ⁱⁱ —C10—C4 ⁱⁱ	45.0 (3)
C3 ⁱⁱ —C3—C10	49.4 (3)	C3—C10—C4 ⁱⁱ	72.5 (3)
C10 ⁱⁱ —C3—C10	45.3 (5)	C5 ⁱⁱⁱ —C9—C5	45.3 (4)
C2—C3—C10	126.1 (4)	C5 ⁱⁱⁱ —C9—C1 ⁱⁱⁱ	57.9 (3)

C4—C3—C10	126.0 (4)	C5—C9—C1 ⁱⁱⁱ	61.8 (3)
C3 ⁱⁱ —C3—C2 ⁱⁱ	51.33 (19)	C5 ⁱⁱⁱ —C9—C9 ⁱⁱⁱ	56.3 (3)
C10 ⁱⁱ —C3—C2 ⁱⁱ	123.2 (5)	C5—C9—C9 ⁱⁱⁱ	52.9 (3)
C2—C3—C2 ⁱⁱ	48.5 (3)	C1 ⁱⁱⁱ —C9—C9 ⁱⁱⁱ	108.2 (3)
C4—C3—C2 ⁱⁱ	135.8 (3)	C5 ⁱⁱⁱ —C9—C6 ⁱⁱⁱ	104.2 (4)
C10—C3—C2 ⁱⁱ	88.4 (3)	C5—C9—C6 ⁱⁱⁱ	78.6 (4)
C3 ⁱⁱ —C3—Ni	78.26 (12)	C1 ⁱⁱⁱ —C9—C6 ⁱⁱⁱ	51.4 (3)
C10 ⁱⁱ —C3—Ni	161.4 (4)	C9 ⁱⁱⁱ —C9—C6 ⁱⁱⁱ	127.9 (5)
C2—C3—Ni	70.6 (2)		

Symmetry codes: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $x, -y, z$; (iii) $-x, y, -z$.

Cp*₂Ni²⁺ Br₁₈²⁻ CH₂Cl₂-Solvat

C ₂₁ H ₃₀ Br ₁₈ Cl ₂ Ni	$F(000) = 6784$
$M_r = 1850.44$	$D_x = 5.315 \text{ Mg m}^{-3}$
Orthorhombic, <i>Pbca</i>	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 15.447 (5) \text{ \AA}$	$\mu = 32.21 \text{ mm}^{-1}$
$b = 16.262 (6) \text{ \AA}$	$T = 143 \text{ K}$
$c = 18.412 (7) \text{ \AA}$	Rhomboedric, redbrown
$V = 4625 (3) \text{ \AA}^3$	$0.3 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$
$Z = 8$	

Data collection

CCD area detector diffractometer	2649 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.083$
phi and ω scans	$\theta_{\text{max}} = 24.0^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.1^\circ$
Absorption correction: multi-scan	$h = -17 \rightarrow 17$
	$k = -9 \rightarrow 18$
21537 measured reflections	$l = -20 \rightarrow 19$
3619 independent reflections	

Refinement

Refinement on F^2	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.072$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.208$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1083P)^2 + 129.6462P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$S = 1.06$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 4.781$
3619 reflections	$\Delta)_{\max} = 3.80 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
210 parameters	$\Delta)_{\min} = -2.01 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Br6	0.20366 (10)	0.14555 (11)	0.26257 (9)	0.0303 (4)	
Ni1	0.0000	0.0000	0.5000	0.0119 (5)	
Br7	0.06685 (11)	0.13931 (12)	0.20728 (9)	0.0373 (5)	
Br1	0.87345 (11)	0.16254 (12)	0.15464 (10)	0.0394 (5)	
Br4	0.79090 (10)	0.24664 (11)	0.04166 (9)	0.0338 (4)	
Br2	0.86576 (12)	-0.01999 (13)	0.17701 (10)	0.0444 (5)	
Br8	0.38471 (12)	0.28954 (12)	0.22396 (10)	0.0438 (5)	
Br5	0.71577 (15)	0.31363 (15)	-0.05477 (12)	0.0604 (7)	
Br3	0.85031 (15)	-0.15706 (16)	0.20230 (13)	0.0614 (7)	
Br9	0.39236 (17)	0.39381 (18)	0.13884 (16)	0.0797 (9)	
C2	0.0911 (9)	-0.0580 (9)	0.4347 (7)	0.018 (3)	
C4	0.0234 (9)	-0.1203 (9)	0.5332 (8)	0.021 (3)	
C1	0.1307 (9)	-0.0278 (9)	0.4988 (8)	0.019 (3)	
C5	0.0891 (10)	-0.0643 (10)	0.5602 (8)	0.029 (4)	
C8	-0.0337 (11)	-0.1781 (10)	0.5769 (10)	0.033 (4)	
H8A	-0.0941	-0.1713	0.5618	0.049*	
H8B	-0.0282	-0.1652	0.6287	0.049*	
H8C	-0.0156	-0.2350	0.5683	0.049*	
C3	0.0254 (10)	-0.1157 (9)	0.4560 (8)	0.022 (3)	
C6	0.1192 (11)	-0.0389 (11)	0.3589 (9)	0.036 (4)	
H6A	0.1255	0.0207	0.3532	0.054*	
H6B	0.0757	-0.0593	0.3246	0.054*	
H6C	0.1748	-0.0657	0.3491	0.054*	
C9	0.1110 (13)	-0.0519 (14)	0.6404 (10)	0.051 (6)	
H9A	0.1253	0.0060	0.6491	0.077*	

H9B	0.1607	-0.0864	0.6534	0.077*	
H9C	0.0611	-0.0674	0.6702	0.077*	
C7	-0.0318 (12)	-0.1645 (11)	0.4043 (10)	0.041 (5)	
H7A	-0.0164	-0.2228	0.4069	0.061*	
H7B	-0.0233	-0.1446	0.3546	0.061*	
H7C	-0.0926	-0.1574	0.4181	0.061*	
C10	0.2043 (10)	0.0321 (11)	0.5013 (11)	0.040 (5)	
H10A	0.1968	0.0691	0.5429	0.060*	
H10B	0.2053	0.0643	0.4564	0.060*	
H10C	0.2590	0.0021	0.5064	0.060*	
C11	0.0529 (6)	0.0514 (9)	0.0135 (5)	0.034 (2)	
C12	0.0374 (7)	-0.0445 (10)	-0.0406 (6)	0.093 (6)	0.5
C11	-0.033 (3)	-0.044 (3)	-0.030 (2)	0.024 (8)	

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Br6	0.0260 (8)	0.0344 (10)	0.0304 (9)	0.0002 (7)	0.0077 (7)	0.0075 (7)
Ni1	0.0118 (12)	0.0110 (12)	0.0128 (12)	0.0018 (10)	0.0011 (9)	-0.0002 (10)
Br7	0.0374 (10)	0.0454 (11)	0.0292 (9)	-0.0103 (8)	-0.0031 (7)	0.0116 (8)
Br1	0.0264 (9)	0.0526 (12)	0.0391 (10)	-0.0022 (8)	-0.0014 (7)	0.0021 (8)
Br4	0.0323 (9)	0.0334 (10)	0.0358 (9)	-0.0162 (8)	0.0005 (7)	-0.0023 (7)
Br2	0.0401 (10)	0.0534 (13)	0.0397 (10)	0.0004 (9)	-0.0004 (8)	-0.0044 (9)
Br8	0.0405 (10)	0.0429 (11)	0.0481 (11)	-0.0040 (9)	0.0003 (8)	-0.0072 (9)
Br5	0.0626 (14)	0.0597 (14)	0.0589 (13)	-0.0319 (11)	-0.0226 (11)	0.0246 (11)
Br3	0.0574 (13)	0.0669 (16)	0.0601 (14)	0.0089 (11)	-0.0041 (11)	-0.0018 (11)
Br9	0.0665 (15)	0.083 (2)	0.0895 (18)	-0.0197 (14)	-0.0187 (14)	0.0374 (16)
C2	0.021 (7)	0.017 (8)	0.016 (7)	0.005 (6)	0.013 (6)	0.001 (6)
C4	0.019 (7)	0.021 (8)	0.023 (8)	0.004 (6)	0.011 (6)	-0.005 (6)
C1	0.015 (7)	0.020 (8)	0.023 (8)	0.006 (6)	-0.002 (6)	0.001 (6)
C5	0.029 (8)	0.032 (10)	0.027 (8)	0.019 (8)	-0.012 (7)	0.002 (7)
C8	0.036 (9)	0.019 (9)	0.043 (10)	-0.004 (7)	0.009 (8)	0.023 (8)
C3	0.026 (8)	0.015 (8)	0.026 (8)	-0.003 (6)	0.003 (6)	-0.003 (6)
C6	0.044 (10)	0.032 (10)	0.033 (9)	-0.002 (8)	0.023 (8)	0.005 (8)
C9	0.059 (13)	0.062 (14)	0.033 (10)	0.028 (11)	-0.016 (9)	0.007 (10)
C7	0.046 (11)	0.035 (11)	0.041 (10)	0.009 (8)	-0.005 (9)	-0.020 (9)
C10	0.014 (8)	0.026 (9)	0.080 (14)	-0.003 (7)	0.002 (8)	-0.008 (9)
C11	0.017 (4)	0.080 (6)	0.004 (4)	0.018 (4)	0.009 (3)	0.005 (3)
C12	0.036 (6)	0.188 (15)	0.055 (7)	0.067 (8)	-0.030 (5)	-0.088 (9)
C11	0.02 (2)	0.043 (13)	0.005 (17)	-0.010 (13)	0.012 (11)	0.001 (13)

Geometric parameters (Å, °) for (shelx)

Br6—Br7	2.348 (2)	C4—C5	1.45 (2)
Ni1—C5	2.054 (14)	C4—C8	1.52 (2)
Ni1—C5 ⁱ	2.054 (14)	C1—C5	1.43 (2)
Ni1—C1	2.069 (14)	C1—C10	1.50 (2)
Ni1—C1 ⁱ	2.069 (14)	C5—C9	1.53 (2)
Ni1—C2 ⁱ	2.078 (13)	C3—C7	1.52 (2)
Ni1—C2	2.078 (13)	C11—C11 ⁱⁱ	0.45 (3)
Ni1—C4	2.081 (15)	C11—C12 ⁱⁱ	1.486 (14)
Ni1—C4 ⁱ	2.081 (15)	C11—C12	1.865 (19)
Ni1—C3	2.086 (15)	C11—C11	2.20 (3)
Ni1—C3 ⁱ	2.086 (15)	C11—C11 ⁱⁱ	2.39 (3)
Br4—Br5	2.384 (3)	C12—C11	1.11 (4)
Br2—Br3	2.290 (3)	C12—C11 ⁱⁱ	1.486 (14)
Br8—Br9	2.312 (3)	C12—C11 ⁱⁱ	1.95 (5)
C2—C1	1.42 (2)	C12—C12 ⁱⁱ	2.379 (19)
C2—C3	1.44 (2)	C11—C11 ⁱⁱ	0.45 (3)
C2—C6	1.49 (2)	C11—C12 ⁱⁱ	1.95 (5)
C4—C3	1.42 (2)		
C5—Ni1—C5 ⁱ	180.0	C3—C4—C5	107.1 (13)
C5—Ni1—C1	40.5 (6)	C3—C4—C8	125.0 (14)
C5 ⁱ —Ni1—C1	139.5 (6)	C5—C4—C8	127.8 (14)
C5—Ni1—C1 ⁱ	139.5 (6)	C3—C4—Ni1	70.2 (9)
C5 ⁱ —Ni1—C1 ⁱ	40.5 (6)	C5—C4—Ni1	68.5 (8)
C1—Ni1—C1 ⁱ	180.0	C8—C4—Ni1	129.5 (10)
C5—Ni1—C2 ⁱ	111.9 (6)	C2—C1—C5	108.7 (13)
C5 ⁱ —Ni1—C2 ⁱ	68.1 (6)	C2—C1—C10	125.3 (14)
C1—Ni1—C2 ⁱ	140.0 (6)	C5—C1—C10	126.0 (14)
C1 ⁱ —Ni1—C2 ⁱ	40.0 (6)	C2—C1—Ni1	70.3 (8)
C5—Ni1—C2	68.1 (6)	C5—C1—Ni1	69.2 (8)
C5 ⁱ —Ni1—C2	111.9 (6)	C10—C1—Ni1	126.7 (10)
C1—Ni1—C2	40.0 (6)	C1—C5—C4	107.7 (13)
C1 ⁱ —Ni1—C2	140.0 (6)	C1—C5—C9	127.6 (16)
C2 ⁱ —Ni1—C2	180.0	C4—C5—C9	124.6 (16)
C5—Ni1—C4	41.1 (6)	C1—C5—Ni1	70.3 (8)
C5 ⁱ —Ni1—C4	138.9 (6)	C4—C5—Ni1	70.5 (8)
C1—Ni1—C4	68.2 (6)	C9—C5—Ni1	127.0 (12)
C1 ⁱ —Ni1—C4	111.8 (6)	C4—C3—C2	108.8 (13)
C2 ⁱ —Ni1—C4	112.0 (5)	C4—C3—C7	125.7 (14)
C2—Ni1—C4	68.0 (5)	C2—C3—C7	125.5 (14)
C5—Ni1—C4 ⁱ	138.9 (6)	C4—C3—Ni1	69.8 (8)

C5 ⁱ —Ni1—C4 ⁱ	41.1 (6)	C2—C3—Ni1	69.5 (8)
C1—Ni1—C4 ⁱ	111.8 (6)	C7—C3—Ni1	127.1 (11)
C1 ⁱ —Ni1—C4 ⁱ	68.2 (6)	C11 ⁱⁱ —C11—C12 ⁱⁱ	27 (7)
C2 ⁱ —Ni1—C4 ⁱ	68.0 (5)	C11 ⁱⁱ —C11—C12	94 (8)
C2—Ni1—C4 ⁱ	112.0 (5)	C12 ⁱⁱ —C11—C12	89.7 (8)
C4—Ni1—C4 ⁱ	180.0	C11 ⁱⁱ —C11—C11	70 (8)
C5—Ni1—C3	67.9 (6)	C12 ⁱⁱ —C11—C11	60.2 (13)
C5 ⁱ —Ni1—C3	112.1 (6)	C12—C11—C11	30.1 (10)
C1—Ni1—C3	67.4 (6)	C11 ⁱⁱ —C11—C11 ⁱⁱ	60 (7)
C1 ⁱ —Ni1—C3	112.6 (6)	C12 ⁱⁱ —C11—C11 ⁱⁱ	51.3 (6)
C2 ⁱ —Ni1—C3	139.6 (6)	C12—C11—C11 ⁱⁱ	38.4 (6)
C2—Ni1—C3	40.4 (6)	C11—C11—C11 ⁱⁱ	10.2 (9)
C4—Ni1—C3	40.0 (6)	C11—C12—C11 ⁱⁱ	11 (2)
C4 ⁱ —Ni1—C3	140.0 (6)	C11—C12—C11	92 (2)
C5—Ni1—C3 ⁱ	112.1 (6)	C11 ⁱⁱ —C12—C11	90.3 (8)
C5 ⁱ —Ni1—C3 ⁱ	67.9 (6)	C11—C12—C11 ⁱⁱ	82 (3)
C1—Ni1—C3 ⁱ	112.6 (6)	C11 ⁱⁱ —C12—C11 ⁱⁱ	78.5 (11)
C1 ⁱ —Ni1—C3 ⁱ	67.4 (6)	C11—C12—C11 ⁱⁱ	13.3 (10)
C2 ⁱ —Ni1—C3 ⁱ	40.4 (6)	C11—C12—C12 ⁱⁱ	54 (2)
C2—Ni1—C3 ⁱ	139.6 (6)	C11 ⁱⁱ —C12—C12 ⁱⁱ	51.7 (7)
C4—Ni1—C3 ⁱ	140.0 (6)	C11—C12—C12 ⁱⁱ	38.6 (5)
C4 ⁱ —Ni1—C3 ⁱ	40.0 (6)	C11 ⁱⁱ —C12—C12 ⁱⁱ	27.4 (12)
C3—Ni1—C3 ⁱ	180.0	C11 ⁱⁱ —C11—C12	142 (9)
C1—C2—C3	107.6 (12)	C11 ⁱⁱ —C11—C12 ⁱⁱ	73 (7)
C1—C2—C6	125.6 (14)	C12—C11—C12 ⁱⁱ	98 (3)
C3—C2—C6	126.5 (14)	C11 ⁱⁱ —C11—C11	110 (8)
C1—C2—Ni1	69.7 (8)	C12—C11—C11	58 (2)
C3—C2—Ni1	70.1 (8)	C12 ⁱⁱ —C11—C11	41.4 (9)
C6—C2—Ni1	130.0 (11)		

Symmetry codes: (i) $-x, -y, -z+1$; (ii) $-x, -y, -z$.

Cp*₂Ni²⁺ (AsF₆)₂ HF-Solvat

C ₂₀ H ₃₅ As ₂ F ₁₇ Ni	$F(000) = 1608$
$M_r = 807.03$	$D_x = 1.850 \text{ Mg m}^{-3}$
Orthorhombic, $Pnma$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 26.560 (13) \text{ \AA}$	$\mu = 3.06 \text{ mm}^{-1}$
$b = 9.414 (3) \text{ \AA}$	$T = 143 \text{ K}$
$c = 11.588 (6) \text{ \AA}$	Needle, yellowbrown

$V = 2897 (2) \text{ \AA}^3$	$0.15 \times 0.1 \times 0.03 \text{ mm}$
$Z = 4$	

Data collection

CCD area detector diffractometer	3704 independent reflections
Radiation source: fine-focus sealed tube	2851 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Graphite monochromator	$R_{\text{int}} = 0.054$
phi and ω scans	$\theta_{\text{max}} = 28.0^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 1.9^\circ$
Absorption correction: multi-scan	$h = -35 \rightarrow 35$
$T_{\text{min}} = 0.771$, $T_{\text{max}} = 1.000$	$k = -12 \rightarrow 9$
22177 measured reflections	$l = -11 \rightarrow 15$

Refinement

Refinement on F^2	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.068$	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$wR(F^2) = 0.194$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$S = 1.06$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0974P)^2 + 18.8729P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
3704 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.136$
216 parameters	$\Delta)_{\text{max}} = 4.52 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	$\Delta)_{\text{min}} = -2.03 \text{ e \AA}^{-3}$

Special details

<i>Geometry.</i> All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.
<i>Refinement.</i> Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R-factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
As1	0.30536 (3)	0.2500	0.22052 (7)	0.0264 (2)	

F3	0.28818 (16)	0.1211 (4)	0.1229 (3)	0.0429 (9)	
F2	0.2447 (2)	0.2500	0.2743 (5)	0.0446 (14)	
F4	0.3651 (2)	0.2500	0.1655 (6)	0.0541 (17)	
F1	0.32177 (18)	0.1213 (5)	0.3192 (4)	0.0535 (12)	
As2	0.10287 (3)	0.2500	0.67962 (11)	0.0407 (3)	
F7	0.0422 (3)	0.2500	0.7195 (8)	0.090 (3)	
F6	0.1202 (4)	0.2500	0.8181 (9)	0.091 (3)	
F5	0.1633 (3)	0.2500	0.6326 (10)	0.126 (4)	
F8	0.0847 (3)	0.2500	0.5368 (7)	0.074 (2)	
Ni1	0.36562 (3)	0.2500	0.74742 (8)	0.0174 (2)	
C5	0.3581 (2)	0.1268 (6)	0.5992 (4)	0.0231 (11)	
C6	0.3266 (3)	0.2500	0.5905 (6)	0.0224 (15)	
C2	0.3439 (2)	0.1255 (6)	0.8876 (4)	0.0227 (11)	
C4	0.4096 (2)	0.1747 (6)	0.6128 (5)	0.0237 (11)	
C7	0.4396 (2)	0.0815 (7)	0.9240 (6)	0.0334 (14)	
H7A	0.4695	0.1251	0.8893	0.050*	
H7B	0.4339	-0.0120	0.8893	0.050*	
H7C	0.4448	0.0708	1.0073	0.050*	
C1	0.3949 (2)	0.1741 (6)	0.9029 (5)	0.0218 (11)	
C11	0.3417 (2)	-0.0242 (7)	0.5877 (5)	0.0330 (13)	
H11A	0.3416	-0.0511	0.5060	0.050*	
H11B	0.3077	-0.0349	0.6194	0.050*	
H11C	0.3650	-0.0857	0.6301	0.050*	
C10	0.4555 (2)	0.0819 (7)	0.6194 (6)	0.0325 (13)	
H10A	0.4695	0.0690	0.5419	0.049*	
H10B	0.4463	-0.0108	0.6516	0.049*	
H10C	0.4807	0.1270	0.6691	0.049*	
C8	0.3268 (2)	-0.0246 (7)	0.8886 (6)	0.0344 (14)	
H8A	0.3528	-0.0850	0.8544	0.052*	
H8B	0.2956	-0.0332	0.8438	0.052*	
H8C	0.3205	-0.0546	0.9683	0.052*	
C12	0.2709 (3)	0.2500	0.5741 (7)	0.0329 (19)	
H12A	0.2626	0.2922	0.4992	0.049*	0.50
H12B	0.2550	0.3056	0.6357	0.049*	0.50
H12C	0.2583	0.1522	0.5768	0.049*	0.50
C3	0.3125 (3)	0.2500	0.8791 (7)	0.0249 (16)	
F10	0.0756 (3)	0.2500	0.2591 (7)	0.0606 (18)	
C9	0.2558 (3)	0.2500	0.8688 (7)	0.035 (2)	
H9A	0.2408	0.2265	0.9437	0.053*	0.50
H9B	0.2454	0.1792	0.8115	0.053*	0.50
H9C	0.2443	0.3443	0.8444	0.053*	0.50

F12	0.4292 (2)	0.0931 (8)	0.3496 (5)	0.091 (2)	
F9	0.1018 (3)	0.0688 (6)	0.6790 (7)	0.106 (2)	
F13	0.4836 (4)	0.285 (3)	0.1915 (10)	0.094 (11)	0.50
F11	0.0608 (5)	0.2500	0.9920 (14)	0.146 (5)	
H10	0.041 (5)	0.2500	0.267 (10)	0.050*	

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
As1	0.0250 (4)	0.0301 (5)	0.0241 (4)	0.000	0.0038 (3)	0.000
F3	0.054 (2)	0.042 (2)	0.033 (2)	-0.0003 (19)	0.0031 (17)	-0.0091 (17)
F2	0.033 (3)	0.049 (3)	0.051 (3)	0.000	0.016 (2)	0.000
F4	0.023 (3)	0.090 (5)	0.049 (4)	0.000	0.005 (2)	0.000
F1	0.072 (3)	0.051 (3)	0.037 (2)	0.020 (2)	0.002 (2)	0.010 (2)
As2	0.0198 (4)	0.0385 (6)	0.0639 (7)	0.000	-0.0012 (4)	0.000
F7	0.025 (3)	0.144 (9)	0.102 (6)	0.000	0.011 (4)	0.000
F6	0.096 (7)	0.100 (7)	0.077 (6)	0.000	-0.006 (5)	0.000
F5	0.044 (5)	0.208 (13)	0.125 (9)	0.000	0.023 (5)	0.000
F8	0.105 (6)	0.052 (4)	0.065 (5)	0.000	-0.018 (4)	0.000
Ni1	0.0137 (4)	0.0205 (5)	0.0181 (5)	0.000	0.0016 (3)	0.000
C5	0.023 (2)	0.028 (3)	0.018 (2)	-0.001 (2)	0.0018 (19)	-0.002 (2)
C6	0.020 (3)	0.033 (4)	0.014 (3)	0.000	-0.001 (3)	0.000
C2	0.026 (2)	0.025 (3)	0.017 (2)	-0.007 (2)	0.0009 (19)	0.002 (2)
C4	0.022 (2)	0.029 (3)	0.020 (3)	0.003 (2)	0.0043 (19)	-0.003 (2)
C7	0.028 (3)	0.034 (3)	0.038 (3)	0.009 (3)	-0.009 (2)	0.002 (3)
C1	0.026 (3)	0.019 (3)	0.020 (2)	0.002 (2)	-0.0012 (19)	0.000 (2)
C11	0.034 (3)	0.031 (3)	0.033 (3)	-0.005 (3)	0.001 (2)	-0.008 (3)
C10	0.019 (2)	0.037 (3)	0.041 (3)	0.007 (2)	0.007 (2)	-0.004 (3)
C8	0.041 (3)	0.028 (3)	0.035 (3)	-0.013 (3)	0.005 (3)	0.001 (3)
C12	0.026 (4)	0.049 (6)	0.024 (4)	0.000	-0.004 (3)	0.000
C3	0.018 (3)	0.032 (4)	0.024 (4)	0.000	0.007 (3)	0.000
F10	0.071 (5)	0.041 (4)	0.070 (5)	0.000	0.008 (4)	0.000
C9	0.022 (4)	0.063 (6)	0.020 (4)	0.000	0.002 (3)	0.000
F12	0.085 (4)	0.109 (5)	0.079 (4)	0.007 (4)	-0.026 (3)	-0.018 (4)
F9	0.169 (7)	0.042 (3)	0.106 (5)	0.024 (4)	-0.013 (5)	0.012 (3)
F13	0.051 (5)	0.15 (4)	0.080 (6)	-0.014 (8)	0.010 (5)	0.013 (10)
F11	0.120 (10)	0.118 (10)	0.201 (15)	0.000	-0.032 (10)	0.000

Geometric parameters (Å, °) for (cpnias)

As1—F4	1.710 (5)	C2—C3	1.441 (7)
As1—F3	1.720 (4)	C2—C8	1.484 (8)

As1—F3 ⁱ	1.720 (4)	C4—C4 ⁱ	1.418 (12)
As1—F1 ⁱ	1.722 (4)	C4—C10	1.503 (7)
As1—F1	1.722 (4)	C7—C1	1.495 (7)
As1—F2	1.728 (5)	C7—H7A	0.9800
As2—F6	1.669 (10)	C7—H7B	0.9800
As2—F7	1.677 (7)	C7—H7C	0.9800
As2—F5	1.695 (8)	C1—C1 ⁱ	1.429 (11)
As2—F9 ⁱ	1.706 (6)	C11—H11A	0.9800
As2—F9	1.706 (6)	C11—H11B	0.9800
As2—F8	1.724 (8)	C11—H11C	0.9800
Ni1—C4 ⁱ	2.073 (5)	C10—H10A	0.9800
Ni1—C4	2.073 (5)	C10—H10B	0.9800
Ni1—C3	2.078 (7)	C10—H10C	0.9800
Ni1—C5	2.082 (5)	C8—H8A	0.9800
Ni1—C5 ⁱ	2.082 (5)	C8—H8B	0.9800
Ni1—C2	2.085 (5)	C8—H8C	0.9800
Ni1—C2 ⁱ	2.085 (5)	C12—H12A	1.0695
Ni1—C1 ⁱ	2.088 (5)	C12—H12B	1.0695
Ni1—C1	2.088 (5)	C12—H12C	1.0695
Ni1—C6	2.093 (7)	C3—C2 ⁱ	1.441 (7)
C5—C6	1.433 (7)	C3—C9	1.512 (11)
C5—C4	1.448 (7)	F10—H10	0.93 (13)
C5—C11	1.492 (8)	C9—H9A	0.9800
C6—C5 ⁱ	1.433 (7)	C9—H9B	0.9800
C6—C12	1.492 (10)	C9—H9C	0.9800
C2—C1	1.441 (7)	F13—F13 ⁱ	0.66 (7)
F4—As1—F3	90.1 (2)	C1—Ni1—C6	159.05 (16)
F4—As1—F3 ⁱ	90.1 (2)	C6—C5—C4	107.8 (5)
F3—As1—F3 ⁱ	89.7 (3)	C6—C5—C11	126.4 (5)
F4—As1—F1 ⁱ	90.7 (2)	C4—C5—C11	125.6 (5)
F3—As1—F1 ⁱ	179.2 (2)	C6—C5—Ni1	70.3 (4)
F3 ⁱ —As1—F1 ⁱ	90.4 (2)	C4—C5—Ni1	69.3 (3)
F4—As1—F1	90.7 (2)	C11—C5—Ni1	129.2 (4)
F3—As1—F1	90.4 (2)	C5 ⁱ —C6—C5	108.0 (6)
F3 ⁱ —As1—F1	179.2 (2)	C5 ⁱ —C6—C12	126.0 (3)
F1 ⁱ —As1—F1	89.4 (3)	C5—C6—C12	126.0 (3)
F4—As1—F2	179.3 (3)	C5 ⁱ —C6—Ni1	69.5 (3)
F3—As1—F2	89.4 (2)	C5—C6—Ni1	69.5 (3)
F3 ⁱ —As1—F2	89.4 (2)	C12—C6—Ni1	127.0 (5)
F1 ⁱ —As1—F2	89.8 (2)	C1—C2—C3	107.0 (5)

F1—As1—F2	89.8 (2)	C1—C2—C8	126.1 (5)
F6—As2—F7	90.0 (5)	C3—C2—C8	126.7 (5)
F6—As2—F5	92.8 (5)	C1—C2—Ni1	69.9 (3)
F7—As2—F5	177.3 (5)	C3—C2—Ni1	69.5 (4)
F6—As2—F9 ⁱ	90.5 (3)	C8—C2—Ni1	128.8 (4)
F7—As2—F9 ⁱ	89.2 (3)	C4 ⁱ —C4—C5	108.1 (3)
F5—As2—F9 ⁱ	90.8 (3)	C4 ⁱ —C4—C10	125.5 (3)
F6—As2—F9	90.5 (3)	C5—C4—C10	126.2 (5)
F7—As2—F9	89.2 (3)	C4 ⁱ —C4—Ni1	70.01 (16)
F5—As2—F9	90.8 (3)	C5—C4—Ni1	69.9 (3)
F9 ⁱ —As2—F9	178.1 (5)	C10—C4—Ni1	128.1 (4)
F6—As2—F8	179.7 (5)	C1—C7—H7A	109.5
F7—As2—F8	89.7 (5)	C1—C7—H7B	109.5
F5—As2—F8	87.6 (5)	H7A—C7—H7B	109.5
F9 ⁱ —As2—F8	89.5 (3)	C1—C7—H7C	109.5
F9—As2—F8	89.5 (3)	H7A—C7—H7C	109.5
C4 ⁱ —Ni1—C4	40.0 (3)	H7B—C7—H7C	109.5
C4 ⁱ —Ni1—C3	159.17 (17)	C1 ⁱ —C1—C2	108.5 (3)
C4—Ni1—C3	159.17 (17)	C1 ⁱ —C1—C7	125.7 (3)
C4 ⁱ —Ni1—C5	67.9 (2)	C2—C1—C7	125.6 (5)
C4—Ni1—C5	40.8 (2)	C1 ⁱ —C1—Ni1	70.00 (15)
C3—Ni1—C5	122.7 (2)	C2—C1—Ni1	69.7 (3)
C4 ⁱ —Ni1—C5 ⁱ	40.8 (2)	C7—C1—Ni1	129.5 (4)
C4—Ni1—C5 ⁱ	67.9 (2)	C5—C11—H11A	109.5
C3—Ni1—C5 ⁱ	122.7 (2)	C5—C11—H11B	109.5
C5—Ni1—C5 ⁱ	67.7 (3)	H11A—C11—H11B	109.5
C4 ⁱ —Ni1—C2	159.2 (2)	C5—C11—H11C	109.5
C4—Ni1—C2	123.4 (2)	H11A—C11—H11C	109.5
C3—Ni1—C2	40.52 (19)	H11B—C11—H11C	109.5
C5—Ni1—C2	107.6 (2)	C4—C10—H10A	109.5
C5 ⁱ —Ni1—C2	158.3 (2)	C4—C10—H10B	109.5
C4 ⁱ —Ni1—C2 ⁱ	123.4 (2)	H10A—C10—H10B	109.5
C4—Ni1—C2 ⁱ	159.2 (2)	C4—C10—H10C	109.5
C3—Ni1—C2 ⁱ	40.52 (19)	H10A—C10—H10C	109.5
C5—Ni1—C2 ⁱ	158.3 (2)	H10B—C10—H10C	109.5
C5 ⁱ —Ni1—C2 ⁱ	107.6 (2)	C2—C8—H8A	109.5
C2—Ni1—C2 ⁱ	68.4 (3)	C2—C8—H8B	109.5
C4 ⁱ —Ni1—C1 ⁱ	108.9 (2)	H8A—C8—H8B	109.5
C4—Ni1—C1 ⁱ	123.9 (2)	C2—C8—H8C	109.5
C3—Ni1—C1 ⁱ	67.6 (3)	H8A—C8—H8C	109.5
C5—Ni1—C1 ⁱ	159.7 (2)	H8B—C8—H8C	109.5

C5 ⁱ —Ni1—C1 ⁱ	123.9 (2)	C6—C12—H12A	118.5
C2—Ni1—C1 ⁱ	67.8 (2)	C6—C12—H12B	118.5
C2 ⁱ —Ni1—C1 ⁱ	40.4 (2)	H12A—C12—H12B	99.1
C4 ⁱ —Ni1—C1	123.9 (2)	C6—C12—H12C	118.5
C4—Ni1—C1	108.9 (2)	H12A—C12—H12C	99.1
C3—Ni1—C1	67.6 (3)	H12B—C12—H12C	99.1
C5—Ni1—C1	123.9 (2)	C2 ⁱ —C3—C2	108.8 (6)
C5 ⁱ —Ni1—C1	159.7 (2)	C2 ⁱ —C3—C9	125.6 (3)
C2—Ni1—C1	40.4 (2)	C2—C3—C9	125.6 (3)
C2 ⁱ —Ni1—C1	67.8 (2)	C2 ⁱ —C3—Ni1	70.0 (3)
C1 ⁱ —Ni1—C1	40.0 (3)	C2—C3—Ni1	70.0 (3)
C4 ⁱ —Ni1—C6	68.0 (2)	C9—C3—Ni1	128.2 (6)
C4—Ni1—C6	68.0 (2)	C3—C9—H9A	109.5
C3—Ni1—C6	107.6 (3)	C3—C9—H9B	109.5
C5—Ni1—C6	40.15 (18)	H9A—C9—H9B	109.5
C5 ⁱ —Ni1—C6	40.15 (18)	C3—C9—H9C	109.5
C2—Ni1—C6	122.7 (2)	H9A—C9—H9C	109.5
C2 ⁱ —Ni1—C6	122.7 (2)	H9B—C9—H9C	109.5
C1 ⁱ —Ni1—C6	159.05 (16)		

Symmetry code: (i) $x, -y+1/2, z$.

Cp*₂Cr⁺ PF₆⁻ HF-Solvat

C ₂₀ H ₃₁ CrF ₇ P	$F(000) = 972$
$M_r = 487.41$	$D_x = 1.450 \text{ Mg m}^{-3}$
Tetragonal, $I4/m$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 11.5695 (11) \text{ \AA}$	$\mu = 0.66 \text{ mm}^{-1}$
$c = 16.000 (2) \text{ \AA}$	$T = 113 \text{ K}$
$V = 2141.6 (5) \text{ \AA}^3$	Block, yellow
$Z = 4$	$0.4 \times 0.25 \times 0.2 \text{ mm}$

Data collection

Bruker APEX-II CCD diffractometer	878 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.054$
phi and ω scans	$\theta_{\text{max}} = 25.3^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.5^\circ$
Absorption correction: multi-scan	$h = -13 \rightarrow 13$

	$k = -13 \rightarrow 13$
6776 measured reflections	$l = -19 \rightarrow 19$
1020 independent reflections	

Refinement

Refinement on F^2	Hydrogen site location: mixed
Least-squares matrix: full	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.037$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0521P)^2 + 5.3434P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.101$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.006$
$S = 1.05$	$\Delta)_{\max} = 0.31 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
1020 reflections	$\Delta)_{\min} = -0.33 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
78 parameters	Extinction correction: <i>SHELXL</i> , $F_c^* = kFc[1 + 0.001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$
0 restraints	Extinction coefficient: 0.0028 (6)

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
H1	0.0000	0.0000	0.479 (15)	0.050*	0.5
F4	0.0000	0.0000	0.5000	0.0258 (15)	
P1	0.0000	0.0000	0.21994 (9)	0.0185 (4)	
F2	0.12295 (15)	0.06237 (16)	0.21956 (15)	0.0485 (6)	
F1	0.0000	0.0000	0.1216 (2)	0.0401 (9)	
F3	0.0000	0.0000	0.3188 (3)	0.0854 (18)	
Cr1	0.5000	0.0000	0.0000	0.0087 (3)	
C1	0.48252 (19)	0.17998 (19)	-0.04434 (15)	0.0119 (5)	
C2	0.5903 (2)	0.1343 (2)	-0.07226 (15)	0.0115 (5)	
C3	0.6574 (3)	0.1059 (3)	0.0000	0.0126 (7)	
C4	0.3872 (2)	0.2240 (2)	-0.09970 (17)	0.0216 (6)	
H4A	0.3155	0.2229	-0.0695	0.032*	
H4B	0.3809	0.1755	-0.1482	0.032*	

H4C	0.4043	0.3017	-0.1168	0.032*	
C5	0.6278 (2)	0.1220 (2)	-0.16143 (16)	0.0196 (6)	
H5A	0.6487	0.1965	-0.1832	0.029*	
H5B	0.5655	0.0906	-0.1939	0.029*	
H5C	0.6933	0.0712	-0.1644	0.029*	
C6	0.7768 (3)	0.0559 (3)	0.0000	0.0225 (9)	
H6A	0.8311	0.1139	0.0174	0.034*	0.5
H6B	0.7960	0.0301	-0.0553	0.034*	0.5
H6C	0.7799	-0.0083	0.0379	0.034*	0.5

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
F4	0.0286 (15)	0.0286 (15)	0.020 (4)	0.000	0.000	0.000
P1	0.0178 (5)	0.0178 (5)	0.0198 (7)	0.000	0.000	0.000
F2	0.0230 (10)	0.0373 (11)	0.0851 (17)	-0.0091 (8)	-0.0115 (10)	-0.0124 (10)
F1	0.0472 (14)	0.0472 (14)	0.026 (2)	0.000	0.000	0.000
F3	0.118 (3)	0.118 (3)	0.021 (3)	0.000	0.000	0.000
Cr1	0.0065 (4)	0.0074 (4)	0.0121 (4)	-0.0012 (3)	0.000	0.000
C1	0.0129 (12)	0.0074 (11)	0.0155 (13)	-0.0013 (8)	-0.0006 (10)	0.0014 (9)
C2	0.0134 (12)	0.0079 (11)	0.0130 (12)	-0.0037 (9)	0.0024 (9)	0.0002 (9)
C3	0.0093 (16)	0.0068 (16)	0.0216 (19)	-0.0046 (12)	0.000	0.000
C4	0.0200 (14)	0.0207 (14)	0.0240 (15)	0.0045 (10)	-0.0049 (11)	0.0050 (11)
C5	0.0219 (13)	0.0190 (13)	0.0180 (14)	-0.0060 (10)	0.0029 (11)	-0.0018 (11)
C6	0.0124 (18)	0.0161 (18)	0.039 (2)	-0.0029 (14)	0.000	0.000

Geometric parameters (\AA , $^\circ$) for (shelx)

F4—H1	0.3 (2)	C1—C1 ^v	1.419 (5)
P1—F1	1.574 (4)	C1—C2	1.427 (3)
P1—F3	1.581 (5)	C1—C4	1.503 (3)
P1—F2 ⁱ	1.5950 (17)	C2—C3	1.431 (3)
P1—F2 ⁱⁱ	1.5950 (17)	C2—C5	1.498 (3)
P1—F2 ⁱⁱⁱ	1.5950 (17)	C3—C2 ^v	1.430 (3)
P1—F2	1.5950 (17)	C3—C6	1.498 (5)
Cr1—C3 ^{iv}	2.195 (3)	C4—H4A	0.9600
Cr1—C3	2.195 (3)	C4—H4B	0.9600
Cr1—C2 ^v	2.201 (2)	C4—H4C	0.9600
Cr1—C2 ^{vi}	2.201 (2)	C5—H5A	0.9600
Cr1—C2 ^{iv}	2.201 (2)	C5—H5B	0.9600
Cr1—C2	2.201 (2)	C5—H5C	0.9600
Cr1—C1	2.209 (2)	C6—H6A	0.9600

Cr1—C1 ^{vi}	2.209 (2)	C6—H6B	0.9600
Cr1—C1 ^v	2.209 (2)	C6—H6C	0.9600
Cr1—C1 ^{iv}	2.209 (2)		
F1—P1—F3	180.0	C2—Cr1—C1 ^v	63.04 (8)
F1—P1—F2 ⁱ	89.78 (10)	C1—Cr1—C1 ^v	37.47 (13)
F3—P1—F2 ⁱ	90.22 (10)	C1 ^{vi} —Cr1—C1 ^v	180.00 (17)
F1—P1—F2 ⁱⁱ	89.78 (10)	C3 ^{iv} —Cr1—C1 ^{iv}	63.24 (10)
F3—P1—F2 ⁱⁱ	90.22 (10)	C3—Cr1—C1 ^{iv}	116.76 (10)
F2 ⁱ —P1—F2 ⁱⁱ	89.999 (1)	C2 ^v —Cr1—C1 ^{iv}	116.96 (8)
F1—P1—F2 ⁱⁱⁱ	89.78 (10)	C2 ^{vi} —Cr1—C1 ^{iv}	63.04 (8)
F3—P1—F2 ⁱⁱⁱ	90.22 (10)	C2 ^{iv} —Cr1—C1 ^{iv}	37.75 (8)
F2 ⁱ —P1—F2 ⁱⁱⁱ	89.999 (1)	C2—Cr1—C1 ^{iv}	142.25 (8)
F2 ⁱⁱ —P1—F2 ⁱⁱⁱ	179.6 (2)	C1—Cr1—C1 ^{iv}	180.0
F1—P1—F2	89.78 (10)	C1 ^{vi} —Cr1—C1 ^{iv}	37.46 (13)
F3—P1—F2	90.22 (10)	C1 ^v —Cr1—C1 ^{iv}	142.54 (13)
F2 ⁱ —P1—F2	179.6 (2)	C1 ^v —C1—C2	108.24 (14)
F2 ⁱⁱ —P1—F2	89.998 (1)	C1 ^v —C1—C4	126.10 (14)
F2 ⁱⁱⁱ —P1—F2	90.000 (1)	C2—C1—C4	125.6 (2)
C3 ^{iv} —Cr1—C3	180.0	C1 ^v —C1—Cr1	71.27 (6)
C3 ^{iv} —Cr1—C2 ^v	142.02 (8)	C2—C1—Cr1	70.81 (13)
C3—Cr1—C2 ^v	37.98 (8)	C4—C1—Cr1	125.14 (16)
C3 ^{iv} —Cr1—C2 ^{vi}	37.98 (8)	C1—C2—C3	107.8 (2)
C3—Cr1—C2 ^{vi}	142.02 (8)	C1—C2—C5	125.9 (2)
C2 ^v —Cr1—C2 ^{vi}	180.00 (14)	C3—C2—C5	126.2 (2)
C3 ^{iv} —Cr1—C2 ^{iv}	37.98 (8)	C1—C2—Cr1	71.44 (13)
C3—Cr1—C2 ^{iv}	142.02 (8)	C3—C2—Cr1	70.79 (15)
C2 ^v —Cr1—C2 ^{iv}	116.62 (12)	C5—C2—Cr1	124.81 (16)
C2 ^{vi} —Cr1—C2 ^{iv}	63.38 (12)	C2 ^v —C3—C2	107.8 (3)
C3 ^{iv} —Cr1—C2	142.02 (8)	C2 ^v —C3—C6	126.08 (14)
C3—Cr1—C2	37.98 (8)	C2—C3—C6	126.08 (14)
C2 ^v —Cr1—C2	63.38 (12)	C2 ^v —C3—Cr1	71.23 (15)
C2 ^{vi} —Cr1—C2	116.62 (12)	C2—C3—Cr1	71.23 (15)
C2 ^{iv} —Cr1—C2	180.0	C6—C3—Cr1	123.3 (2)
C3 ^{iv} —Cr1—C1	116.76 (10)	C1—C4—H4A	109.5
C3—Cr1—C1	63.24 (10)	C1—C4—H4B	109.5
C2 ^v —Cr1—C1	63.04 (8)	H4A—C4—H4B	109.5
C2 ^{vi} —Cr1—C1	116.96 (8)	C1—C4—H4C	109.5
C2 ^{iv} —Cr1—C1	142.25 (8)	H4A—C4—H4C	109.5
C2—Cr1—C1	37.75 (8)	H4B—C4—H4C	109.5
C3 ^{iv} —Cr1—C1 ^{vi}	63.24 (10)	C2—C5—H5A	109.5

C3—Cr1—C1 ^{vi}	116.76 (10)	C2—C5—H5B	109.5
C2 ^v —Cr1—C1 ^{vi}	142.25 (8)	H5A—C5—H5B	109.5
C2 ^{vi} —Cr1—C1 ^{vi}	37.75 (8)	C2—C5—H5C	109.5
C2 ^{iv} —Cr1—C1 ^{vi}	63.04 (8)	H5A—C5—H5C	109.5
C2—Cr1—C1 ^{vi}	116.96 (8)	H5B—C5—H5C	109.5
C1—Cr1—C1 ^{vi}	142.53 (13)	C3—C6—H6A	109.5
C3 ^{iv} —Cr1—C1 ^v	116.76 (10)	C3—C6—H6B	109.5
C3—Cr1—C1 ^v	63.24 (10)	H6A—C6—H6B	109.5
C2 ^v —Cr1—C1 ^v	37.75 (8)	C3—C6—H6C	109.5
C2 ^{vi} —Cr1—C1 ^v	142.25 (8)	H6A—C6—H6C	109.5
C2 ^{iv} —Cr1—C1 ^v	116.96 (9)	H6B—C6—H6C	109.5

Symmetry codes: (i) $-x, -y, z$; (ii) $y, -x, z$; (iii) $-y, x, z$; (iv) $-x+1, -y, -z$; (v) $x, y, -z$; (vi) $-x+1, -y, z$.

[Cp*Cr(SbF₆)₂]₂

C ₂₀ H ₃₀ Cr ₂ F ₂₄ Sb ₄	Z = 4
$M_r = 1317.44$	$F(000) = 2472$
Monoclinic, $P2_1/c$	$D_x = 2.349 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 16.544 (4) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 15.080 (4) \text{ \AA}$	$\mu = 3.56 \text{ mm}^{-1}$
$c = 14.929 (4) \text{ \AA}$	$T = 143 \text{ K}$
$\beta = 90^\circ$	Block, darkblue
$V = 3724.5 (17) \text{ \AA}^3$	$0.4 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}$

Data collection

Bruker P4 diffractometer	11386 independent reflections
Radiation source: fine-focus sealed tube	8410 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Graphite monochromator	$R_{\text{int}} = 0.041$
ω scans	$\theta_{\text{max}} = 30.6^\circ, \theta_{\text{min}} = 1.2^\circ$
Absorption correction: multi-scan	$h = -23 \rightarrow 23$
$T_{\text{min}} = 0.755, T_{\text{max}} = 1.000$	$k = -21 \rightarrow 15$
60440 measured reflections	$l = -21 \rightarrow 17$

Refinement

Refinement on F^2	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
---------------------	--

Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.042$	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$wR(F^2) = 0.105$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$S = 1.11$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.040P)^2 + 11.9895P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
11386 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
461 parameters	$\Delta)_{\max} = 2.46 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	$\Delta)_{\min} = -0.83 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Special details

<p><i>Geometry.</i> All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.</p> <p><i>Refinement.</i> Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2, conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F^2. The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.</p>
--

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sb4	-0.028056 (16)	0.131777 (18)	-0.108943 (18)	0.01938 (7)
Sb3	0.272234 (18)	0.07432 (2)	-0.01542 (2)	0.03481 (9)
Cr2	0.08587 (4)	0.11520 (4)	0.11430 (4)	0.01644 (12)
F20	-0.02295 (19)	0.25425 (18)	-0.11007 (19)	0.0388 (7)
F24	0.05299 (15)	0.13026 (17)	-0.01573 (17)	0.0274 (5)
F21	0.05529 (16)	0.12153 (18)	-0.19052 (17)	0.0297 (6)
F22	-0.02574 (14)	0.00406 (16)	-0.10204 (17)	0.0247 (5)
F23	-0.10364 (17)	0.12959 (19)	-0.0180 (2)	0.0370 (7)
F18	0.18636 (15)	0.05285 (18)	0.07384 (19)	0.0314 (6)
F19	-0.10449 (18)	0.1245 (2)	-0.1988 (2)	0.0457 (8)
F17	0.2089 (2)	0.0156 (2)	-0.0986 (2)	0.0535 (9)
F14	0.2182 (2)	0.1799 (2)	-0.0393 (3)	0.0631 (10)
F15	0.3265 (2)	0.1300 (3)	0.0781 (3)	0.0735 (13)
F16	0.3176 (2)	-0.0326 (3)	0.0206 (3)	0.0624 (10)
F13	0.3544 (2)	0.0976 (4)	-0.0946 (3)	0.0842 (15)
C13	0.0599 (2)	0.1290 (3)	0.2581 (3)	0.0207 (8)

C12	0.1349 (2)	0.1712 (3)	0.2393 (3)	0.0217 (8)
C11	0.1208 (3)	0.2411 (3)	0.1779 (3)	0.0243 (8)
C15	0.0358 (3)	0.2432 (3)	0.1592 (3)	0.0244 (9)
C19	-0.0895 (2)	0.1496 (4)	0.2059 (3)	0.0357 (12)
H19A	-0.1149	0.1717	0.2593	0.054*
H19B	-0.0952	0.0862	0.2037	0.054*
H19C	-0.1149	0.1754	0.1543	0.054*
C18	0.0466 (3)	0.0540 (3)	0.3206 (3)	0.0353 (11)
H18A	0.0928	0.0154	0.3195	0.053*
H18B	-0.0006	0.0215	0.3026	0.053*
H18C	0.0391	0.0764	0.3802	0.053*
C17	0.2156 (3)	0.1471 (4)	0.2795 (4)	0.0375 (12)
H17A	0.2553	0.1432	0.2328	0.056*
H17B	0.2114	0.0910	0.3095	0.056*
H17C	0.2314	0.1919	0.3217	0.056*
C16	0.1824 (3)	0.3051 (4)	0.1429 (4)	0.0451 (14)
H16A	0.1889	0.3529	0.1847	0.068*
H16B	0.1646	0.3282	0.0863	0.068*
H16C	0.2331	0.2751	0.1352	0.068*
C20	-0.0048 (4)	0.3083 (3)	0.0989 (4)	0.0435 (14)
H20A	-0.0547	0.2837	0.0775	0.065*
H20B	0.0298	0.3213	0.0490	0.065*
H20C	-0.0157	0.3619	0.1314	0.065*
C14	-0.0017 (2)	0.1734 (3)	0.2067 (3)	0.0228 (8)
Sb2	0.538585 (16)	0.621979 (18)	0.112268 (18)	0.02030 (7)
Sb1	0.768989 (18)	0.42071 (2)	-0.03763 (2)	0.03372 (9)
Cr1	0.58566 (3)	0.37767 (4)	0.10350 (4)	0.01637 (12)
F9	0.57714 (19)	0.63668 (19)	0.22755 (19)	0.0387 (7)
F12	0.59979 (14)	0.51252 (15)	0.10465 (17)	0.0228 (5)
F11	0.50295 (14)	0.59852 (16)	-0.00837 (16)	0.0236 (5)
F6	0.66440 (15)	0.37234 (18)	0.00146 (18)	0.0290 (6)
F8	0.62724 (17)	0.68046 (19)	0.0628 (2)	0.0383 (7)
F7	0.47515 (19)	0.72320 (19)	0.1133 (2)	0.0407 (7)
F10	0.45376 (16)	0.5514 (2)	0.1504 (2)	0.0366 (7)
F2	0.7147 (2)	0.5250 (3)	-0.0592 (4)	0.0848 (16)
F3	0.7814 (3)	0.4494 (4)	0.0807 (3)	0.0962 (17)
F1	0.8688 (2)	0.4661 (3)	-0.0702 (3)	0.0826 (14)
F5	0.7444 (3)	0.3826 (4)	-0.1519 (3)	0.0960 (18)
F4	0.8115 (2)	0.3106 (3)	-0.0137 (4)	0.103 (2)
C3	0.5460 (3)	0.2454 (3)	0.1446 (3)	0.0230 (8)
C2	0.4996 (2)	0.3107 (3)	0.1924 (3)	0.0218 (8)

C1	0.5540 (2)	0.3611 (3)	0.2462 (3)	0.0213 (8)
C5	0.6336 (2)	0.3283 (3)	0.2320 (3)	0.0236 (8)
C4	0.6288 (3)	0.2559 (3)	0.1706 (3)	0.0252 (9)
C8	0.5146 (3)	0.1777 (3)	0.0808 (3)	0.0337 (10)
H8A	0.5531	0.1690	0.0334	0.050*
H8B	0.4643	0.1977	0.0559	0.050*
H8C	0.5062	0.1227	0.1119	0.050*
C7	0.4106 (2)	0.3251 (3)	0.1852 (3)	0.0306 (10)
H7A	0.3852	0.3090	0.2407	0.046*
H7B	0.3893	0.2892	0.1377	0.046*
H7C	0.4001	0.3865	0.1726	0.046*
C9	0.6980 (3)	0.2006 (4)	0.1385 (4)	0.0396 (12)
H9A	0.7461	0.2362	0.1363	0.059*
H9B	0.6862	0.1783	0.0797	0.059*
H9C	0.7060	0.1518	0.1788	0.059*
C10	0.7087 (3)	0.3611 (4)	0.2756 (4)	0.0406 (13)
H10A	0.6993	0.4192	0.2998	0.061*
H10B	0.7514	0.3639	0.2321	0.061*
H10C	0.7238	0.3215	0.3230	0.061*
C6	0.5316 (3)	0.4329 (3)	0.3102 (3)	0.0320 (10)
H6A	0.5229	0.4080	0.3686	0.048*
H6B	0.4830	0.4614	0.2901	0.048*
H6C	0.5745	0.4757	0.3131	0.048*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sb4	0.02363 (13)	0.01745 (13)	0.01706 (13)	-0.00036 (10)	-0.00176 (9)	0.00151 (10)
Sb3	0.02032 (13)	0.0463 (2)	0.03779 (19)	0.00006 (13)	0.00709 (12)	-0.00925 (15)
Cr2	0.0165 (3)	0.0159 (3)	0.0169 (3)	-0.0004 (2)	-0.0002 (2)	-0.0027 (2)
F20	0.066 (2)	0.0179 (13)	0.0325 (16)	0.0015 (13)	0.0036 (14)	0.0059 (11)
F24	0.0310 (13)	0.0299 (14)	0.0214 (13)	-0.0044 (11)	-0.0054 (10)	0.0014 (11)
F21	0.0328 (13)	0.0333 (15)	0.0230 (13)	-0.0026 (11)	0.0063 (10)	0.0052 (11)
F22	0.0292 (12)	0.0173 (11)	0.0275 (14)	-0.0050 (9)	0.0031 (10)	-0.0023 (10)
F23	0.0402 (15)	0.0340 (16)	0.0369 (17)	-0.0020 (12)	0.0135 (13)	-0.0041 (13)
F18	0.0225 (12)	0.0361 (15)	0.0357 (15)	0.0022 (11)	0.0036 (11)	-0.0057 (12)
F19	0.0362 (15)	0.059 (2)	0.0418 (18)	0.0136 (14)	-0.0188 (13)	-0.0096 (15)
F17	0.060 (2)	0.062 (2)	0.0394 (19)	0.0004 (18)	-0.0110 (15)	-0.0141 (17)
F14	0.057 (2)	0.0372 (19)	0.095 (3)	-0.0052 (16)	0.007 (2)	0.0056 (19)
F15	0.0333 (17)	0.112 (4)	0.075 (3)	-0.027 (2)	-0.0016 (17)	-0.041 (3)

F16	0.051 (2)	0.075 (3)	0.061 (2)	0.0368 (19)	0.0013 (17)	-0.005 (2)
F13	0.049 (2)	0.126 (4)	0.077 (3)	-0.012 (2)	0.037 (2)	-0.008 (3)
C13	0.0250 (18)	0.0214 (19)	0.0158 (19)	0.0006 (15)	0.0008 (14)	-0.0045 (15)
C12	0.0221 (18)	0.023 (2)	0.020 (2)	0.0024 (15)	-0.0037 (15)	-0.0073 (16)
C11	0.028 (2)	0.021 (2)	0.024 (2)	-0.0036 (16)	-0.0001 (16)	-0.0040 (17)
C15	0.030 (2)	0.021 (2)	0.023 (2)	0.0083 (16)	-0.0014 (16)	-0.0081 (17)
C19	0.0166 (18)	0.053 (3)	0.038 (3)	0.0014 (19)	0.0024 (17)	-0.019 (2)
C18	0.052 (3)	0.027 (2)	0.026 (2)	0.002 (2)	0.007 (2)	0.000 (2)
C17	0.026 (2)	0.051 (3)	0.036 (3)	0.008 (2)	-0.0089 (19)	-0.010 (2)
C16	0.048 (3)	0.031 (3)	0.056 (4)	-0.019 (2)	0.015 (3)	-0.008 (3)
C20	0.072 (4)	0.027 (2)	0.032 (3)	0.024 (3)	-0.010 (3)	-0.008 (2)
C14	0.0176 (17)	0.028 (2)	0.022 (2)	0.0020 (15)	0.0012 (14)	-0.0098 (17)
Sb2	0.02499 (13)	0.01649 (13)	0.01941 (14)	0.00176 (10)	-0.00486 (10)	-0.00253 (10)
Sb1	0.02285 (14)	0.03559 (18)	0.0427 (2)	-0.00024 (12)	0.01133 (13)	-0.00087 (15)
Cr1	0.0145 (2)	0.0164 (3)	0.0182 (3)	0.0000 (2)	-0.0002 (2)	0.0013 (2)
F9	0.0579 (18)	0.0323 (15)	0.0259 (15)	0.0074 (13)	-0.0160 (13)	-0.0066 (12)
F12	0.0231 (11)	0.0167 (11)	0.0287 (13)	0.0017 (9)	-0.0039 (9)	0.0001 (10)
F11	0.0245 (11)	0.0250 (12)	0.0213 (12)	0.0001 (9)	-0.0062 (9)	0.0002 (10)
F6	0.0233 (12)	0.0331 (14)	0.0305 (14)	0.0021 (10)	0.0078 (10)	-0.0006 (11)
F8	0.0346 (14)	0.0323 (15)	0.0479 (18)	-0.0109 (12)	-0.0103 (13)	0.0077 (13)
F7	0.0565 (18)	0.0279 (14)	0.0377 (17)	0.0211 (13)	-0.0062 (14)	-0.0049 (13)
F10	0.0260 (13)	0.0461 (17)	0.0379 (16)	-0.0011 (12)	0.0059 (11)	0.0099 (13)
F2	0.062 (2)	0.049 (2)	0.143 (4)	0.0102 (19)	0.038 (3)	0.046 (3)
F3	0.072 (3)	0.156 (5)	0.060 (3)	-0.050 (3)	-0.012 (2)	-0.026 (3)
F1	0.043 (2)	0.088 (3)	0.118 (4)	-0.019 (2)	0.035 (2)	0.005 (3)
F5	0.081 (3)	0.156 (5)	0.051 (3)	-0.030 (3)	0.035 (2)	-0.033 (3)
F4	0.045 (2)	0.062 (3)	0.202 (6)	0.026 (2)	0.038 (3)	0.036 (3)
C3	0.0270 (19)	0.0162 (18)	0.026 (2)	-0.0025 (15)	-0.0007 (16)	0.0059 (16)
C2	0.0191 (17)	0.026 (2)	0.021 (2)	-0.0021 (15)	0.0005 (15)	0.0085 (16)
C1	0.0270 (19)	0.0223 (19)	0.0146 (18)	-0.0031 (15)	0.0008 (15)	0.0040 (15)
C5	0.0209 (18)	0.025 (2)	0.025 (2)	0.0012 (15)	-0.0044 (15)	0.0067 (17)
C4	0.0265 (19)	0.021 (2)	0.028 (2)	0.0039 (16)	-0.0001 (16)	0.0101 (17)
C8	0.042 (3)	0.022 (2)	0.037 (3)	-0.0089 (19)	0.001 (2)	-0.005 (2)
C7	0.0199 (18)	0.034 (2)	0.038 (3)	0.0012 (17)	0.0017 (17)	0.008 (2)
C9	0.034 (2)	0.037 (3)	0.048 (3)	0.019 (2)	0.000 (2)	0.003 (2)
C10	0.030 (2)	0.055 (3)	0.036 (3)	0.001 (2)	-0.017 (2)	0.001 (2)
C6	0.047 (3)	0.033 (2)	0.016 (2)	0.000 (2)	0.0061 (19)	0.0005 (18)

Geometric parameters (Å, °) for (cpxcrsb)

Sb4—F21	1.846 (3)	Sb2—F9	1.849 (3)
Sb4—F19	1.847 (3)	Sb2—F10	1.851 (3)
Sb4—F23	1.847 (3)	Sb2—F7	1.852 (3)
Sb4—F20	1.849 (3)	Sb2—F8	1.864 (3)
Sb4—F22	1.929 (2)	Sb2—F11	1.928 (2)
Sb4—F24	1.933 (2)	Sb2—F12	1.940 (2)
Sb3—F13	1.835 (4)	Sb1—F3	1.831 (4)
Sb3—F17	1.851 (3)	Sb1—F4	1.838 (4)
Sb3—F16	1.858 (4)	Sb1—F2	1.840 (4)
Sb3—F15	1.860 (3)	Sb1—F5	1.845 (4)
Sb3—F14	1.861 (4)	Sb1—F1	1.852 (3)
Sb3—F18	1.975 (3)	Sb1—F6	1.966 (2)
Cr2—F18	2.003 (3)	Cr1—F6	2.006 (3)
Cr2—F24	2.029 (3)	Cr1—F12	2.047 (2)
Cr2—F22 ⁱ	2.063 (2)	Cr1—F11 ⁱⁱ	2.072 (2)
Cr2—C14	2.185 (4)	Cr1—C3	2.187 (4)
Cr2—C13	2.200 (4)	Cr1—C2	2.193 (4)
Cr2—C11	2.200 (4)	Cr1—C5	2.205 (4)
Cr2—C12	2.203 (4)	Cr1—C1	2.208 (4)
Cr2—C15	2.205 (4)	Cr1—C4	2.209 (4)
F22—Cr2 ⁱ	2.063 (2)	F11—Cr1 ⁱⁱ	2.072 (2)
C13—C12	1.421 (6)	C3—C4	1.433 (6)
C13—C14	1.441 (6)	C3—C2	1.438 (6)
C13—C18	1.483 (6)	C3—C8	1.490 (6)
C12—C11	1.416 (6)	C2—C1	1.425 (6)
C12—C17	1.508 (6)	C2—C7	1.493 (5)
C11—C15	1.435 (6)	C1—C5	1.424 (6)
C11—C16	1.497 (6)	C1—C6	1.491 (6)
C15—C14	1.413 (6)	C5—C4	1.427 (6)
C15—C20	1.492 (6)	C5—C10	1.486 (6)
C19—C14	1.497 (6)	C4—C9	1.495 (6)
C19—H19A	0.9600	C8—H8A	0.9600
C19—H19B	0.9600	C8—H8B	0.9600
C19—H19C	0.9600	C8—H8C	0.9600
C18—H18A	0.9600	C7—H7A	0.9600
C18—H18B	0.9600	C7—H7B	0.9600
C18—H18C	0.9600	C7—H7C	0.9600
C17—H17A	0.9600	C9—H9A	0.9600
C17—H17B	0.9600	C9—H9B	0.9600

C17—H17C	0.9600	C9—H9C	0.9600
C16—H16A	0.9600	C10—H10A	0.9600
C16—H16B	0.9600	C10—H10B	0.9600
C16—H16C	0.9600	C10—H10C	0.9600
C20—H20A	0.9600	C6—H6A	0.9600
C20—H20B	0.9600	C6—H6B	0.9600
C20—H20C	0.9600	C6—H6C	0.9600
F21—Sb4—F19	91.57 (14)	F9—Sb2—F10	92.53 (14)
F21—Sb4—F23	171.71 (13)	F9—Sb2—F7	95.10 (13)
F19—Sb4—F23	93.98 (15)	F10—Sb2—F7	92.38 (14)
F21—Sb4—F20	92.49 (13)	F9—Sb2—F8	92.31 (14)
F19—Sb4—F20	94.82 (14)	F10—Sb2—F8	172.10 (14)
F23—Sb4—F20	93.18 (13)	F7—Sb2—F8	93.40 (14)
F21—Sb4—F22	86.38 (11)	F9—Sb2—F11	175.72 (11)
F19—Sb4—F22	89.61 (13)	F10—Sb2—F11	87.13 (12)
F23—Sb4—F22	87.50 (11)	F7—Sb2—F11	89.19 (12)
F20—Sb4—F22	175.47 (12)	F8—Sb2—F11	87.57 (12)
F21—Sb4—F24	87.47 (12)	F9—Sb2—F12	88.66 (11)
F19—Sb4—F24	175.87 (13)	F10—Sb2—F12	85.68 (12)
F23—Sb4—F24	86.56 (13)	F7—Sb2—F12	175.85 (12)
F20—Sb4—F24	89.24 (12)	F8—Sb2—F12	88.20 (12)
F22—Sb4—F24	86.33 (11)	F11—Sb2—F12	87.06 (10)
F13—Sb3—F17	94.52 (19)	F3—Sb1—F4	89.0 (3)
F13—Sb3—F16	93.1 (2)	F3—Sb1—F2	91.2 (3)
F17—Sb3—F16	90.43 (17)	F4—Sb1—F2	173.28 (18)
F13—Sb3—F15	92.30 (19)	F3—Sb1—F5	172.1 (2)
F17—Sb3—F15	173.17 (17)	F4—Sb1—F5	89.0 (3)
F16—Sb3—F15	88.8 (2)	F2—Sb1—F5	89.8 (3)
F13—Sb3—F14	94.0 (2)	F3—Sb1—F1	93.8 (2)
F17—Sb3—F14	90.52 (17)	F4—Sb1—F1	92.5 (2)
F16—Sb3—F14	172.82 (17)	F2—Sb1—F1	94.20 (19)
F15—Sb3—F14	89.4 (2)	F5—Sb1—F1	94.0 (2)
F13—Sb3—F18	177.35 (18)	F3—Sb1—F6	84.25 (16)
F17—Sb3—F18	88.10 (14)	F4—Sb1—F6	86.81 (15)
F16—Sb3—F18	87.30 (14)	F2—Sb1—F6	86.54 (14)
F15—Sb3—F18	85.08 (14)	F5—Sb1—F6	87.97 (16)
F14—Sb3—F18	85.62 (14)	F1—Sb1—F6	177.91 (18)
F18—Cr2—F24	89.23 (11)	F6—Cr1—F12	88.39 (11)
F18—Cr2—F22 ⁱ	87.95 (11)	F6—Cr1—F11 ⁱⁱ	86.90 (11)
F24—Cr2—F22 ⁱ	83.30 (10)	F12—Cr1—F11 ⁱⁱ	85.09 (10)

F18—Cr2—C14	158.34 (14)	F6—Cr1—C3	111.80 (14)
F24—Cr2—C14	112.43 (14)	F12—Cr1—C3	159.67 (14)
F22 ⁱ —Cr2—C14	94.97 (13)	F11 ⁱⁱ —Cr1—C3	97.91 (13)
F18—Cr2—C13	120.05 (13)	F6—Cr1—C2	149.64 (14)
F24—Cr2—C13	150.60 (13)	F12—Cr1—C2	121.77 (14)
F22 ⁱ —Cr2—C13	94.31 (13)	F11 ⁱⁱ —Cr1—C2	92.02 (13)
C14—Cr2—C13	38.38 (15)	C3—Cr1—C2	38.33 (16)
F18—Cr2—C11	108.49 (14)	F6—Cr1—C5	114.41 (14)
F24—Cr2—C11	112.77 (14)	F12—Cr1—C5	106.69 (14)
F22 ⁱ —Cr2—C11	156.50 (14)	F11 ⁱⁱ —Cr1—C5	155.38 (13)
C14—Cr2—C11	63.56 (16)	C3—Cr1—C5	63.67 (16)
C13—Cr2—C11	63.13 (16)	C2—Cr1—C5	63.37 (15)
F18—Cr2—C12	97.47 (13)	F6—Cr1—C1	151.92 (13)
F24—Cr2—C12	150.05 (14)	F12—Cr1—C1	97.56 (13)
F22 ⁱ —Cr2—C12	125.91 (14)	F11 ⁱⁱ —Cr1—C1	120.86 (13)
C14—Cr2—C12	63.57 (15)	C3—Cr1—C1	63.59 (16)
C13—Cr2—C12	37.66 (15)	C2—Cr1—C1	37.80 (15)
C11—Cr2—C12	37.52 (16)	C5—Cr1—C1	37.63 (15)
F18—Cr2—C15	144.53 (14)	F6—Cr1—C4	95.81 (14)
F24—Cr2—C15	95.27 (14)	F12—Cr1—C4	141.69 (14)
F22 ⁱ —Cr2—C15	127.51 (14)	F11 ⁱⁱ —Cr1—C4	133.08 (14)
C14—Cr2—C15	37.55 (17)	C3—Cr1—C4	38.05 (15)
C13—Cr2—C15	63.08 (16)	C2—Cr1—C4	63.43 (15)
C11—Cr2—C15	38.01 (15)	C5—Cr1—C4	37.72 (17)
C12—Cr2—C15	62.96 (15)	C1—Cr1—C4	62.96 (16)
Sb4—F24—Cr2	151.21 (15)	Sb2—F12—Cr1	141.83 (13)
Sb4—F22—Cr2 ⁱ	148.86 (14)	Sb2—F11—Cr1 ⁱⁱ	145.56 (14)
Sb3—F18—Cr2	136.36 (15)	Sb1—F6—Cr1	141.44 (15)
C12—C13—C14	107.7 (4)	C4—C3—C2	107.4 (4)
C12—C13—C18	126.5 (4)	C4—C3—C8	125.6 (4)
C14—C13—C18	125.8 (4)	C2—C3—C8	126.9 (4)
C12—C13—Cr2	71.3 (2)	C4—C3—Cr1	71.8 (2)
C14—C13—Cr2	70.3 (2)	C2—C3—Cr1	71.0 (2)
C18—C13—Cr2	124.8 (3)	C8—C3—Cr1	123.4 (3)
C11—C12—C13	108.5 (3)	C1—C2—C3	108.0 (3)
C11—C12—C17	125.6 (4)	C1—C2—C7	125.9 (4)
C13—C12—C17	125.9 (4)	C3—C2—C7	126.2 (4)
C11—C12—Cr2	71.1 (2)	C1—C2—Cr1	71.7 (2)
C13—C12—Cr2	71.0 (2)	C3—C2—Cr1	70.6 (2)
C17—C12—Cr2	124.8 (3)	C7—C2—Cr1	122.0 (3)
C12—C11—C15	107.7 (4)	C5—C1—C2	108.4 (4)

C12—C11—C16	126.5 (4)	C5—C1—C6	125.3 (4)
C15—C11—C16	125.8 (4)	C2—C1—C6	126.3 (4)
C12—C11—Cr2	71.4 (2)	C5—C1—Cr1	71.1 (2)
C15—C11—Cr2	71.2 (2)	C2—C1—Cr1	70.5 (2)
C16—C11—Cr2	125.7 (3)	C6—C1—Cr1	126.5 (3)
C14—C15—C11	108.4 (4)	C1—C5—C4	108.0 (4)
C14—C15—C20	126.6 (4)	C1—C5—C10	126.3 (4)
C11—C15—C20	125.0 (5)	C4—C5—C10	125.6 (4)
C14—C15—Cr2	70.5 (2)	C1—C5—Cr1	71.3 (2)
C11—C15—Cr2	70.8 (2)	C4—C5—Cr1	71.3 (2)
C20—C15—Cr2	124.2 (3)	C10—C5—Cr1	124.7 (3)
C14—C19—H19A	109.5	C5—C4—C3	108.2 (4)
C14—C19—H19B	109.5	C5—C4—C9	126.1 (4)
H19A—C19—H19B	109.5	C3—C4—C9	125.7 (4)
C14—C19—H19C	109.5	C5—C4—Cr1	71.0 (2)
H19A—C19—H19C	109.5	C3—C4—Cr1	70.1 (2)
H19B—C19—H19C	109.5	C9—C4—Cr1	124.4 (3)
C13—C18—H18A	109.5	C3—C8—H8A	109.5
C13—C18—H18B	109.5	C3—C8—H8B	109.5
H18A—C18—H18B	109.5	H8A—C8—H8B	109.5
C13—C18—H18C	109.5	C3—C8—H8C	109.5
H18A—C18—H18C	109.5	H8A—C8—H8C	109.5
H18B—C18—H18C	109.5	H8B—C8—H8C	109.5
C12—C17—H17A	109.5	C2—C7—H7A	109.5
C12—C17—H17B	109.5	C2—C7—H7B	109.5
H17A—C17—H17B	109.5	H7A—C7—H7B	109.5
C12—C17—H17C	109.5	C2—C7—H7C	109.5
H17A—C17—H17C	109.5	H7A—C7—H7C	109.5
H17B—C17—H17C	109.5	H7B—C7—H7C	109.5
C11—C16—H16A	109.5	C4—C9—H9A	109.5
C11—C16—H16B	109.5	C4—C9—H9B	109.5
H16A—C16—H16B	109.5	H9A—C9—H9B	109.5
C11—C16—H16C	109.5	C4—C9—H9C	109.5
H16A—C16—H16C	109.5	H9A—C9—H9C	109.5
H16B—C16—H16C	109.5	H9B—C9—H9C	109.5
C15—C20—H20A	109.5	C5—C10—H10A	109.5
C15—C20—H20B	109.5	C5—C10—H10B	109.5
H20A—C20—H20B	109.5	H10A—C10—H10B	109.5
C15—C20—H20C	109.5	C5—C10—H10C	109.5
H20A—C20—H20C	109.5	H10A—C10—H10C	109.5
H20B—C20—H20C	109.5	H10B—C10—H10C	109.5

C15—C14—C13	107.6 (3)	C1—C6—H6A	109.5
C15—C14—C19	127.0 (4)	C1—C6—H6B	109.5
C13—C14—C19	125.4 (4)	H6A—C6—H6B	109.5
C15—C14—Cr2	72.0 (2)	C1—C6—H6C	109.5
C13—C14—Cr2	71.4 (2)	H6A—C6—H6C	109.5
C19—C14—Cr2	122.8 (3)	H6B—C6—H6C	109.5
F21—Sb4—F24—Cr2	-163.1 (3)	F9—Sb2—F12—Cr1	107.4 (2)
F19—Sb4—F24—Cr2	-86.5 (19)	F10—Sb2—F12—Cr1	14.8 (2)
F23—Sb4—F24—Cr2	11.2 (3)	F7—Sb2—F12—Cr1	-47.5 (19)
F20—Sb4—F24—Cr2	104.4 (3)	F8—Sb2—F12—Cr1	-160.2 (2)
F22—Sb4—F24—Cr2	-76.5 (3)	F11—Sb2—F12—Cr1	-72.6 (2)
F18—Cr2—F24—Sb4	141.3 (3)	F6—Cr1—F12—Sb2	135.4 (2)
F22 ⁱ —Cr2—F24—Sb4	53.3 (3)	F11 ⁱⁱ —Cr1—F12—Sb2	48.3 (2)
C14—Cr2—F24—Sb4	-39.3 (3)	C3—Cr1—F12—Sb2	-51.2 (5)
C13—Cr2—F24—Sb4	-33.6 (5)	C2—Cr1—F12—Sb2	-41.0 (3)
C11—Cr2—F24—Sb4	-108.9 (3)	C5—Cr1—F12—Sb2	-109.6 (2)
C12—Cr2—F24—Sb4	-114.9 (3)	C1—Cr1—F12—Sb2	-72.2 (2)
C15—Cr2—F24—Sb4	-73.9 (3)	C4—Cr1—F12—Sb2	-127.3 (2)
F21—Sb4—F22—Cr2 ⁱ	-123.2 (3)	F9—Sb2—F11—Cr1 ⁱⁱ	156.6 (16)
F19—Sb4—F22—Cr2 ⁱ	-31.6 (3)	F10—Sb2—F11—Cr1 ⁱⁱ	70.9 (2)
F23—Sb4—F22—Cr2 ⁱ	62.4 (3)	F7—Sb2—F11—Cr1 ⁱⁱ	-21.5 (3)
F20—Sb4—F22—Cr2 ⁱ	161.1 (14)	F8—Sb2—F11—Cr1 ⁱⁱ	-115.0 (3)
F24—Sb4—F22—Cr2 ⁱ	149.1 (3)	F12—Sb2—F11—Cr1 ⁱⁱ	156.7 (2)
F13—Sb3—F18—Cr2	83 (4)	F3—Sb1—F6—Cr1	17.5 (3)
F17—Sb3—F18—Cr2	-88.4 (2)	F4—Sb1—F6—Cr1	106.9 (3)
F16—Sb3—F18—Cr2	-178.9 (2)	F2—Sb1—F6—Cr1	-74.1 (3)
F15—Sb3—F18—Cr2	92.0 (3)	F5—Sb1—F6—Cr1	-164.0 (3)
F14—Sb3—F18—Cr2	2.2 (2)	F1—Sb1—F6—Cr1	37 (5)
F24—Cr2—F18—Sb3	48.0 (2)	F12—Cr1—F6—Sb1	44.5 (2)
F22 ⁱ —Cr2—F18—Sb3	131.4 (2)	F11 ⁱⁱ —Cr1—F6—Sb1	129.7 (2)
C14—Cr2—F18—Sb3	-130.3 (4)	C3—Cr1—F6—Sb1	-133.1 (2)
C13—Cr2—F18—Sb3	-134.8 (2)	C2—Cr1—F6—Sb1	-141.6 (3)
C11—Cr2—F18—Sb3	-65.8 (2)	C5—Cr1—F6—Sb1	-63.1 (3)
C12—Cr2—F18—Sb3	-102.7 (2)	C1—Cr1—F6—Sb1	-58.6 (4)
C15—Cr2—F18—Sb3	-50.0 (3)	C4—Cr1—F6—Sb1	-97.3 (2)
F18—Cr2—C13—C12	59.8 (3)	F6—Cr1—C3—C4	70.5 (3)
F24—Cr2—C13—C12	-126.1 (3)	F12—Cr1—C3—C4	-102.5 (4)
F22 ⁱ —Cr2—C13—	149.9 (2)	F11 ⁱⁱ —Cr1—C3—C4	160.3 (3)

C12			
C14—Cr2—C13— C12	-117.6 (3)	C2—Cr1—C3—C4	-116.5 (4)
C11—Cr2—C13— C12	-37.0 (2)	C5—Cr1—C3—C4	-36.9 (3)
C15—Cr2—C13— C12	-79.8 (3)	C1—Cr1—C3—C4	-79.1 (3)
F18—Cr2—C13—C14	177.3 (2)	F6—Cr1—C3—C2	-173.0 (2)
F24—Cr2—C13—C14	-8.6 (4)	F12—Cr1—C3—C2	14.0 (5)
F22 ⁱ —Cr2—C13— C14	-92.6 (2)	F11 ⁱⁱ —Cr1—C3—C2	-83.2 (2)
C11—Cr2—C13— C14	80.6 (3)	C5—Cr1—C3—C2	79.6 (3)
C12—Cr2—C13— C14	117.6 (3)	C1—Cr1—C3—C2	37.4 (2)
C15—Cr2—C13— C14	37.7 (2)	C4—Cr1—C3—C2	116.5 (4)
F18—Cr2—C13—C18	-62.2 (4)	F6—Cr1—C3—C8	-50.7 (4)
F24—Cr2—C13—C18	111.9 (4)	F12—Cr1—C3—C8	136.4 (4)
F22 ⁱ —Cr2—C13— C18	27.9 (4)	F11 ⁱⁱ —Cr1—C3—C8	39.1 (4)
C14—Cr2—C13— C18	120.4 (5)	C2—Cr1—C3—C8	122.3 (5)
C11—Cr2—C13— C18	-159.0 (4)	C5—Cr1—C3—C8	-158.1 (4)
C12—Cr2—C13— C18	-122.0 (5)	C1—Cr1—C3—C8	159.7 (4)
C15—Cr2—C13— C18	158.2 (4)	C4—Cr1—C3—C8	-121.2 (5)
C14—C13—C12— C11	0.4 (5)	C4—C3—C2—C1	0.7 (5)
C18—C13—C12— C11	-178.5 (4)	C8—C3—C2—C1	179.6 (4)
Cr2—C13—C12— C11	61.6 (3)	Cr1—C3—C2—C1	-62.3 (3)
C14—C13—C12— C17	179.1 (4)	C4—C3—C2—C7	179.1 (4)
C18—C13—C12— C17	0.2 (7)	C8—C3—C2—C7	-2.0 (7)
Cr2—C13—C12— C17	-119.7 (4)	Cr1—C3—C2—C7	116.0 (4)
C14—C13—C12— Cr2	-61.2 (3)	C4—C3—C2—Cr1	63.0 (3)
C18—C13—C12— Cr2	119.9 (4)	C8—C3—C2—Cr1	-118.1 (4)
F18—Cr2—C12—C11	110.8 (2)	F6—Cr1—C2—C1	130.3 (3)
F24—Cr2—C12—C11	9.2 (4)	F12—Cr1—C2—C1	-56.9 (3)
F22 ⁱ —Cr2—C12—	-156.4 (2)	F11 ⁱⁱ —Cr1—C2—C1	-142.4 (2)

C11			
C14—Cr2—C12— C11	-80.3 (3)	C3—Cr1—C2—C1	117.4 (3)
C13—Cr2—C12— C11	-118.2 (3)	C5—Cr1—C2—C1	37.0 (2)
C15—Cr2—C12— C11	-38.0 (2)	C4—Cr1—C2—C1	79.4 (3)
F18—Cr2—C12—C13	-131.0 (2)	F6—Cr1—C2—C3	12.9 (4)
F24—Cr2—C12—C13	127.4 (3)	F12—Cr1—C2—C3	-174.3 (2)
F22 ⁱ —Cr2—C12— C13	-38.2 (3)	F11 ⁱⁱ —Cr1—C2—C3	100.2 (2)
C14—Cr2—C12— C13	37.9 (2)	C5—Cr1—C2—C3	-80.5 (3)
C11—Cr2—C12— C13	118.2 (3)	C1—Cr1—C2—C3	-117.4 (3)
C15—Cr2—C12— C13	80.2 (3)	C4—Cr1—C2—C3	-38.1 (2)
F18—Cr2—C12—C17	-10.0 (4)	F6—Cr1—C2—C7	-108.3 (4)
F24—Cr2—C12—C17	-111.5 (4)	F12—Cr1—C2—C7	64.5 (4)
F22 ⁱ —Cr2—C12— C17	82.9 (4)	F11 ⁱⁱ —Cr1—C2—C7	-21.0 (4)
C14—Cr2—C12— C17	159.0 (5)	C3—Cr1—C2—C7	-121.2 (5)
C13—Cr2—C12— C17	121.1 (5)	C5—Cr1—C2—C7	158.4 (4)
C11—Cr2—C12— C17	-120.7 (5)	C1—Cr1—C2—C7	121.4 (5)
C15—Cr2—C12— C17	-158.7 (5)	C4—Cr1—C2—C7	-159.3 (4)
C13—C12—C11— C15	0.7 (5)	C3—C2—C1—C5	0.3 (5)
C17—C12—C11— C15	-178.0 (4)	C7—C2—C1—C5	-178.1 (4)
Cr2—C12—C11— C15	62.3 (3)	Cr1—C2—C1—C5	-61.3 (3)
C13—C12—C11— C16	177.4 (4)	C3—C2—C1—C6	-176.8 (4)
C17—C12—C11— C16	-1.4 (7)	C7—C2—C1—C6	4.8 (7)
Cr2—C12—C11— C16	-121.1 (5)	Cr1—C2—C1—C6	121.5 (4)
C13—C12—C11— Cr2	-61.5 (3)	C3—C2—C1—Cr1	61.7 (3)
C17—C12—C11— Cr2	119.8 (4)	C7—C2—C1—Cr1	-116.7 (4)
F18—Cr2—C11—C12	-77.9 (3)	F6—Cr1—C1—C5	-6.7 (4)
F24—Cr2—C11—C12	-175.0 (2)	F12—Cr1—C1—C5	-107.6 (2)
F22 ⁱ —Cr2—C11—	54.6 (4)	F11 ⁱⁱ —Cr1—C1—C5	163.6 (2)

C12			
C14—Cr2—C11— C12	80.3 (3)	C3—Cr1—C1—C5	80.4 (3)
C13—Cr2—C11— C12	37.1 (2)	C2—Cr1—C1—C5	118.3 (4)
C15—Cr2—C11— C12	117.0 (4)	C4—Cr1—C1—C5	37.6 (2)
F18—Cr2—C11—C15	165.1 (2)	F6—Cr1—C1—C2	-125.1 (3)
F24—Cr2—C11—C15	68.0 (3)	F12—Cr1—C1—C2	134.1 (2)
F22 ⁱ —Cr2—C11— C15	-62.4 (4)	F11 ⁱⁱ —Cr1—C1—C2	45.3 (3)
C14—Cr2—C11— C15	-36.7 (3)	C3—Cr1—C1—C2	-37.9 (2)
C13—Cr2—C11— C15	-79.9 (3)	C5—Cr1—C1—C2	-118.3 (4)
C12—Cr2—C11— C15	-117.0 (4)	C4—Cr1—C1—C2	-80.7 (3)
F18—Cr2—C11—C16	44.1 (5)	F6—Cr1—C1—C6	113.7 (4)
F24—Cr2—C11—C16	-53.0 (5)	F12—Cr1—C1—C6	12.8 (4)
F22 ⁱ —Cr2—C11— C16	176.6 (4)	F11 ⁱⁱ —Cr1—C1—C6	-75.9 (4)
C14—Cr2—C11— C16	-157.7 (5)	C3—Cr1—C1—C6	-159.2 (4)
C13—Cr2—C11— C16	159.1 (5)	C2—Cr1—C1—C6	-121.2 (5)
C12—Cr2—C11— C16	122.0 (5)	C5—Cr1—C1—C6	120.4 (5)
C15—Cr2—C11— C16	-121.0 (5)	C4—Cr1—C1—C6	158.0 (4)
C12—C11—C15— C14	-1.7 (5)	C2—C1—C5—C4	-1.2 (5)
C16—C11—C15— C14	-178.3 (4)	C6—C1—C5—C4	175.9 (4)
Cr2—C11—C15— C14	60.7 (3)	Cr1—C1—C5—C4	-62.2 (3)
C12—C11—C15— C20	178.7 (4)	C2—C1—C5—C10	-179.3 (4)
C16—C11—C15— C20	2.0 (7)	C6—C1—C5—C10	-2.1 (7)
Cr2—C11—C15— C20	-118.9 (4)	Cr1—C1—C5—C10	119.8 (5)
C12—C11—C15— Cr2	-62.4 (3)	C2—C1—C5—Cr1	61.0 (3)
C16—C11—C15— Cr2	121.0 (5)	C6—C1—C5—Cr1	-121.9 (4)
F18—Cr2—C15—C14	-143.3 (3)	F6—Cr1—C5—C1	176.5 (2)
F24—Cr2—C15—C14	120.6 (2)	F12—Cr1—C5—C1	80.6 (2)
F22 ⁱ —Cr2—C15—	35.0 (3)	F11 ⁱⁱ —Cr1—C5—C1	-35.5 (5)

C14			
C13—Cr2—C15— C14	-38.6 (2)	C3—Cr1—C5—C1	-80.2 (3)
C11—Cr2—C15— C14	-118.6 (4)	C2—Cr1—C5—C1	-37.1 (2)
C12—Cr2—C15— C14	-81.0 (3)	C4—Cr1—C5—C1	-117.4 (4)
F18—Cr2—C15—C11	-24.8 (4)	F6—Cr1—C5—C4	-66.1 (3)
F24—Cr2—C15—C11	-120.9 (3)	F12—Cr1—C5—C4	-162.1 (2)
F22 ⁱ —Cr2—C15— C11	153.5 (2)	F11 ⁱⁱ —Cr1—C5—C4	81.9 (4)
C14—Cr2—C15— C11	118.6 (4)	C3—Cr1—C5—C4	37.2 (2)
C13—Cr2—C15— C11	80.0 (3)	C2—Cr1—C5—C4	80.3 (3)
C12—Cr2—C15— C11	37.5 (2)	C1—Cr1—C5—C4	117.4 (4)
F18—Cr2—C15—C20	95.1 (5)	F6—Cr1—C5—C10	54.8 (4)
F24—Cr2—C15—C20	-1.0 (4)	F12—Cr1—C5—C10	-41.1 (4)
F22 ⁱ —Cr2—C15— C20	-86.6 (5)	F11 ⁱⁱ —Cr1—C5—C10	-157.2 (3)
C14—Cr2—C15— C20	-121.6 (5)	C3—Cr1—C5—C10	158.1 (5)
C13—Cr2—C15— C20	-160.1 (5)	C2—Cr1—C5—C10	-158.8 (5)
C11—Cr2—C15— C20	119.9 (5)	C1—Cr1—C5—C10	-121.7 (5)
C12—Cr2—C15— C20	157.4 (5)	C4—Cr1—C5—C10	120.9 (5)
C11—C15—C14— C13	1.9 (5)	C1—C5—C4—C3	1.6 (5)
C20—C15—C14— C13	-178.4 (4)	C10—C5—C4—C3	179.7 (4)
Cr2—C15—C14— C13	62.9 (3)	Cr1—C5—C4—C3	-60.5 (3)
C11—C15—C14— C19	-178.9 (4)	C1—C5—C4—C9	-178.5 (4)
C20—C15—C14— C19	0.7 (7)	C10—C5—C4—C9	-0.5 (7)
Cr2—C15—C14— C19	-117.9 (4)	Cr1—C5—C4—C9	119.3 (5)
C11—C15—C14— Cr2	-61.0 (3)	C1—C5—C4—Cr1	62.2 (3)
C20—C15—C14— Cr2	118.7 (4)	C10—C5—C4—Cr1	-119.7 (5)
C12—C13—C14— C15	-1.4 (5)	C2—C3—C4—C5	-1.4 (5)
C18—C13—C14—	177.5 (4)	C8—C3—C4—C5	179.6 (4)

C15			
Cr2—C13—C14— C15	-63.3 (3)	Cr1—C3—C4—C5	61.1 (3)
C12—C13—C14— C19	179.4 (4)	C2—C3—C4—C9	178.7 (4)
C18—C13—C14— C19	-1.7 (7)	C8—C3—C4—C9	-0.2 (7)
Cr2—C13—C14— C19	117.5 (4)	Cr1—C3—C4—C9	-118.7 (5)
C12—C13—C14— Cr2	61.8 (3)	C2—C3—C4—Cr1	-62.5 (3)
C18—C13—C14— Cr2	-119.2 (4)	C8—C3—C4—Cr1	118.6 (4)
F18—Cr2—C14—C15	110.2 (4)	F6—Cr1—C4—C5	123.2 (2)
F24—Cr2—C14—C15	-68.0 (3)	F12—Cr1—C4—C5	28.4 (4)
F22 ⁱ —Cr2—C14— C15	-152.8 (2)	F11 ⁱⁱ —Cr1—C4—C5	-145.6 (2)
C13—Cr2—C14— C15	116.5 (3)	C3—Cr1—C4—C5	-118.4 (4)
C11—Cr2—C14— C15	37.2 (2)	C2—Cr1—C4—C5	-80.1 (3)
C12—Cr2—C14— C15	79.3 (3)	C1—Cr1—C4—C5	-37.5 (2)
F18—Cr2—C14—C13	-6.3 (5)	F6—Cr1—C4—C3	-118.4 (3)
F24—Cr2—C14—C13	175.5 (2)	F12—Cr1—C4—C3	146.8 (2)
F22 ⁱ —Cr2—C14— C13	90.7 (2)	F11 ⁱⁱ —Cr1—C4—C3	-27.2 (3)
C11—Cr2—C14— C13	-79.3 (3)	C2—Cr1—C4—C3	38.4 (3)
C12—Cr2—C14— C13	-37.2 (2)	C5—Cr1—C4—C3	118.4 (4)
C15—Cr2—C14— C13	-116.5 (3)	C1—Cr1—C4—C3	80.9 (3)
F18—Cr2—C14—C19	-127.0 (4)	F6—Cr1—C4—C9	1.9 (4)
F24—Cr2—C14—C19	54.8 (4)	F12—Cr1—C4—C9	-92.9 (4)
F22 ⁱ —Cr2—C14— C19	-30.0 (4)	F11 ⁱⁱ —Cr1—C4—C9	93.0 (4)
C13—Cr2—C14— C19	-120.7 (5)	C3—Cr1—C4—C9	120.3 (5)
C11—Cr2—C14— C19	160.0 (5)	C2—Cr1—C4—C9	158.6 (5)
C12—Cr2—C14— C19	-157.9 (5)	C5—Cr1—C4—C9	-121.3 (5)
C15—Cr2—C14— C19	122.9 (5)	C1—Cr1—C4—C9	-158.8 (5)

Symmetry codes: (i) -x, -y, -z; (ii) -x+1, -y+1, -z.

[Cp*Cr(OSO)(AsF₆)₂] SO₂-Solvat

C ₁₀ H ₁₅ As ₂ Cr ₁ F ₁₂ O ₂ S * 1/3 SO ₂	V = 3113.6 (15) Å ³
M _r = 650.37	Z = 4
Triclinic, P $\bar{1}$	F(000) = 1878
a = 12.593 (3) Å	D _x = 2.064 Mg m ⁻³
b = 16.058 (5) Å	Mo K α radiation, λ = 0.71073 Å
c = 17.202 (5) Å	μ = 3.96 mm ⁻¹
α = 100.633 (6)°	T = 143 K
β = 94.987 (9)°	Needle, black
γ = 112.387 (10)°	0.3 × 0.15 × 0.04 mm

Data collection

CCD area detector diffractometer	12225 independent reflections
Radiation source: fine-focus sealed tube	7805 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Graphite monochromator	R _{int} = 0.051
phi and ω scans	θ_{\max} = 26.1°, θ_{\min} = 1.8°
Absorption correction: multi-scan	h = -15→15
T _{min} = 0.616, T _{max} = 1.000	k = -19→15
36157 measured reflections	l = -21→21

Refinement

Refinement on F ²	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
R[F ² > 2 σ (F ²)] = 0.066	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
wR(F ²) = 0.204	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
S = 1.06	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1068P)^2 + 10.9677P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
12225 reflections	(Δ/σ) _{max} = 0.055
793 parameters	Δ) _{max} = 2.70 e Å ⁻³
0 restraints	Δ) _{min} = -2.60 e Å ⁻³

Special details

Geometry. All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell

parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
As1	0.58351 (7)	0.66150 (6)	0.11312 (5)	0.0311 (2)	
As2	0.19915 (8)	0.67403 (7)	0.14847 (5)	0.0379 (2)	
Cr1	0.32735 (11)	0.63200 (9)	-0.02861 (7)	0.0283 (3)	
As3	0.26448 (10)	0.73821 (7)	0.66486 (5)	0.0452 (3)	
As4	0.26755 (9)	0.42255 (7)	0.53882 (6)	0.0450 (3)	
As6	0.12231 (12)	0.22130 (7)	0.18018 (6)	0.0622 (4)	
As5	0.21995 (9)	0.03721 (7)	0.40718 (6)	0.0459 (3)	
Cr2	0.33718 (11)	0.64270 (9)	0.47654 (7)	0.0257 (3)	
Cr3	-0.01652 (12)	0.01414 (9)	0.25920 (7)	0.0310 (3)	
C3	0.2584 (8)	0.5847 (6)	-0.1592 (4)	0.035 (2)	
C6	0.2879 (13)	0.8180 (8)	-0.0459 (6)	0.071 (4)	
H6A	0.3390	0.8720	-0.0634	0.107*	
H6B	0.3097	0.8273	0.0121	0.107*	
H6C	0.2068	0.8102	-0.0585	0.107*	
C4	0.3814 (8)	0.6367 (7)	-0.1467 (5)	0.037 (2)	
C2	0.2088 (8)	0.6460 (6)	-0.1213 (4)	0.035 (2)	
C5	0.4071 (9)	0.7267 (7)	-0.1037 (5)	0.042 (2)	
C8	0.1925 (10)	0.4865 (7)	-0.2030 (5)	0.053 (3)	
H8A	0.1645	0.4836	-0.2588	0.079*	
H8B	0.1259	0.4576	-0.1772	0.079*	
H8C	0.2436	0.4533	-0.2020	0.079*	
F5	0.3447 (5)	0.0716 (5)	0.3701 (4)	0.0719 (19)	
F1	0.2904 (6)	0.0454 (5)	0.4983 (4)	0.080 (2)	
F2	0.2351 (5)	0.1494 (4)	0.4344 (4)	0.0625 (16)	
C11	0.3399 (7)	0.7403 (5)	0.4021 (4)	0.0297 (18)	
C12	0.2216 (7)	0.6775 (6)	0.3955 (5)	0.035 (2)	
F4	0.1449 (5)	0.0301 (4)	0.3088 (3)	0.0472 (13)	
C15	0.4034 (7)	0.6885 (6)	0.3707 (4)	0.0282 (17)	
C19	0.3553 (9)	0.5148 (6)	0.3095 (5)	0.043 (2)	
H19A	0.3511	0.5096	0.2515	0.064*	
H19B	0.3007	0.4566	0.3191	0.064*	

H19C	0.4347	0.5272	0.3338	0.064*	
F3	0.0873 (5)	0.0070 (5)	0.4370 (4)	0.0728 (19)	
C17	0.1258 (9)	0.7023 (8)	0.4202 (6)	0.054 (3)	
H17A	0.0740	0.6982	0.3724	0.080*	
H17B	0.1584	0.7657	0.4536	0.080*	
H17C	0.0815	0.6594	0.4510	0.080*	
F8	0.4830 (4)	0.6392 (4)	0.0236 (3)	0.0427 (12)	
F11	0.4687 (5)	0.6002 (4)	0.1518 (3)	0.0525 (14)	
F10	0.5969 (5)	0.5614 (4)	0.0716 (3)	0.0530 (14)	
F9	0.6915 (5)	0.7202 (5)	0.0661 (4)	0.0658 (17)	
F7	0.3093 (6)	0.4898 (5)	0.6316 (3)	0.080 (2)	
F12	0.3041 (4)	0.6896 (3)	0.0802 (3)	0.0402 (12)	
F22	0.1794 (5)	0.6440 (5)	0.6947 (3)	0.0622 (16)	
F23	0.3855 (5)	0.7236 (4)	0.7009 (3)	0.0600 (16)	
F20	0.1439 (8)	0.7455 (7)	0.6216 (4)	0.097 (3)	
F18	0.2555 (5)	0.6600 (4)	0.5710 (3)	0.0429 (12)	
F19	0.3475 (8)	0.8249 (5)	0.6251 (4)	0.094 (3)	
F24	0.3971 (7)	0.4108 (5)	0.5429 (4)	0.078 (2)	
F21	0.3377 (4)	0.5247 (3)	0.5023 (3)	0.0405 (12)	
F16	0.2241 (5)	0.5809 (4)	0.1650 (3)	0.0495 (14)	
F25	0.2738 (8)	0.8112 (5)	0.7524 (4)	0.088 (2)	
F15	0.0963 (5)	0.6031 (4)	0.0683 (3)	0.0601 (16)	
F17	0.6781 (5)	0.6800 (4)	0.1968 (3)	0.0570 (15)	
S1	0.2193 (2)	0.42697 (16)	0.02875 (14)	0.0442 (6)	
S2	0.0117 (2)	0.18402 (17)	0.42178 (14)	0.0473 (6)	
S3	0.5765 (2)	0.7133 (2)	0.61642 (18)	0.0632 (8)	
O5	0.4977 (5)	0.7168 (4)	0.5486 (3)	0.0355 (13)	
F26	0.1017 (6)	0.6600 (5)	0.2126 (4)	0.0637 (17)	
O3	-0.0061 (6)	0.1220 (5)	0.3481 (4)	0.0501 (17)	
C13	0.2128 (7)	0.5867 (6)	0.3623 (4)	0.0325 (19)	
F83	0.0219 (6)	0.1855 (5)	0.0984 (4)	0.078 (2)	
F45	0.5642 (5)	0.7594 (4)	0.1470 (4)	0.0605 (16)	
F44	0.3128 (6)	0.7449 (5)	0.2219 (3)	0.0669 (18)	
F43	0.1825 (6)	0.7672 (5)	0.1255 (4)	0.0686 (19)	
C14	0.3239 (7)	0.5924 (6)	0.3459 (4)	0.0309 (18)	
C20	0.5285 (8)	0.7280 (6)	0.3617 (5)	0.037 (2)	
H20A	0.5582	0.6794	0.3570	0.056*	
H20B	0.5738	0.7782	0.4088	0.056*	
H20C	0.5357	0.7524	0.3133	0.056*	
F41	0.1452 (6)	0.4424 (5)	0.5283 (5)	0.084 (2)	
F42	0.2310 (7)	0.3617 (4)	0.4411 (4)	0.082 (2)	

F47	0.0100 (11)	0.2339 (7)	0.2292 (5)	0.131 (4)	
C7	0.0830 (9)	0.6218 (8)	-0.1221 (6)	0.054 (3)	
H7A	0.0729	0.6659	-0.0789	0.081*	
H7B	0.0457	0.5590	-0.1140	0.081*	
H7C	0.0472	0.6245	-0.1739	0.081*	
F48	0.1998 (9)	0.2551 (6)	0.2706 (5)	0.143 (5)	
C1	0.3005 (9)	0.7326 (6)	-0.0890 (5)	0.042 (2)	
C25	-0.1787 (10)	-0.0514 (6)	0.1744 (6)	0.056 (3)	
C18	0.1051 (8)	0.4984 (7)	0.3445 (6)	0.051 (3)	
H18A	0.0602	0.4994	0.3882	0.077*	
H18B	0.1273	0.4457	0.3398	0.077*	
H18C	0.0575	0.4925	0.2940	0.077*	
C22	-0.1491 (7)	-0.1161 (5)	0.2765 (5)	0.0333 (18)	
C27	-0.1554 (9)	-0.1471 (7)	0.3525 (5)	0.052 (3)	
H27A	-0.2207	-0.2077	0.3439	0.078*	
H27B	-0.1673	-0.1019	0.3937	0.078*	
H27C	-0.0825	-0.1521	0.3703	0.078*	
C23	-0.0863 (8)	-0.1380 (5)	0.2158 (5)	0.037 (2)	
O6	0.5484 (7)	0.6349 (6)	0.6423 (5)	0.073 (2)	
O4	-0.0431 (12)	0.1461 (10)	0.4800 (5)	0.130 (5)	
C16	0.3882 (9)	0.8432 (6)	0.4341 (5)	0.045 (2)	
H16A	0.4694	0.8656	0.4604	0.067*	
H16B	0.3421	0.8584	0.4730	0.067*	
H16C	0.3847	0.8731	0.3897	0.067*	
C9	0.4692 (9)	0.6012 (8)	-0.1755 (5)	0.051 (3)	
H9A	0.4962	0.6260	-0.2215	0.077*	
H9B	0.4328	0.5333	-0.1918	0.077*	
H9C	0.5356	0.6211	-0.1321	0.077*	
C26	-0.2840 (9)	-0.0281 (8)	0.2962 (8)	0.066 (3)	
H26A	-0.2818	0.0290	0.2824	0.099*	
H26B	-0.2556	-0.0154	0.3538	0.099*	
H26C	-0.3643	-0.0752	0.2829	0.099*	
C30	-0.2246 (12)	-0.0014 (9)	0.1210 (9)	0.104 (6)	
H30A	-0.3049	-0.0417	0.0946	0.156*	
H30B	-0.1753	0.0136	0.0802	0.156*	
H30C	-0.2229	0.0559	0.1541	0.156*	
C10	0.5289 (11)	0.8054 (8)	-0.0761 (7)	0.073 (4)	
H10A	0.5851	0.7798	-0.0614	0.110*	
H10B	0.5278	0.8502	-0.0294	0.110*	
H10C	0.5515	0.8363	-0.1198	0.110*	
C24	-0.1044 (10)	-0.0971 (6)	0.1518 (5)	0.051 (3)	

F71	0.1957 (7)	-0.0756 (4)	0.3731 (4)	0.084 (2)	
F70	0.1980 (8)	0.3240 (5)	0.5701 (5)	0.104 (3)	
O1	0.2376 (6)	0.5018 (4)	-0.0099 (4)	0.0429 (15)	
C29	-0.0560 (13)	-0.1011 (9)	0.0752 (6)	0.097 (6)	
H29A	-0.1164	-0.1477	0.0316	0.146*	
H29B	0.0108	-0.1179	0.0818	0.146*	
H29C	-0.0308	-0.0403	0.0622	0.146*	
F73	0.0675 (5)	0.1059 (4)	0.1947 (3)	0.0564 (15)	
F84	0.1755 (13)	0.3309 (6)	0.1672 (6)	0.195 (7)	
C21	-0.2072 (8)	-0.0631 (6)	0.2491 (6)	0.041 (2)	
C28	-0.0169 (10)	-0.1943 (7)	0.2196 (8)	0.065 (3)	
H28A	0.0163	-0.1858	0.2756	0.098*	
H28B	0.0463	-0.1745	0.1886	0.098*	
H28C	-0.0673	-0.2599	0.1970	0.098*	
O2	0.1184 (7)	0.3459 (5)	-0.0051 (6)	0.077 (2)	
F37	0.2050 (8)	0.1969 (8)	0.1334 (9)	0.160 (5)	
S4	0.6452 (11)	0.0222 (7)	0.7947 (6)	0.071 (3)	0.50
O81	0.7153 (17)	0.0167 (13)	0.8382 (11)	0.080 (5)*	0.50
O71	0.5463 (16)	0.0345 (12)	0.8487 (10)	0.078 (5)*	0.50
S5	0.6133 (10)	0.0298 (9)	0.7955 (7)	0.060 (3)*	0.50

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
As1	0.0271 (5)	0.0374 (5)	0.0277 (4)	0.0146 (4)	0.0015 (3)	0.0036 (3)
As2	0.0487 (6)	0.0552 (6)	0.0296 (4)	0.0363 (5)	0.0164 (4)	0.0190 (4)
Cr1	0.0337 (7)	0.0357 (7)	0.0226 (6)	0.0182 (6)	0.0060 (5)	0.0139 (5)
As3	0.0767 (7)	0.0574 (6)	0.0277 (4)	0.0479 (6)	0.0200 (4)	0.0207 (4)
As4	0.0608 (7)	0.0371 (5)	0.0399 (5)	0.0159 (5)	0.0137 (4)	0.0223 (4)
As6	0.0839 (9)	0.0370 (6)	0.0385 (5)	-0.0039 (6)	-0.0068 (5)	0.0149 (4)
As5	0.0396 (6)	0.0412 (6)	0.0519 (6)	0.0194 (5)	-0.0069 (4)	-0.0006 (4)
Cr2	0.0304 (7)	0.0301 (7)	0.0202 (6)	0.0137 (6)	0.0054 (5)	0.0112 (5)
Cr3	0.0363 (8)	0.0248 (7)	0.0302 (6)	0.0110 (6)	0.0029 (5)	0.0067 (5)
C3	0.043 (5)	0.053 (5)	0.020 (4)	0.027 (4)	0.004 (3)	0.016 (4)
C6	0.132 (12)	0.063 (7)	0.046 (6)	0.065 (8)	0.016 (6)	0.019 (5)
C4	0.047 (5)	0.056 (6)	0.027 (4)	0.030 (5)	0.018 (4)	0.029 (4)
C2	0.048 (5)	0.058 (6)	0.019 (4)	0.036 (5)	0.008 (3)	0.019 (4)
C5	0.053 (6)	0.049 (6)	0.029 (4)	0.018 (5)	0.011 (4)	0.025 (4)
C8	0.069 (7)	0.055 (6)	0.032 (5)	0.028 (6)	-0.007 (4)	0.007 (4)
F5	0.046 (4)	0.088 (5)	0.074 (4)	0.033 (3)	0.002 (3)	-0.008 (4)

F1	0.074 (5)	0.098 (5)	0.059 (4)	0.040 (4)	-0.020 (3)	0.004 (4)
F2	0.048 (4)	0.046 (3)	0.080 (4)	0.018 (3)	0.003 (3)	-0.010 (3)
C11	0.040 (5)	0.031 (4)	0.023 (4)	0.017 (4)	0.010 (3)	0.013 (3)
C12	0.032 (5)	0.053 (5)	0.029 (4)	0.022 (4)	0.007 (3)	0.024 (4)
F4	0.043 (3)	0.044 (3)	0.053 (3)	0.022 (3)	-0.002 (2)	0.004 (2)
C15	0.036 (5)	0.041 (5)	0.019 (3)	0.023 (4)	0.005 (3)	0.017 (3)
C19	0.059 (6)	0.041 (5)	0.031 (4)	0.023 (5)	0.005 (4)	0.008 (4)
F3	0.050 (4)	0.083 (5)	0.075 (4)	0.014 (3)	0.001 (3)	0.028 (4)
C17	0.050 (6)	0.088 (8)	0.044 (5)	0.044 (6)	0.017 (5)	0.027 (5)
F8	0.038 (3)	0.062 (3)	0.029 (2)	0.024 (3)	0.000 (2)	0.009 (2)
F11	0.045 (3)	0.073 (4)	0.044 (3)	0.021 (3)	0.014 (2)	0.026 (3)
F10	0.052 (3)	0.053 (3)	0.052 (3)	0.032 (3)	-0.005 (3)	-0.008 (3)
F9	0.037 (3)	0.084 (4)	0.071 (4)	0.011 (3)	0.014 (3)	0.031 (3)
F7	0.100 (5)	0.089 (5)	0.033 (3)	0.018 (4)	0.013 (3)	0.013 (3)
F12	0.050 (3)	0.050 (3)	0.031 (2)	0.030 (3)	0.012 (2)	0.012 (2)
F22	0.071 (4)	0.090 (5)	0.040 (3)	0.038 (4)	0.031 (3)	0.028 (3)
F23	0.068 (4)	0.084 (4)	0.037 (3)	0.043 (4)	0.001 (3)	0.011 (3)
F20	0.134 (7)	0.178 (8)	0.053 (4)	0.133 (7)	0.032 (4)	0.043 (5)
F18	0.052 (3)	0.061 (3)	0.028 (2)	0.033 (3)	0.014 (2)	0.015 (2)
F19	0.177 (8)	0.059 (4)	0.070 (4)	0.056 (5)	0.055 (5)	0.034 (4)
F24	0.098 (5)	0.081 (5)	0.089 (5)	0.064 (4)	0.017 (4)	0.041 (4)
F21	0.046 (3)	0.035 (3)	0.049 (3)	0.019 (2)	0.013 (2)	0.023 (2)
F16	0.068 (4)	0.067 (4)	0.041 (3)	0.047 (3)	0.022 (3)	0.029 (3)
F25	0.172 (8)	0.081 (5)	0.047 (3)	0.087 (5)	0.037 (4)	0.017 (3)
F15	0.046 (3)	0.087 (4)	0.049 (3)	0.026 (3)	0.004 (3)	0.026 (3)
F17	0.049 (3)	0.076 (4)	0.040 (3)	0.029 (3)	-0.011 (2)	0.002 (3)
S1	0.0590 (16)	0.0399 (13)	0.0403 (12)	0.0214 (12)	0.0171 (11)	0.0182 (10)
S2	0.0525 (15)	0.0452 (14)	0.0443 (13)	0.0282 (12)	-0.0035 (11)	-0.0019 (10)
S3	0.0475 (16)	0.0678 (19)	0.0641 (17)	0.0082 (14)	-0.0065 (13)	0.0327 (15)
O5	0.029 (3)	0.041 (3)	0.033 (3)	0.009 (3)	-0.002 (2)	0.014 (3)
F26	0.075 (4)	0.092 (5)	0.061 (4)	0.059 (4)	0.043 (3)	0.035 (3)
O3	0.065 (5)	0.058 (4)	0.039 (3)	0.043 (4)	0.007 (3)	0.001 (3)
C13	0.028 (4)	0.047 (5)	0.022 (4)	0.013 (4)	0.001 (3)	0.012 (3)
F83	0.066 (4)	0.092 (5)	0.074 (4)	0.020 (4)	0.007 (3)	0.040 (4)
F45	0.063 (4)	0.050 (3)	0.065 (4)	0.031 (3)	-0.002 (3)	-0.007 (3)
F44	0.082 (5)	0.082 (4)	0.029 (3)	0.028 (4)	0.014 (3)	0.006 (3)
F43	0.101 (5)	0.086 (5)	0.074 (4)	0.078 (4)	0.049 (4)	0.045 (4)
C14	0.045 (5)	0.036 (5)	0.013 (3)	0.017 (4)	0.003 (3)	0.011 (3)
C20	0.039 (5)	0.044 (5)	0.035 (4)	0.019 (4)	0.018 (4)	0.019 (4)
F41	0.057 (4)	0.101 (6)	0.099 (5)	0.026 (4)	0.031 (4)	0.038 (4)
F42	0.109 (6)	0.046 (4)	0.061 (4)	0.006 (4)	0.009 (4)	0.003 (3)

F47	0.220 (12)	0.160 (9)	0.096 (6)	0.140 (9)	0.083 (7)	0.063 (6)
C7	0.048 (6)	0.091 (8)	0.040 (5)	0.048 (6)	0.005 (4)	0.015 (5)
F48	0.167 (9)	0.083 (6)	0.084 (6)	-0.041 (6)	-0.057 (6)	0.031 (5)
C1	0.075 (7)	0.040 (5)	0.031 (4)	0.037 (5)	0.015 (4)	0.022 (4)
C25	0.061 (7)	0.029 (5)	0.062 (6)	0.000 (5)	-0.014 (5)	0.021 (5)
C18	0.033 (5)	0.058 (6)	0.045 (5)	0.000 (5)	-0.005 (4)	0.018 (5)
C22	0.031 (5)	0.025 (4)	0.043 (5)	0.009 (4)	0.009 (4)	0.010 (4)
C27	0.056 (6)	0.049 (6)	0.041 (5)	0.005 (5)	0.006 (4)	0.023 (4)
C23	0.037 (5)	0.022 (4)	0.046 (5)	0.009 (4)	0.011 (4)	0.001 (4)
O6	0.066 (5)	0.112 (7)	0.066 (5)	0.049 (5)	0.014 (4)	0.051 (5)
O4	0.215 (13)	0.233 (13)	0.067 (6)	0.191 (12)	0.086 (7)	0.085 (7)
C16	0.060 (6)	0.035 (5)	0.042 (5)	0.020 (5)	0.010 (4)	0.015 (4)
C9	0.056 (6)	0.078 (7)	0.038 (5)	0.037 (6)	0.023 (5)	0.028 (5)
C26	0.038 (6)	0.055 (7)	0.109 (10)	0.023 (5)	0.016 (6)	0.019 (6)
C30	0.090 (10)	0.063 (8)	0.116 (11)	-0.013 (7)	-0.062 (9)	0.054 (8)
C10	0.070 (8)	0.061 (7)	0.073 (8)	-0.002 (6)	0.013 (6)	0.039 (6)
C24	0.064 (7)	0.035 (5)	0.026 (4)	-0.007 (5)	0.004 (4)	-0.002 (4)
F71	0.112 (6)	0.050 (4)	0.084 (5)	0.046 (4)	-0.033 (4)	-0.002 (3)
F70	0.147 (8)	0.063 (5)	0.092 (5)	0.016 (5)	0.024 (5)	0.050 (4)
O1	0.056 (4)	0.042 (4)	0.047 (3)	0.028 (3)	0.022 (3)	0.025 (3)
C29	0.126 (12)	0.068 (8)	0.038 (6)	-0.020 (8)	0.036 (7)	-0.007 (5)
F73	0.073 (4)	0.039 (3)	0.048 (3)	0.008 (3)	0.015 (3)	0.017 (2)
F84	0.298 (16)	0.064 (5)	0.108 (7)	-0.043 (7)	-0.064 (9)	0.054 (5)
C21	0.028 (5)	0.026 (4)	0.064 (6)	0.009 (4)	-0.003 (4)	0.007 (4)
C28	0.060 (7)	0.038 (6)	0.099 (9)	0.028 (5)	0.018 (6)	0.000 (6)
O2	0.061 (5)	0.044 (4)	0.116 (7)	0.009 (4)	0.009 (5)	0.024 (4)
F37	0.077 (6)	0.163 (10)	0.289 (15)	0.060 (7)	0.028 (8)	0.146 (11)
S4	0.082 (7)	0.061 (5)	0.069 (5)	0.023 (5)	0.045 (5)	0.013 (3)

Geometric parameters (Å, °) for (cpxcras)

As1—F11	1.681 (5)	Cr2—C14	2.211 (7)
As1—F45	1.687 (5)	Cr2—C12	2.220 (8)
As1—F17	1.689 (5)	Cr3—F4	2.036 (5)
As1—F9	1.700 (6)	Cr3—F73	2.036 (5)
As1—F10	1.711 (5)	Cr3—O3	2.043 (6)
As1—F8	1.793 (5)	Cr3—C25	2.165 (10)
As2—F44	1.689 (6)	Cr3—C24	2.179 (8)
As2—F15	1.691 (6)	Cr3—C23	2.207 (8)
As2—F43	1.697 (6)	Cr3—C22	2.215 (8)
As2—F26	1.700 (5)	Cr3—C21	2.217 (9)

As2—F16	1.708 (5)	C3—C4	1.426 (12)
As2—F12	1.821 (5)	C3—C2	1.445 (12)
Cr1—F12	2.026 (5)	C3—C8	1.484 (13)
Cr1—F8	2.036 (5)	C6—C1	1.505 (13)
Cr1—O1	2.065 (6)	C4—C5	1.395 (13)
Cr1—C5	2.186 (8)	C4—C9	1.505 (13)
Cr1—C1	2.186 (8)	C2—C1	1.399 (13)
Cr1—C2	2.191 (7)	C2—C7	1.478 (13)
Cr1—C4	2.203 (7)	C5—C1	1.422 (13)
Cr1—C3	2.215 (7)	C5—C10	1.533 (14)
As3—F20	1.686 (7)	C11—C12	1.426 (12)
As3—F22	1.687 (6)	C11—C15	1.428 (11)
As3—F19	1.693 (7)	C11—C16	1.498 (11)
As3—F25	1.693 (6)	C12—C13	1.421 (12)
As3—F23	1.710 (6)	C12—C17	1.480 (12)
As3—F18	1.819 (5)	C15—C14	1.439 (11)
As4—F7	1.666 (6)	C15—C20	1.492 (12)
As4—F41	1.689 (7)	C19—C14	1.495 (12)
As4—F70	1.703 (6)	S1—O2	1.407 (8)
As4—F42	1.706 (6)	S1—O1	1.432 (6)
As4—F24	1.709 (7)	S2—O4	1.370 (10)
As4—F21	1.800 (5)	S2—O3	1.400 (6)
As6—F37	1.491 (13)	S3—O6	1.342 (8)
As6—F48	1.639 (7)	S3—O5	1.487 (6)
As6—F83	1.658 (7)	C13—C14	1.424 (12)
As6—F84	1.694 (8)	C13—C18	1.498 (12)
As6—F47	1.764 (9)	C25—C21	1.392 (14)
As6—F73	1.788 (5)	C25—C24	1.431 (16)
As5—F5	1.681 (6)	C25—C30	1.534 (14)
As5—F1	1.689 (6)	C22—C21	1.431 (12)
As5—F71	1.696 (6)	C22—C23	1.433 (12)
As5—F3	1.707 (7)	C22—C27	1.481 (11)
As5—F2	1.707 (6)	C23—C24	1.425 (13)
As5—F4	1.827 (5)	C23—C28	1.484 (13)
Cr2—F21	2.027 (5)	C26—C21	1.512 (14)
Cr2—F18	2.029 (5)	C24—C29	1.500 (13)
Cr2—O5	2.057 (6)	S4—O81	1.15 (2)
Cr2—C11	2.192 (7)	S4—O71	1.67 (2)
Cr2—C15	2.201 (7)	O81—S5	1.53 (2)
Cr2—C13	2.205 (7)	O71—S5	1.309 (19)

F11—As1—F45	90.7 (3)	F18—Cr2—C12	93.3 (3)
F11—As1—F17	92.2 (3)	O5—Cr2—C12	134.5 (3)
F45—As1—F17	93.0 (3)	C11—Cr2—C12	37.7 (3)
F11—As1—F9	174.9 (3)	C15—Cr2—C12	63.0 (3)
F45—As1—F9	90.0 (3)	C13—Cr2—C12	37.5 (3)
F17—As1—F9	92.8 (3)	C14—Cr2—C12	62.9 (3)
F11—As1—F10	89.8 (3)	F4—Cr3—F73	86.2 (2)
F45—As1—F10	175.5 (3)	F4—Cr3—O3	89.5 (2)
F17—As1—F10	91.5 (3)	F73—Cr3—O3	89.6 (3)
F9—As1—F10	89.1 (3)	F4—Cr3—C25	155.4 (4)
F11—As1—F8	87.5 (2)	F73—Cr3—C25	95.2 (3)
F45—As1—F8	88.3 (3)	O3—Cr3—C25	115.0 (4)
F17—As1—F8	178.7 (3)	F4—Cr3—C24	117.0 (4)
F9—As1—F8	87.5 (3)	F73—Cr3—C24	92.8 (3)
F10—As1—F8	87.2 (2)	O3—Cr3—C24	153.5 (4)
F44—As2—F15	173.7 (3)	C25—Cr3—C24	38.4 (4)
F44—As2—F43	90.3 (3)	F4—Cr3—C23	95.8 (3)
F15—As2—F43	90.3 (3)	F73—Cr3—C23	124.4 (3)
F44—As2—F26	92.9 (3)	O3—Cr3—C23	145.9 (3)
F15—As2—F26	93.3 (3)	C25—Cr3—C23	63.2 (4)
F43—As2—F26	93.5 (3)	C24—Cr3—C23	37.9 (3)
F44—As2—F16	89.9 (3)	F4—Cr3—C22	109.5 (3)
F15—As2—F16	89.0 (3)	F73—Cr3—C22	155.3 (3)
F43—As2—F16	174.7 (3)	O3—Cr3—C22	108.9 (3)
F26—As2—F16	91.8 (3)	C25—Cr3—C22	62.5 (3)
F44—As2—F12	86.8 (3)	C24—Cr3—C22	63.4 (3)
F15—As2—F12	87.0 (3)	C23—Cr3—C22	37.8 (3)
F43—As2—F12	86.4 (2)	F4—Cr3—C21	145.9 (3)
F26—As2—F12	179.7 (3)	F73—Cr3—C21	127.6 (3)
F16—As2—F12	88.3 (2)	O3—Cr3—C21	94.5 (3)
F12—Cr1—F8	89.4 (2)	C25—Cr3—C21	37.0 (4)
F12—Cr1—O1	89.7 (2)	C24—Cr3—C21	63.5 (4)
F8—Cr1—O1	92.5 (2)	C23—Cr3—C21	63.3 (3)
F12—Cr1—C5	116.7 (3)	C22—Cr3—C21	37.7 (3)
F8—Cr1—C5	93.6 (3)	C4—C3—C2	107.0 (8)
O1—Cr1—C5	153.0 (3)	C4—C3—C8	127.1 (8)
F12—Cr1—C1	95.2 (3)	C2—C3—C8	125.9 (9)
F8—Cr1—C1	126.4 (3)	C4—C3—Cr1	70.7 (4)
O1—Cr1—C1	140.7 (3)	C2—C3—Cr1	69.9 (4)
C5—Cr1—C1	38.0 (4)	C8—C3—Cr1	124.7 (6)
F12—Cr1—C2	108.3 (3)	C5—C4—C3	108.6 (8)

F8—Cr1—C2	155.3 (3)	C5—C4—C9	125.5 (9)
O1—Cr1—C2	104.5 (3)	C3—C4—C9	125.9 (9)
C5—Cr1—C2	63.3 (3)	C5—C4—Cr1	70.8 (5)
C1—Cr1—C2	37.3 (3)	C3—C4—Cr1	71.6 (4)
F12—Cr1—C4	153.8 (3)	C9—C4—Cr1	124.0 (6)
F8—Cr1—C4	93.1 (3)	C1—C2—C3	107.3 (8)
O1—Cr1—C4	116.3 (3)	C1—C2—C7	127.1 (9)
C5—Cr1—C4	37.1 (3)	C3—C2—C7	125.4 (9)
C1—Cr1—C4	62.6 (3)	C1—C2—Cr1	71.2 (5)
C2—Cr1—C4	63.4 (3)	C3—C2—Cr1	71.8 (4)
F12—Cr1—C3	145.6 (3)	C7—C2—Cr1	125.5 (6)
F8—Cr1—C3	124.9 (3)	C4—C5—C1	108.1 (8)
O1—Cr1—C3	92.4 (3)	C4—C5—C10	126.2 (10)
C5—Cr1—C3	62.7 (3)	C1—C5—C10	125.7 (10)
C1—Cr1—C3	62.8 (3)	C4—C5—Cr1	72.1 (5)
C2—Cr1—C3	38.3 (3)	C1—C5—Cr1	71.0 (5)
C4—Cr1—C3	37.7 (3)	C10—C5—Cr1	122.0 (6)
F20—As3—F22	89.6 (4)	C12—C11—C15	108.1 (7)
F20—As3—F19	89.5 (4)	C12—C11—C16	125.9 (8)
F22—As3—F19	173.8 (3)	C15—C11—C16	126.0 (8)
F20—As3—F25	93.1 (4)	C12—C11—Cr2	72.2 (4)
F22—As3—F25	92.7 (3)	C15—C11—Cr2	71.4 (4)
F19—As3—F25	93.5 (4)	C16—C11—Cr2	123.7 (5)
F20—As3—F23	174.8 (3)	C13—C12—C11	107.9 (7)
F22—As3—F23	89.9 (3)	C13—C12—C17	126.2 (8)
F19—As3—F23	90.5 (4)	C11—C12—C17	126.0 (9)
F25—As3—F23	92.1 (3)	C13—C12—Cr2	70.7 (4)
F20—As3—F18	87.2 (3)	C11—C12—Cr2	70.1 (4)
F22—As3—F18	87.4 (3)	C17—C12—Cr2	123.8 (6)
F19—As3—F18	86.3 (3)	As5—F4—Cr3	137.6 (3)
F25—As3—F18	179.6 (3)	C11—C15—C14	107.8 (7)
F23—As3—F18	87.5 (2)	C11—C15—C20	125.8 (7)
F7—As4—F41	90.4 (4)	C14—C15—C20	126.3 (7)
F7—As4—F70	93.6 (4)	C11—C15—Cr2	70.7 (4)
F41—As4—F70	92.0 (4)	C14—C15—Cr2	71.3 (4)
F7—As4—F42	175.2 (3)	C20—C15—Cr2	125.7 (5)
F41—As4—F42	89.6 (4)	As1—F8—Cr1	149.0 (3)
F70—As4—F42	91.1 (4)	As2—F12—Cr1	142.4 (3)
F7—As4—F24	91.1 (4)	As3—F18—Cr2	144.5 (3)
F41—As4—F24	173.7 (3)	As4—F21—Cr2	149.2 (3)
F70—As4—F24	94.0 (4)	O2—S1—O1	115.5 (5)

F42—As4—F24	88.3 (4)	O4—S2—O3	115.8 (7)
F7—As4—F21	88.3 (3)	O6—S3—O5	119.4 (4)
F41—As4—F21	87.2 (3)	S3—O5—Cr2	142.4 (4)
F70—As4—F21	177.9 (3)	S2—O3—Cr3	165.1 (5)
F42—As4—F21	87.0 (3)	C12—C13—C14	108.8 (7)
F24—As4—F21	86.7 (3)	C12—C13—C18	126.9 (8)
F37—As6—F48	99.3 (7)	C14—C13—C18	124.3 (8)
F37—As6—F83	91.6 (5)	C12—C13—Cr2	71.8 (4)
F48—As6—F83	168.5 (5)	C14—C13—Cr2	71.4 (4)
F37—As6—F84	92.2 (7)	C18—C13—Cr2	124.1 (6)
F48—As6—F84	91.7 (4)	C13—C14—C15	107.3 (7)
F83—As6—F84	91.2 (4)	C13—C14—C19	127.6 (8)
F37—As6—F47	171.9 (6)	C15—C14—C19	125.1 (8)
F48—As6—F47	85.3 (6)	C13—C14—Cr2	71.0 (4)
F83—As6—F47	83.4 (4)	C15—C14—Cr2	70.6 (4)
F84—As6—F47	94.3 (7)	C19—C14—Cr2	124.1 (5)
F37—As6—F73	87.6 (4)	C2—C1—C5	108.9 (8)
F48—As6—F73	87.7 (3)	C2—C1—C6	125.3 (10)
F83—As6—F73	89.4 (3)	C5—C1—C6	125.8 (10)
F84—As6—F73	179.4 (5)	C2—C1—Cr1	71.5 (4)
F47—As6—F73	85.9 (4)	C5—C1—Cr1	71.0 (5)
F5—As5—F1	92.2 (3)	C6—C1—Cr1	123.6 (6)
F5—As5—F71	90.9 (4)	C21—C25—C24	110.2 (8)
F1—As5—F71	93.5 (3)	C21—C25—C30	125.6 (12)
F5—As5—F3	173.7 (3)	C24—C25—C30	124.2 (12)
F1—As5—F3	93.5 (3)	C21—C25—Cr3	73.5 (5)
F71—As5—F3	91.5 (4)	C24—C25—Cr3	71.3 (6)
F5—As5—F2	90.2 (3)	C30—C25—Cr3	124.2 (7)
F1—As5—F2	91.5 (3)	C21—C22—C23	108.2 (8)
F71—As5—F2	174.8 (3)	C21—C22—C27	126.5 (9)
F3—As5—F2	86.8 (3)	C23—C22—C27	125.2 (8)
F5—As5—F4	87.5 (3)	C21—C22—Cr3	71.3 (5)
F1—As5—F4	179.2 (3)	C23—C22—Cr3	70.8 (5)
F71—As5—F4	87.2 (3)	C27—C22—Cr3	125.5 (6)
F3—As5—F4	86.8 (3)	C24—C23—C22	107.7 (8)
F2—As5—F4	87.8 (3)	C24—C23—C28	126.8 (9)
F21—Cr2—F18	89.7 (2)	C22—C23—C28	125.5 (9)
F21—Cr2—O5	89.7 (2)	C24—C23—Cr3	70.0 (5)
F18—Cr2—O5	91.1 (2)	C22—C23—Cr3	71.4 (4)
F21—Cr2—C11	157.1 (3)	C28—C23—Cr3	124.8 (7)
F18—Cr2—C11	111.0 (3)	C23—C24—C25	106.7 (8)

O5—Cr2—C11	99.3 (3)	C23—C24—C29	127.1 (12)
F21—Cr2—C15	121.4 (3)	C25—C24—C29	126.2 (11)
F18—Cr2—C15	148.8 (3)	C23—C24—Cr3	72.1 (5)
O5—Cr2—C15	92.3 (3)	C25—C24—Cr3	70.2 (5)
C11—Cr2—C15	37.9 (3)	C29—C24—Cr3	122.9 (7)
F21—Cr2—C13	101.1 (3)	S1—O1—Cr1	155.3 (5)
F18—Cr2—C13	111.0 (3)	As6—F73—Cr3	149.6 (3)
O5—Cr2—C13	155.3 (3)	C25—C21—C22	107.2 (9)
C11—Cr2—C13	63.1 (3)	C25—C21—C26	128.8 (9)
C15—Cr2—C13	63.1 (3)	C22—C21—C26	124.0 (9)
F21—Cr2—C14	93.8 (3)	C25—C21—Cr3	69.5 (6)
F18—Cr2—C14	148.4 (3)	C22—C21—Cr3	71.1 (5)
O5—Cr2—C14	120.3 (3)	C26—C21—Cr3	124.5 (7)
C11—Cr2—C14	63.5 (3)	O81—S4—O71	106.2 (13)
C15—Cr2—C14	38.1 (3)	S4—O81—S5	11.4 (8)
C13—Cr2—C14	37.6 (3)	S5—O71—S4	11.5 (9)
F21—Cr2—C12	135.6 (3)	O71—S5—O81	106.1 (13)

[Cp*₂CrF₂]²⁺ (PF₆)₂ HF-Solvat

C ₂₀ H ₃₀ CrF ₁₇ P ₂	$F(000) = 2496$
$M_r = 707.37$	$D_x = 1.392 \text{ Mg m}^{-3}$
Tetragonal, $I4mm$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 22.8111 (11) \text{ \AA}$	$\mu = 0.58 \text{ mm}^{-1}$
$c = 11.2320 (6) \text{ \AA}$	$T = 100 \text{ K}$
$V = 5844.5 (6) \text{ \AA}^3$	Needle, black
$Z = 8$	$0.4 \times 0.1 \times 0.06 \text{ mm}$

Data collection

Bruker APEX-II CCD diffractometer	2724 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.048$
phi and ω scan	$\theta_{\text{max}} = 25.7^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.5^\circ$
Absorption correction: multi-scan	$h = -27 \rightarrow 27$
$T_{\text{min}} = 0.585$, $T_{\text{max}} = 0.745$	$k = -27 \rightarrow 27$
25982 measured reflections	$l = -13 \rightarrow 13$
3027 independent reflections	

Refinement

Refinement on F^2	H-atom parameters constrained
Least-squares matrix: full	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1827P)^2 + 16.6823P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.081$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.780$
$wR(F^2) = 0.256$	$\Delta)_{\max} = 2.29 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
$S = 1.15$	$\Delta)_{\min} = -0.70 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
3027 reflections	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c^* = kFc[1 + 0.001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$
219 parameters	Extinction coefficient: 0.0015 (8)
1 restraint	Absolute structure: Flack x determined using 1191 quotients $[(I+)-(I-)]/[(I+)+(I-)]$ (Parsons, Flack and Wagner, Acta Cryst. B69 (2013) 249- 259).
Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites	Absolute structure parameter: -0.011 (14)

Special details

<i>Geometry.</i> All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.
<i>Refinement.</i> Refined as a 2-component twin.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
F2	0.2269 (3)	0.2269 (3)	0.4880 (12)	0.054 (3)	
F8	0.1508 (3)	0.4501 (3)	0.5906 (6)	0.0491 (17)	
F4	0.3251 (3)	0.3251 (3)	0.4272 (10)	0.056 (3)	
F9	0.1766 (3)	0.4510 (3)	0.3960 (5)	0.0435 (16)	
F1	0.2668 (4)	0.2668 (4)	0.3201 (10)	0.079 (4)	
C5	0.2869 (4)	0.0498 (4)	0.6438 (8)	0.0252 (18)	
C1	0.2248 (6)	0.0000	0.2935 (13)	0.029 (3)	
F6	0.0970 (4)	0.5000	0.4572 (9)	0.047 (2)	
C2	0.2591 (5)	0.0497 (4)	0.3183 (10)	0.033 (2)	
F3	0.2863 (5)	0.2863 (5)	0.5920 (10)	0.079 (4)	
F7	0.2315 (5)	0.5000	0.5284 (11)	0.059 (3)	
C9	0.3671 (6)	0.0704 (8)	0.3695 (11)	0.069 (5)	
H9A	0.3992	0.0494	0.4046	0.104*	
H9B	0.3573	0.1035	0.4183	0.104*	

H9C	0.3780	0.0836	0.2915	0.104*	
C6	0.3217 (5)	0.0000	0.6281 (11)	0.023 (2)	
F5	0.2270 (4)	0.3251 (3)	0.4560 (9)	0.069 (3)	
C12	0.3862 (6)	0.0000	0.6294 (12)	0.032 (3)	
H12A	0.3999	0.0043	0.7098	0.048*	
H12B	0.4005	0.0320	0.5820	0.048*	0.5
H12C	0.4004	-0.0363	0.5973	0.048*	0.5
C11	0.3037 (5)	0.1131 (4)	0.6439 (11)	0.043 (3)	
H11A	0.3038	0.1275	0.7241	0.064*	
H11B	0.2760	0.1349	0.5973	0.064*	
H11C	0.3421	0.1174	0.6102	0.064*	
C7	0.1663 (7)	0.0000	0.240 (2)	0.066 (6)	
H7A	0.1389	-0.0175	0.2945	0.100*	0.5
H7B	0.1670	-0.0221	0.1674	0.100*	0.5
H7C	0.1545	0.0396	0.2237	0.100*	0.5
C8	0.2443 (9)	0.1121 (5)	0.2930 (17)	0.078 (5)	
H8A	0.2651	0.1248	0.2233	0.117*	
H8B	0.2555	0.1359	0.3596	0.117*	
H8C	0.2029	0.1157	0.2797	0.117*	
C3	0.3148 (4)	0.0305 (5)	0.3602 (8)	0.030 (2)	
C4	0.2304 (4)	0.0304 (5)	0.6860 (10)	0.038 (2)	
C10	0.1852 (8)	0.0688 (9)	0.736 (2)	0.096 (6)	
H10A	0.1502	0.0465	0.7506	0.144*	
H10B	0.1769	0.0999	0.6815	0.144*	
H10C	0.1990	0.0850	0.8101	0.144*	
Cr1	0.24227 (7)	0.0000	0.4914 (2)	0.0257 (6)	
P2	0.16467 (14)	0.5000	0.4935 (3)	0.0269 (8)	
P1	0.27522 (12)	0.27522 (12)	0.4574 (3)	0.0307 (9)	
F10	0.0000	0.0000	0.6113 (13)	0.034 (3)	
F11	0.1070 (6)	-0.1070 (6)	0.4143 (11)	0.079 (4)	
F12	0.3840 (7)	0.3840 (7)	0.5669 (19)	0.055 (5)	0.5
F14	0.1933 (5)	0.0772 (6)	0.4908 (13)	0.046 (3)	0.5
F13	0.1660 (5)	-0.0332 (6)	0.4872 (17)	0.054 (3)	0.5

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
F2	0.044 (3)	0.044 (3)	0.075 (7)	0.001 (3)	0.013 (4)	0.013 (4)
F8	0.073 (5)	0.046 (4)	0.028 (3)	0.001 (3)	0.011 (3)	0.013 (3)
F4	0.053 (4)	0.053 (4)	0.062 (7)	-0.017 (5)	0.010 (3)	0.010 (3)
F9	0.075 (4)	0.028 (3)	0.028 (3)	0.002 (3)	0.009 (3)	-0.004 (2)

F1	0.101 (6)	0.101 (6)	0.034 (6)	-0.018 (8)	-0.006 (4)	-0.006 (4)
C5	0.036 (5)	0.017 (4)	0.023 (4)	-0.001 (4)	-0.002 (4)	-0.002 (3)
C1	0.027 (6)	0.031 (7)	0.028 (6)	0.000	-0.004 (5)	0.000
F6	0.044 (5)	0.042 (5)	0.057 (6)	0.000	-0.011 (4)	0.000
C2	0.035 (5)	0.025 (5)	0.041 (6)	0.008 (4)	0.000 (4)	0.003 (4)
F3	0.105 (6)	0.105 (6)	0.027 (5)	-0.022 (8)	-0.001 (4)	-0.001 (4)
F7	0.043 (5)	0.074 (7)	0.061 (7)	0.000	-0.013 (5)	0.000
C9	0.061 (8)	0.120 (13)	0.026 (5)	-0.060 (9)	0.000 (5)	0.004 (6)
C6	0.025 (6)	0.029 (6)	0.016 (6)	0.000	0.000 (4)	0.000
F5	0.061 (4)	0.049 (4)	0.098 (7)	0.023 (3)	0.016 (4)	0.022 (4)
C12	0.024 (6)	0.049 (8)	0.023 (6)	0.000	-0.007 (5)	0.000
C11	0.062 (7)	0.015 (4)	0.051 (6)	0.000 (4)	-0.026 (6)	-0.004 (4)
C7	0.026 (8)	0.101 (16)	0.073 (13)	0.000	-0.023 (8)	0.000
C8	0.121 (14)	0.018 (6)	0.096 (13)	0.013 (6)	0.025 (11)	0.021 (6)
C3	0.025 (4)	0.050 (5)	0.015 (4)	-0.009 (4)	-0.002 (3)	-0.002 (4)
C4	0.033 (5)	0.037 (5)	0.044 (6)	0.001 (4)	0.022 (5)	-0.012 (5)
C10	0.080 (11)	0.097 (13)	0.111 (15)	0.045 (11)	0.027 (11)	-0.037 (12)
Cr1	0.0169 (9)	0.0337 (10)	0.0265 (10)	0.000	-0.0016 (8)	0.000
P2	0.0416 (17)	0.0253 (14)	0.0138 (13)	0.000	0.0031 (13)	0.000
P1	0.0329 (11)	0.0329 (11)	0.0263 (18)	0.0078 (13)	0.0040 (9)	0.0040 (9)
F10	0.043 (5)	0.043 (5)	0.017 (7)	0.000	0.000	0.000
F11	0.092 (6)	0.092 (6)	0.054 (7)	-0.059 (8)	0.003 (5)	-0.003 (5)
F12	0.061 (8)	0.061 (8)	0.042 (11)	0.007 (9)	-0.027 (7)	-0.027 (7)
F14	0.046 (6)	0.048 (7)	0.046 (6)	0.033 (5)	-0.024 (6)	-0.021 (7)
F13	0.034 (6)	0.064 (9)	0.064 (8)	-0.017 (6)	0.022 (7)	-0.027 (9)

Geometric parameters (Å, °) for (shelx)

F2—P1	1.596 (9)	C11—H11B	0.9600
F8—P2	1.607 (6)	C11—H11C	0.9600
F4—P1	1.644 (10)	C7—H7A	0.9767
F9—P2	1.588 (6)	C7—H7B	0.9767
F1—P1	1.567 (12)	C7—H7C	0.9767
C5—C6	1.396 (11)	C8—H8A	0.9600
C5—C4	1.443 (13)	C8—H8B	0.9600
C5—C11	1.494 (12)	C8—H8C	0.9600
C5—Cr1	2.292 (9)	C3—C3 ⁱ	1.39 (2)
C1—C2	1.404 (13)	C3—Cr1	2.323 (9)
C1—C2 ⁱ	1.404 (13)	C4—C4 ⁱ	1.39 (2)
C1—C7	1.463 (19)	C4—C10	1.466 (15)
C1—Cr1	2.258 (14)	C4—Cr1	2.309 (11)

F6—P2	1.596 (9)	C10—H10A	0.9600
C2—C3	1.425 (14)	C10—H10B	0.9600
C2—C8	1.489 (14)	C10—H10C	0.9600
C2—Cr1	2.283 (11)	Cr1—F13	1.897 (11)
F3—P1	1.553 (12)	Cr1—F13 ⁱ	1.897 (11)
F7—P2	1.573 (11)	Cr1—F14 ⁱ	2.085 (10)
C9—C3	1.503 (14)	Cr1—F14	2.085 (10)
C9—H9A	0.9600	Cr1—C2 ⁱ	2.283 (11)
C9—H9B	0.9600	Cr1—C5 ⁱ	2.292 (9)
C9—H9C	0.9600	Cr1—C4 ⁱ	2.309 (11)
C6—C5 ⁱ	1.396 (11)	Cr1—C3 ⁱ	2.323 (9)
C6—C12	1.472 (18)	P2—F9 ⁱⁱ	1.588 (6)
C6—Cr1	2.374 (12)	P2—F8 ⁱⁱ	1.607 (6)
F5—P1	1.583 (7)	P1—F5 ⁱⁱⁱ	1.583 (7)
C12—H12A	0.9623	F14—F13 ⁱ	1.18 (2)
C12—H12B	0.9623	F13—F14 ⁱ	1.18 (2)
C12—H12C	0.9623	F13—F13 ⁱ	1.51 (3)
C11—H11A	0.9600		
C6—C5—C4	107.5 (8)	C1—Cr1—C2	36.0 (3)
C6—C5—C11	129.8 (9)	F13—Cr1—C2 ⁱ	86.2 (5)
C4—C5—C11	121.6 (9)	F13 ⁱ —Cr1—C2 ⁱ	109.3 (7)
C6—C5—Cr1	75.8 (6)	F14 ⁱ —Cr1—C2 ⁱ	70.6 (5)
C4—C5—Cr1	72.3 (6)	F14—Cr1—C2 ⁱ	120.4 (5)
C11—C5—Cr1	126.4 (7)	C1—Cr1—C2 ⁱ	36.0 (3)
C2—C1—C2 ⁱ	107.6 (12)	C2—Cr1—C2 ⁱ	59.5 (5)
C2—C1—C7	126.1 (6)	F13—Cr1—C5 ⁱ	103.2 (6)
C2 ⁱ —C1—C7	126.1 (6)	F13 ⁱ —Cr1—C5 ⁱ	128.6 (5)
C2—C1—Cr1	73.0 (7)	F14 ⁱ —Cr1—C5 ⁱ	79.8 (4)
C2 ⁱ —C1—Cr1	73.0 (7)	F14—Cr1—C5 ⁱ	131.2 (5)
C7—C1—Cr1	124.3 (13)	C1—Cr1—C5 ⁱ	144.4 (3)
C1—C2—C3	108.3 (9)	C2—Cr1—C5 ⁱ	143.8 (4)
C1—C2—C8	127.4 (12)	C2 ⁱ —Cr1—C5 ⁱ	108.4 (4)
C3—C2—C8	123.9 (12)	F13—Cr1—C5	128.6 (5)
C1—C2—Cr1	71.0 (7)	F13 ⁱ —Cr1—C5	103.2 (6)
C3—C2—Cr1	73.5 (5)	F14 ⁱ —Cr1—C5	131.2 (5)
C8—C2—Cr1	126.8 (9)	F14—Cr1—C5	79.8 (4)
C3—C9—H9A	109.5	C1—Cr1—C5	144.4 (3)
C3—C9—H9B	109.5	C2—Cr1—C5	108.4 (4)
H9A—C9—H9B	109.5	C2 ⁱ —Cr1—C5	143.8 (4)
C3—C9—H9C	109.5	C5 ⁱ —Cr1—C5	59.4 (4)

H9A—C9—H9C	109.5	F13—Cr1—C4	92.1 (6)
H9B—C9—H9C	109.5	F13 ⁱ —Cr1—C4	78.3 (7)
C5 ⁱ —C6—C5	108.8 (11)	F14 ⁱ —Cr1—C4	101.2 (5)
C5 ⁱ —C6—C12	124.5 (6)	F14—Cr1—C4	71.7 (5)
C5—C6—C12	124.5 (6)	C1—Cr1—C4	155.6 (4)
C5 ⁱ —C6—Cr1	69.4 (6)	C2—Cr1—C4	132.6 (4)
C5—C6—Cr1	69.4 (6)	C2 ⁱ —Cr1—C4	167.2 (4)
C12—C6—Cr1	140.3 (9)	C5 ⁱ —Cr1—C4	59.6 (4)
C6—C12—H12A	109.7	C5—Cr1—C4	36.6 (3)
C6—C12—H12B	109.7	F13—Cr1—C4 ⁱ	78.3 (7)
H12A—C12—H12B	109.2	F13 ⁱ —Cr1—C4 ⁱ	92.1 (6)
C6—C12—H12C	109.7	F14 ⁱ —Cr1—C4 ⁱ	71.7 (5)
H12A—C12—H12C	109.2	F14—Cr1—C4 ⁱ	101.2 (5)
H12B—C12—H12C	109.2	C1—Cr1—C4 ⁱ	155.6 (4)
C5—C11—H11A	109.5	C2—Cr1—C4 ⁱ	167.2 (4)
C5—C11—H11B	109.5	C2 ⁱ —Cr1—C4 ⁱ	132.6 (4)
H11A—C11—H11B	109.5	C5 ⁱ —Cr1—C4 ⁱ	36.6 (3)
C5—C11—H11C	109.5	C5—Cr1—C4 ⁱ	59.6 (4)
H11A—C11—H11C	109.5	C4—Cr1—C4 ⁱ	35.0 (6)
H11B—C11—H11C	109.5	F13—Cr1—C3 ⁱ	121.2 (5)
C1—C7—H7A	111.2	F13 ⁱ —Cr1—C3 ⁱ	139.2 (6)
C1—C7—H7B	111.2	F14 ⁱ —Cr1—C3 ⁱ	97.3 (5)
H7A—C7—H7B	107.7	F14—Cr1—C3 ⁱ	129.2 (5)
C1—C7—H7C	111.2	C1—Cr1—C3 ⁱ	60.1 (4)
H7A—C7—H7C	107.7	C2—Cr1—C3 ⁱ	59.2 (3)
H7B—C7—H7C	107.7	C2 ⁱ —Cr1—C3 ⁱ	36.0 (3)
C2—C8—H8A	109.5	C5 ⁱ —Cr1—C3 ⁱ	90.5 (3)
C2—C8—H8B	109.5	C5—Cr1—C3 ⁱ	107.8 (4)
H8A—C8—H8B	109.5	C4—Cr1—C3 ⁱ	140.7 (4)
C2—C8—H8C	109.5	C4 ⁱ —Cr1—C3 ⁱ	126.5 (3)
H8A—C8—H8C	109.5	F7—P2—F9 ⁱⁱ	90.3 (4)
H8B—C8—H8C	109.5	F7—P2—F9	90.3 (4)
C3 ⁱ —C3—C2	107.9 (6)	F9 ⁱⁱ —P2—F9	89.4 (5)
C3 ⁱ —C3—C9	127.2 (9)	F7—P2—F6	179.6 (7)
C2—C3—C9	123.0 (11)	F9 ⁱⁱ —P2—F6	89.4 (4)
C3 ⁱ —C3—Cr1	72.6 (3)	F9—P2—F6	89.4 (4)
C2—C3—Cr1	70.5 (5)	F7—P2—F8	91.2 (4)
C9—C3—Cr1	134.6 (7)	F9 ⁱⁱ —P2—F8	178.4 (5)
C4 ⁱ —C4—C5	107.8 (5)	F9—P2—F8	90.2 (3)
C4 ⁱ —C4—C10	126.7 (10)	F6—P2—F8	89.1 (4)
C5—C4—C10	124.9 (12)	F7—P2—F8 ⁱⁱ	91.2 (4)

C4 ⁱ —C4—Cr1	72.5 (3)	F9 ⁱⁱ —P2—F8 ⁱⁱ	90.2 (3)
C5—C4—Cr1	71.1 (5)	F9—P2—F8 ⁱⁱ	178.4 (5)
C10—C4—Cr1	128.9 (12)	F6—P2—F8 ⁱⁱ	89.1 (4)
C4—C10—H10A	109.5	F8—P2—F8 ⁱⁱ	90.1 (5)
C4—C10—H10B	109.5	F3—P1—F1	176.6 (8)
H10A—C10—H10B	109.5	F3—P1—F5	90.3 (4)
C4—C10—H10C	109.5	F1—P1—F5	89.6 (4)
H10A—C10—H10C	109.5	F3—P1—F5 ⁱⁱⁱ	90.3 (4)
H10B—C10—H10C	109.5	F1—P1—F5 ⁱⁱⁱ	89.6 (4)
F13—Cr1—F13 ⁱ	47.0 (9)	F5—P1—F5 ⁱⁱⁱ	177.7 (7)
F13—Cr1—F14 ⁱ	34.1 (6)	F3—P1—F2	90.9 (7)
F13 ⁱ —Cr1—F14 ⁱ	81.1 (6)	F1—P1—F2	92.5 (8)
F13—Cr1—F14	81.1 (6)	F5—P1—F2	91.1 (4)
F13 ⁱ —Cr1—F14	34.1 (6)	F5 ⁱⁱⁱ —P1—F2	91.1 (4)
F14 ⁱ —Cr1—F14	115.2 (8)	F3—P1—F4	88.6 (7)
F13—Cr1—C1	79.2 (7)	F1—P1—F4	88.0 (7)
F13 ⁱ —Cr1—C1	79.2 (7)	F5—P1—F4	88.9 (4)
F14 ⁱ —Cr1—C1	84.4 (4)	F5 ⁱⁱⁱ —P1—F4	88.9 (4)
F14—Cr1—C1	84.4 (4)	F2—P1—F4	179.5 (7)
F13—Cr1—C2	109.3 (7)	F13 ⁱ —F14—Cr1	64.2 (7)
F13 ⁱ —Cr1—C2	86.2 (5)	F14 ⁱ —F13—F13 ⁱ	148.2 (7)
F14 ⁱ —Cr1—C2	120.4 (5)	F14 ⁱ —F13—Cr1	81.7 (8)
F14—Cr1—C2	70.6 (5)	F13 ⁱ —F13—Cr1	66.5 (5)

Symmetry codes: (i) $x, -y, z$; (ii) $x, -y+1, z$; (iii) y, x, z .

[Cp*₂OsH₂]²⁺ (PF₆)₂ HF-Solvat

C ₂₀ H ₃₀ F ₁₄ OsP ₂	$F(000) = 866$
$M_r = 788.58$	$D_x = 2.052 \text{ Mg m}^{-3}$
Orthorhombic, $Pmmn$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 9.6 (12) \text{ \AA}$	$\mu = 4.69 \text{ mm}^{-1}$
$b = 11 (9) \text{ \AA}$	$T = 205 \text{ K}$
$c = 13 (10) \text{ \AA}$	Plate, colourless
$V = 1449 (1626) \text{ \AA}^3$	$0.2 \times 0.1 \times 0.02 \text{ mm}$
$Z = 2$	

Data collection

Bruker APEX-II CCD	1322 reflections with $I > 2\sigma(I)$
--------------------	--

diffractometer	
Radiation source: sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.043$
phi and ω scans	$\theta_{\text{max}} = 25.6^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.4^\circ$
Absorption correction: multi-scan	$h = -11 \rightarrow 11$
$T_{\text{min}} = 0.468$, $T_{\text{max}} = 0.745$	$k = -13 \rightarrow 13$
14733 measured reflections	$l = -15 \rightarrow 16$
1427 independent reflections	

Refinement

Refinement on F^2	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: mixed
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.029$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.076$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0408P)^2 + 3.5656P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.08$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
1427 reflections	$\Delta)_{\text{max}} = 0.90 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
118 parameters	$\Delta)_{\text{min}} = -0.91 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Os1	0.2500	0.7500	0.25636 (2)	0.03198 (15)	
P1	0.2500	0.2500	0.1176 (2)	0.0484 (6)	
P3	0.2500	0.7500	0.6693 (3)	0.0754 (10)	
C2	0.1208 (5)	0.5929 (4)	0.2009 (4)	0.0420 (11)	
C1	0.2500	0.6037 (5)	0.1379 (5)	0.0441 (16)	
C3	0.1698 (5)	0.5710 (4)	0.3018 (3)	0.0404 (10)	
C4	0.2500	0.6074 (7)	0.0238 (5)	0.078 (3)	
H4A	0.2571	0.5289	-0.0021	0.117*	
H4B	0.3282	0.6530	0.0008	0.117*	0.5
H4C	0.1647	0.6426	0.0006	0.117*	0.5
C6	0.0783 (8)	0.5360 (6)	0.3909 (5)	0.083 (2)	
H6A	-0.0145	0.5662	0.3814	0.125*	

H6B	0.1172	0.5678	0.4516	0.125*	
H6C	0.0747	0.4519	0.3958	0.125*	
C5	-0.0371 (6)	0.5893 (5)	0.1676 (5)	0.0722 (18)	
H5A	-0.0687	0.5093	0.1659	0.108*	
H5B	-0.0462	0.6234	0.1020	0.108*	
H5C	-0.0926	0.6331	0.2145	0.108*	
F1	0.2500	0.3032 (12)	0.2293 (8)	0.113 (5)	0.5
F2	0.1261 (5)	0.3449 (4)	0.1153 (5)	0.148 (2)	
F5	0.2500	0.6126 (8)	0.6576 (10)	0.179 (4)	
F4	0.0809 (10)	0.7500	0.6688 (12)	0.208 (5)	
F6	0.1884 (18)	0.7500	0.5539 (10)	0.137 (7)	0.5
F3	0.2500	0.2861 (13)	0.0036 (8)	0.111 (7)	0.5
F7	0.2500	0.7022 (18)	0.7799 (11)	0.167 (10)	0.5
F8	0.771 (3)	0.7500	0.3991 (10)	0.141 (6)*	0.5
F9	0.2500	0.286 (4)	0.414 (2)	0.286 (16)*	0.5
H1	0.141 (17)	0.7500	0.355 (12)	0.26 (8)*	

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Os1	0.0422 (2)	0.0256 (2)	0.0281 (2)	0.000	0.000	0.000
P1	0.0604 (17)	0.0358 (13)	0.0491 (14)	0.000	0.000	0.000
P3	0.071 (2)	0.081 (3)	0.074 (2)	0.000	0.000	0.000
C2	0.045 (3)	0.026 (2)	0.055 (3)	-0.001 (2)	-0.008 (2)	-0.0047 (19)
C1	0.068 (5)	0.027 (3)	0.037 (3)	0.000	0.000	-0.004 (2)
C3	0.046 (3)	0.027 (2)	0.048 (2)	-0.005 (2)	0.004 (2)	0.0037 (18)
C4	0.144 (9)	0.051 (5)	0.039 (4)	0.000	0.000	-0.009 (3)
C6	0.091 (5)	0.073 (4)	0.087 (4)	-0.013 (4)	0.027 (4)	0.014 (3)
C5	0.062 (4)	0.053 (3)	0.102 (5)	-0.008 (3)	-0.031 (4)	-0.006 (3)
F1	0.201 (16)	0.085 (8)	0.051 (5)	0.000	0.000	-0.012 (5)
F2	0.092 (3)	0.054 (2)	0.299 (7)	0.014 (2)	0.008 (4)	-0.036 (4)
F5	0.157 (8)	0.097 (6)	0.284 (13)	0.000	0.000	0.055 (7)
F4	0.095 (6)	0.169 (9)	0.361 (17)	0.000	-0.036 (9)	0.000
F6	0.19 (2)	0.141 (12)	0.084 (8)	0.000	-0.014 (9)	0.000
F3	0.115 (8)	0.14 (2)	0.076 (6)	0.000	0.000	0.057 (9)
F7	0.25 (2)	0.18 (3)	0.073 (7)	0.000	0.000	0.023 (10)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$) for (shelx)

Os1—C3 ⁱ	2.3 (15)	P3—F4	1.6 (2)
Os1—C3 ⁱⁱ	2.3 (15)	P3—F6	1.6 (11)
Os1—C3 ⁱⁱⁱ	2.3 (15)	P3—F6 ⁱ	1.6 (11)

Os1—C3	2.3 (15)	C2—C3	1.4 (10)
Os1—C1 ⁱ	2.3 (13)	C2—C1	1.5 (4)
Os1—C1	2.3 (13)	C2—C5	1.6 (2)
Os1—C2	2.3 (12)	C1—C2 ⁱⁱⁱ	1.5 (4)
Os1—C2 ⁱ	2.3 (12)	C1—C4	1.5 (12)
Os1—C2 ⁱⁱⁱ	2.3 (12)	C3—C6	1.5 (7)
Os1—C2 ⁱⁱ	2.3 (12)	C3—C3 ⁱⁱⁱ	1.5 (2)
Os1—H1	1.7 (8)	C4—H4A	0.9600
P1—F3	1.6 (11)	C4—H4B	0.9600
P1—F3 ^{iv}	1.6 (11)	C4—H4C	0.9600
P1—F2 ⁱⁱⁱ	1.6 (6)	C6—H6A	0.9600
P1—F2 ^v	1.6 (6)	C6—H6B	0.9600
P1—F2 ^{iv}	1.6 (6)	C6—H6C	0.9600
P1—F2	1.6 (6)	C5—H5A	0.9600
P1—F1	1.6 (11)	C5—H5B	0.9600
P1—F1 ^{iv}	1.6 (11)	C5—H5C	0.9600
P3—F7	1.6 (11)	F1—F1 ^{iv}	1.2 (10)
P3—F7 ⁱ	1.6 (11)	F6—F6 ⁱ	1.18 (16)
P3—F5 ⁱ	1.6 (13)	F3—F3 ^{iv}	0.8 (7)
P3—F5	1.6 (13)	F7—F7 ⁱ	1.1 (9)
P3—F4 ⁱ	1.6 (2)	F9—F9 ^{iv}	0.8 (7)
C3 ⁱ —Os1—C3 ⁱⁱ	40 (10)	F3—P1—F1 ^{iv}	173 (6)
C3 ⁱ —Os1—C3 ⁱⁱⁱ	129 (10)	F3 ^{iv} —P1—F1 ^{iv}	143 (10)
C3 ⁱⁱ —Os1—C3 ⁱⁱⁱ	149 (10)	F2 ⁱⁱⁱ —P1—F1 ^{iv}	106 (10)
C3 ⁱ —Os1—C3	149 (10)	F2 ^v —P1—F1 ^{iv}	76 (10)
C3 ⁱⁱ —Os1—C3	129 (10)	F2 ^{iv} —P1—F1 ^{iv}	76 (10)
C3 ⁱⁱⁱ —Os1—C3	40 (10)	F2—P1—F1 ^{iv}	106 (10)
C3 ⁱ —Os1—C1 ⁱ	62 (10)	F1—P1—F1 ^{iv}	44 (10)
C3 ⁱⁱ —Os1—C1 ⁱ	62 (10)	F7—P3—F7 ⁱ	41 (10)
C3 ⁱⁱⁱ —Os1—C1 ⁱ	147 (10)	F7—P3—F5 ⁱ	116 (10)
C3—Os1—C1 ⁱ	147 (10)	F7 ⁱ —P3—F5 ⁱ	75 (10)
C3 ⁱ —Os1—C1	147 (10)	F7—P3—F5	75 (10)
C3 ⁱⁱ —Os1—C1	147 (10)	F7 ⁱ —P3—F5	116 (10)
C3 ⁱⁱⁱ —Os1—C1	62 (10)	F5 ⁱ —P3—F5	169 (10)
C3—Os1—C1	62 (10)	F7—P3—F4 ⁱ	90.2 (6)
C1 ⁱ —Os1—C1	93 (10)	F7 ⁱ —P3—F4 ⁱ	90.2 (6)
C3 ⁱ —Os1—C2	166 (5)	F5 ⁱ —P3—F4 ⁱ	89.98 (7)
C3 ⁱⁱ —Os1—C2	127 (10)	F5—P3—F4 ⁱ	89.98 (7)
C3 ⁱⁱⁱ —Os1—C2	64 (10)	F7—P3—F4	90.2 (6)
C3—Os1—C2	37 (10)	F7 ⁱ —P3—F4	90.2 (6)

C1 ⁱ —Os1—C2	110 (10)	F5 ⁱ —P3—F4	89.98 (7)
C1—Os1—C2	38 (10)	F5—P3—F4	89.98 (7)
C3 ⁱ —Os1—C2 ⁱ	37 (10)	F4 ⁱ —P3—F4	179.6 (13)
C3 ⁱⁱ —Os1—C2 ⁱ	64 (10)	F7—P3—F6	151 (10)
C3 ⁱⁱⁱ —Os1—C2 ⁱ	127 (10)	F7 ⁱ —P3—F6	151 (10)
C3—Os1—C2 ⁱ	166 (5)	F5 ⁱ —P3—F6	85 (6)
C1 ⁱ —Os1—C2 ⁱ	38 (10)	F5—P3—F6	85 (6)
C1—Os1—C2 ⁱ	110 (10)	F4 ⁱ —P3—F6	111 (10)
C2—Os1—C2 ⁱ	142 (10)	F4—P3—F6	69 (10)
C3 ⁱ —Os1—C2 ⁱⁱⁱ	127 (10)	F7—P3—F6 ⁱ	151 (10)
C3 ⁱⁱ —Os1—C2 ⁱⁱⁱ	166 (5)	F7 ⁱ —P3—F6 ⁱ	151 (10)
C3 ⁱⁱⁱ —Os1—C2 ⁱⁱⁱ	37 (10)	F5 ⁱ —P3—F6 ⁱ	85 (6)
C3—Os1—C2 ⁱⁱⁱ	64 (10)	F5—P3—F6 ⁱ	85 (6)
C1 ⁱ —Os1—C2 ⁱⁱⁱ	110 (10)	F4 ⁱ —P3—F6 ⁱ	69 (10)
C1—Os1—C2 ⁱⁱⁱ	38 (10)	F4—P3—F6 ⁱ	111 (10)
C2—Os1—C2 ⁱⁱⁱ	65 (10)	F6—P3—F6 ⁱ	42 (10)
C2 ⁱ —Os1—C2 ⁱⁱⁱ	102 (10)	C3—C2—C1	106 (10)
C3 ⁱ —Os1—C2 ⁱⁱ	64 (10)	C3—C2—C5	124.6 (16)
C3 ⁱⁱ —Os1—C2 ⁱⁱ	37 (10)	C1—C2—C5	129 (10)
C3 ⁱⁱⁱ —Os1—C2 ⁱⁱ	166 (5)	C3—C2—Os1	70 (10)
C3—Os1—C2 ⁱⁱ	127 (10)	C1—C2—Os1	71 (10)
C1 ⁱ —Os1—C2 ⁱⁱ	38 (10)	C5—C2—Os1	129 (10)
C1—Os1—C2 ⁱⁱ	110 (10)	C2—C1—C2 ⁱⁱⁱ	111 (10)
C2—Os1—C2 ⁱⁱ	102 (10)	C2—C1—C4	124 (10)
C2 ⁱ —Os1—C2 ⁱⁱ	65 (10)	C2 ⁱⁱⁱ —C1—C4	124 (10)
C2 ⁱⁱⁱ —Os1—C2 ⁱⁱ	142 (10)	C2—C1—Os1	71 (10)
C3 ⁱ —Os1—H1	90 (10)	C2 ⁱⁱⁱ —C1—Os1	71 (10)
C3 ⁱⁱ —Os1—H1	65 (10)	C4—C1—Os1	132 (10)
C3 ⁱⁱⁱ —Os1—H1	90 (10)	C2—C3—C6	126 (10)
C3—Os1—H1	65 (10)	C2—C3—C3 ⁱⁱⁱ	109 (10)
C1 ⁱ —Os1—H1	123 (10)	C6—C3—C3 ⁱⁱⁱ	125 (10)
C1—Os1—H1	123 (10)	C2—C3—Os1	73 (10)
C2—Os1—H1	85 (10)	C6—C3—Os1	130 (5)
C2 ⁱ —Os1—H1	126 (10)	C3 ⁱⁱⁱ —C3—Os1	70 (10)
C2 ⁱⁱⁱ —Os1—H1	126 (10)	C1—C4—H4A	109.5
C2 ⁱⁱ —Os1—H1	85 (10)	C1—C4—H4B	109.5
F3—P1—F3 ^{iv}	30 (10)	H4A—C4—H4B	109.5
F3—P1—F2 ⁱⁱⁱ	79 (10)	C1—C4—H4C	109.5
F3 ^{iv} —P1—F2 ⁱⁱⁱ	99 (10)	H4A—C4—H4C	109.5
F3—P1—F2 ^v	99 (10)	H4B—C4—H4C	109.5
F3 ^{iv} —P1—F2 ^v	79 (10)	C3—C6—H6A	109.5

F2 ⁱⁱⁱ —P1—F2 ^v	177.8 (19)	C3—C6—H6B	109.5
F3—P1—F2 ^{iv}	99 (10)	H6A—C6—H6B	109.5
F3 ^{iv} —P1—F2 ^{iv}	79 (10)	C3—C6—H6C	109.5
F2 ⁱⁱⁱ —P1—F2 ^{iv}	85 (10)	H6A—C6—H6C	109.5
F2 ^v —P1—F2 ^{iv}	95 (10)	H6B—C6—H6C	109.5
F3—P1—F2	79 (10)	C2—C5—H5A	109.5
F3 ^{iv} —P1—F2	99 (10)	C2—C5—H5B	109.5
F2 ⁱⁱⁱ —P1—F2	95 (10)	H5A—C5—H5B	109.5
F2 ^v —P1—F2	85 (10)	C2—C5—H5C	109.5
F2 ^{iv} —P1—F2	177.8 (19)	H5A—C5—H5C	109.5
F3—P1—F1	143 (10)	H5B—C5—H5C	109.5
F3 ^{iv} —P1—F1	173 (6)	F1 ^{iv} —F1—P1	68 (10)
F2 ⁱⁱⁱ —P1—F1	76 (10)	F6 ⁱ —F6—P3	69 (10)
F2 ^v —P1—F1	106 (10)	F3 ^{iv} —F3—P1	75 (10)
F2 ^{iv} —P1—F1	106 (10)	F7 ⁱ —F7—P3	70 (10)
F2—P1—F1	76 (10)		

Symmetry codes: (i) $-x+1/2, -y+3/2, z$; (ii) $x, -y+3/2, z$; (iii) $-x+1/2, y, z$; (iv) $-x+1/2, -y+1/2, z$; (v) $x, -y+1/2, z$.

[Cp*₂OsCl₂]²⁺ (PF₆)₂⁻

C ₂₀ H ₃₀ Cl ₂ F ₁₂ OsP ₂	$F(000) = 1472$
$M_r = 791.24$	$D_x = 1.982 \text{ Mg m}^{-3}$
Orthorhombic, $Pnma$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 19.422 (6) \text{ \AA}$	$\mu = 5.22 \text{ mm}^{-1}$
$b = 13.222 (4) \text{ \AA}$	$T = 184 \text{ K}$
$c = 10.324 (3) \text{ \AA}$	Needle, red
$V = 2651.2 (14) \text{ \AA}^3$	$0.2 \times 0.02 \times 0.01 \text{ mm}$
$Z = 4$	

Data collection

Bruker APEX-II CCD diffractometer	1410 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.429$
phi and ω scans	$\theta_{\text{max}} = 25.4^\circ, \theta_{\text{min}} = 2.2^\circ$
Absorption correction: multi-scan	$h = -21 \rightarrow 23$
$T_{\text{min}} = 0.522, T_{\text{max}} = 0.745$	$k = -15 \rightarrow 15$
36762 measured reflections	$l = -12 \rightarrow 12$

2533 independent reflections	
------------------------------	--

Refinement

Refinement on F^2	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
Least-squares matrix: full	H-atom parameters constrained
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.076$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.051P)^2 + 59.2099P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.177$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 4.385$
$S = 1.09$	$\Delta_{\max} = 2.85 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
2533 reflections	$\Delta_{\min} = -1.62 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
188 parameters	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c^* = kFc[1 + 0.001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$)
0 restraints	Extinction coefficient: 0.00000 (13)

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Os1	0.31281 (5)	0.2500	0.53641 (10)	0.0263 (3)	
C11	0.2769 (2)	0.3667 (4)	0.3779 (5)	0.0478 (13)	
C5	0.4114 (9)	0.1635 (11)	0.5623 (17)	0.034 (5)	
C6	0.4200 (11)	0.2500	0.642 (2)	0.025 (6)	
C4	0.4160 (9)	0.3037 (13)	0.4316 (14)	0.032 (4)	
C12	0.4489 (13)	0.2500	0.775 (2)	0.043 (7)	
H12A	0.4966	0.2690	0.7717	0.064*	0.5
H12B	0.4448	0.1836	0.8116	0.064*	0.5
H12C	0.4241	0.2975	0.8275	0.064*	0.5
C11	0.4192 (10)	0.0546 (13)	0.604 (2)	0.053 (6)	
H11A	0.4664	0.0343	0.5945	0.080*	
H11B	0.3905	0.0125	0.5505	0.080*	
H11C	0.4055	0.0478	0.6927	0.080*	
C3	0.2799 (9)	0.1964 (12)	0.7418 (16)	0.034 (4)	
C2	0.2291 (9)	0.1596 (12)	0.6475 (16)	0.034 (4)	
C9	0.2063 (9)	0.0562 (12)	0.6305 (19)	0.043 (5)	

H9A	0.1844	0.0492	0.5477	0.065*	
H9B	0.1742	0.0391	0.6977	0.065*	
H9C	0.2453	0.0116	0.6349	0.065*	
C8	0.3050 (10)	0.1303 (14)	0.8456 (16)	0.050 (5)	
H8A	0.3407	0.1643	0.8930	0.074*	
H8B	0.3230	0.0691	0.8087	0.074*	
H8C	0.2677	0.1142	0.9031	0.074*	
C7	0.1408 (13)	0.2500	0.496 (2)	0.044 (7)	
H7A	0.0989	0.2413	0.5439	0.065*	0.5
H7B	0.1459	0.1955	0.4353	0.065*	0.5
H7C	0.1394	0.3131	0.4502	0.065*	0.5
C1	0.2005 (12)	0.2500	0.588 (2)	0.031 (6)	
C10	0.4278 (11)	0.3693 (18)	0.3161 (18)	0.067 (7)	
H10A	0.4010	0.3446	0.2446	0.100*	
H10B	0.4757	0.3681	0.2935	0.100*	
H10C	0.4142	0.4374	0.3358	0.100*	
P1	0.1150 (4)	0.2500	0.0056 (8)	0.047 (2)	
F9	0.0606 (5)	0.3333 (7)	-0.0352 (11)	0.057 (3)	
F17	0.1699 (6)	0.1646 (9)	0.0439 (14)	0.082 (4)	
F18	0.1443 (10)	0.2500	-0.1351 (16)	0.083 (6)	
F20	0.0857 (10)	0.2500	0.1433 (16)	0.103 (8)	
P2	0.0000	0.0000	0.5000	0.0313 (17)	
F3	-0.0374 (5)	-0.0512 (7)	0.3802 (9)	0.046 (3)	
F7	0.0582 (6)	0.0375 (10)	0.4056 (11)	0.077 (4)	
F8	-0.0425 (8)	0.0986 (9)	0.4758 (11)	0.083 (4)	

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Os1	0.0131 (5)	0.0271 (5)	0.0388 (6)	0.000	-0.0001 (6)	0.000
Cl1	0.020 (3)	0.066 (3)	0.058 (3)	0.008 (2)	0.002 (2)	0.024 (3)
C5	0.019 (10)	0.021 (8)	0.062 (14)	0.016 (7)	-0.014 (9)	0.011 (9)
C6	-0.001 (12)	0.050 (16)	0.027 (13)	0.000	0.014 (10)	0.000
C4	0.019 (11)	0.050 (10)	0.028 (10)	0.004 (8)	-0.002 (7)	0.005 (8)
C12	0.010 (16)	0.074 (19)	0.044 (18)	0.000	-0.002 (12)	0.000
C11	0.034 (14)	0.036 (11)	0.090 (16)	0.009 (9)	-0.009 (11)	0.000 (11)
C3	0.028 (12)	0.036 (9)	0.039 (10)	-0.003 (8)	-0.019 (8)	0.012 (8)
C2	0.022 (11)	0.035 (10)	0.044 (11)	0.000 (8)	0.021 (9)	0.008 (9)
C9	0.041 (15)	0.024 (9)	0.065 (13)	-0.017 (8)	0.002 (10)	0.005 (9)
C8	0.038 (14)	0.064 (13)	0.047 (11)	0.005 (11)	0.010 (10)	0.004 (10)
C7	0.021 (16)	0.041 (15)	0.07 (2)	0.000	0.002 (13)	0.000

C1	0.027 (18)	0.030 (13)	0.036 (13)	0.000	0.012 (11)	0.000
C10	0.023 (14)	0.12 (2)	0.058 (13)	-0.003 (12)	-0.011 (10)	0.040 (14)
P1	0.015 (4)	0.045 (4)	0.080 (6)	0.000	0.010 (3)	0.000
F9	0.025 (6)	0.045 (6)	0.100 (8)	-0.001 (5)	-0.003 (6)	0.004 (7)
F17	0.034 (9)	0.074 (8)	0.138 (11)	0.022 (6)	0.002 (7)	0.025 (8)
F18	0.055 (14)	0.136 (17)	0.057 (11)	0.000	0.020 (9)	0.000
F20	0.047 (14)	0.20 (2)	0.059 (12)	0.000	0.014 (10)	0.000
P2	0.015 (3)	0.035 (3)	0.043 (4)	0.003 (3)	0.001 (3)	-0.005 (3)
F3	0.035 (7)	0.058 (7)	0.045 (6)	0.000 (5)	-0.004 (5)	-0.018 (5)
F7	0.061 (9)	0.110 (10)	0.061 (7)	-0.057 (8)	0.011 (7)	-0.006 (7)
F8	0.139 (13)	0.063 (7)	0.047 (7)	0.049 (8)	-0.023 (8)	-0.017 (6)

Geometric parameters (Å, °) for (shelx)

Os1—C1	2.24 (2)	C2—C9	1.45 (2)
Os1—C5	2.247 (15)	C2—C1	1.46 (2)
Os1—C5 ⁱ	2.247 (15)	C9—H9A	0.9600
Os1—C2	2.321 (16)	C9—H9B	0.9600
Os1—C2 ⁱ	2.321 (16)	C9—H9C	0.9600
Os1—C3 ⁱ	2.325 (17)	C8—H8A	0.9600
Os1—C3	2.325 (17)	C8—H8B	0.9600
Os1—C6	2.35 (2)	C8—H8C	0.9600
Os1—C11	2.355 (5)	C7—C1	1.50 (3)
Os1—C11 ⁱ	2.355 (5)	C7—H7A	0.9618
Os1—C4 ⁱ	2.385 (17)	C7—H7B	0.9618
Os1—C4	2.385 (17)	C7—H7C	0.9618
C5—C6	1.42 (2)	C1—C2 ⁱ	1.46 (2)
C5—C4 ⁱ	1.42 (2)	C10—H10A	0.9600
C5—C11	1.51 (2)	C10—H10B	0.9600
C6—C5 ⁱ	1.42 (2)	C10—H10C	0.9600
C6—C12	1.48 (3)	P1—F20	1.532 (18)
C4—C4 ⁱ	1.42 (3)	P1—F18	1.560 (17)
C4—C5 ⁱ	1.42 (2)	P1—F9 ⁱ	1.583 (11)
C4—C10	1.49 (2)	P1—F9	1.583 (11)
C12—H12A	0.9600	P1—F17 ⁱ	1.603 (12)
C12—H12B	0.9600	P1—F17	1.603 (12)
C12—H12C	0.9600	P2—F8 ⁱⁱ	1.564 (11)
C11—H11A	0.9600	P2—F8	1.564 (11)
C11—H11B	0.9600	P2—F7	1.572 (11)
C11—H11C	0.9600	P2—F7 ⁱⁱ	1.572 (11)
C3—C3 ⁱ	1.42 (3)	P2—F3	1.586 (9)

C3—C8	1.47 (2)	P2—F3 ⁱⁱ	1.586 (9)
C3—C2	1.47 (2)		
C1—Os1—C5	143.2 (5)	C6—C12—H12A	109.5
C1—Os1—C5 ⁱ	143.2 (5)	C6—C12—H12B	109.5
C5—Os1—C5 ⁱ	61.2 (8)	H12A—C12—H12B	109.5
C1—Os1—C2	37.1 (5)	C6—C12—H12C	109.5
C5—Os1—C2	106.0 (6)	H12A—C12—H12C	109.5
C5 ⁱ —Os1—C2	143.2 (7)	H12B—C12—H12C	109.5
C1—Os1—C2 ⁱ	37.1 (5)	C5—C11—H11A	109.5
C5—Os1—C2 ⁱ	143.2 (7)	C5—C11—H11B	109.5
C5 ⁱ —Os1—C2 ⁱ	106.0 (6)	H11A—C11—H11B	109.5
C2—Os1—C2 ⁱ	62.0 (8)	C5—C11—H11C	109.5
C1—Os1—C3 ⁱ	61.2 (7)	H11A—C11—H11C	109.5
C5—Os1—C3 ⁱ	106.3 (6)	H11B—C11—H11C	109.5
C5 ⁱ —Os1—C3 ⁱ	88.3 (6)	C3 ⁱ —C3—C8	126.6 (10)
C2—Os1—C3 ⁱ	60.9 (6)	C3 ⁱ —C3—C2	109.4 (9)
C2 ⁱ —Os1—C3 ⁱ	36.9 (6)	C8—C3—C2	120.7 (15)
C1—Os1—C3	61.2 (7)	C3 ⁱ —C3—Os1	72.3 (4)
C5—Os1—C3	88.3 (6)	C8—C3—Os1	139.1 (14)
C5 ⁱ —Os1—C3	106.3 (6)	C2—C3—Os1	71.4 (9)
C2—Os1—C3	36.9 (6)	C9—C2—C1	127.4 (18)
C2 ⁱ —Os1—C3	60.9 (6)	C9—C2—C3	126.7 (16)
C3 ⁱ —Os1—C3	35.5 (8)	C1—C2—C3	105.4 (15)
C1—Os1—C6	138.8 (8)	C9—C2—Os1	129.8 (12)
C5—Os1—C6	35.8 (5)	C1—C2—Os1	68.6 (11)
C5 ⁱ —Os1—C6	35.8 (5)	C3—C2—Os1	71.7 (10)
C2—Os1—C6	113.1 (6)	C2—C9—H9A	109.5
C2 ⁱ —Os1—C6	113.1 (6)	C2—C9—H9B	109.5
C3 ⁱ —Os1—C6	79.7 (6)	H9A—C9—H9B	109.5
C3—Os1—C6	79.7 (6)	C2—C9—H9C	109.5
C1—Os1—C11	82.9 (5)	H9A—C9—H9C	109.5
C5—Os1—C11	132.0 (5)	H9B—C9—H9C	109.5
C5 ⁱ —Os1—C11	90.1 (4)	C3—C8—H8A	109.5
C2—Os1—C11	118.3 (5)	C3—C8—H8B	109.5
C2 ⁱ —Os1—C11	78.4 (5)	H8A—C8—H8B	109.5
C3 ⁱ —Os1—C11	110.7 (4)	C3—C8—H8C	109.5
C3—Os1—C11	138.8 (4)	H8A—C8—H8C	109.5
C6—Os1—C11	125.8 (3)	H8B—C8—H8C	109.5
C1—Os1—C11 ⁱ	82.9 (5)	C1—C7—H7A	109.7
C5—Os1—C11 ⁱ	90.1 (5)	C1—C7—H7B	109.7

C5 ⁱ —Os1—Cl1 ⁱ	132.0 (5)	H7A—C7—H7B	109.3
C2—Os1—Cl1 ⁱ	78.4 (5)	C1—C7—H7C	109.7
C2 ⁱ —Os1—Cl1 ⁱ	118.3 (5)	H7A—C7—H7C	109.3
C3 ⁱ —Os1—Cl1 ⁱ	138.8 (4)	H7B—C7—H7C	109.3
C3—Os1—Cl1 ⁱ	110.7 (4)	C2 ⁱ —C1—C2	110 (2)
C6—Os1—Cl1 ⁱ	125.8 (3)	C2 ⁱ —C1—C7	124.3 (11)
Cl1—Os1—Cl1 ⁱ	81.9 (3)	C2—C1—C7	124.3 (11)
C1—Os1—C4 ⁱ	157.4 (5)	C2 ⁱ —C1—Os1	74.3 (12)
C5—Os1—C4 ⁱ	35.6 (6)	C2—C1—Os1	74.3 (12)
C5 ⁱ —Os1—C4 ⁱ	59.3 (6)	C7—C1—Os1	127.2 (17)
C2—Os1—C4 ⁱ	131.3 (6)	C4—C10—H10A	109.5
C2 ⁱ —Os1—C4 ⁱ	165.0 (6)	C4—C10—H10B	109.5
C3 ⁱ —Os1—C4 ⁱ	137.3 (6)	H10A—C10—H10B	109.5
C3—Os1—C4 ⁱ	123.6 (6)	C4—C10—H10C	109.5
C6—Os1—C4 ⁱ	57.7 (6)	H10A—C10—H10C	109.5
Cl1—Os1—C4 ⁱ	97.4 (4)	H10B—C10—H10C	109.5
Cl1 ⁱ —Os1—C4 ⁱ	74.8 (4)	F20—P1—F18	179.6 (11)
C1—Os1—C4	157.4 (5)	F20—P1—F9 ⁱ	89.9 (8)
C5—Os1—C4	59.3 (6)	F18—P1—F9 ⁱ	89.8 (7)
C5 ⁱ —Os1—C4	35.6 (6)	F20—P1—F9	89.9 (8)
C2—Os1—C4	165.0 (6)	F18—P1—F9	89.8 (7)
C2 ⁱ —Os1—C4	131.3 (6)	F9 ⁱ —P1—F9	88.2 (8)
C3 ⁱ —Os1—C4	123.6 (6)	F20—P1—F17 ⁱ	91.0 (8)
C3—Os1—C4	137.3 (6)	F18—P1—F17 ⁱ	89.3 (8)
C6—Os1—C4	57.7 (6)	F9 ⁱ —P1—F17 ⁱ	178.8 (9)
Cl1—Os1—C4	74.8 (4)	F9—P1—F17 ⁱ	91.1 (6)
Cl1 ⁱ —Os1—C4	97.4 (4)	F20—P1—F17	91.0 (8)
C4 ⁱ —Os1—C4	34.6 (8)	F18—P1—F17	89.3 (8)
C6—C5—C4 ⁱ	107.2 (14)	F9 ⁱ —P1—F17	91.1 (6)
C6—C5—C11	126.4 (16)	F9—P1—F17	178.8 (9)
C4 ⁱ —C5—C11	123.7 (16)	F17 ⁱ —P1—F17	89.6 (10)
C6—C5—Os1	76.0 (11)	F8 ⁱⁱ —P2—F8	180.0
C4 ⁱ —C5—Os1	77.5 (9)	F8 ⁱⁱ —P2—F7	89.0 (8)
C11—C5—Os1	127.1 (12)	F8—P2—F7	91.0 (8)
C5—C6—C5 ⁱ	107.5 (19)	F8 ⁱⁱ —P2—F7 ⁱⁱ	91.0 (8)
C5—C6—C12	125.5 (10)	F8—P2—F7 ⁱⁱ	89.0 (8)
C5 ⁱ —C6—C12	125.5 (10)	F7—P2—F7 ⁱⁱ	180.0
C5—C6—Os1	68.1 (11)	F8 ⁱⁱ —P2—F3	90.6 (6)
C5 ⁱ —C6—Os1	68.1 (11)	F8—P2—F3	89.4 (6)
C12—C6—Os1	139.8 (15)	F7—P2—F3	88.9 (5)
C4 ⁱ —C4—C5 ⁱ	107.8 (9)	F7 ⁱⁱ —P2—F3	91.1 (5)

C4 ⁱ —C4—C10	125.5 (11)	F8 ⁱⁱ —P2—F3 ⁱⁱ	89.4 (6)
C5 ⁱ —C4—C10	126.2 (17)	F8—P2—F3 ⁱⁱ	90.6 (6)
C4 ⁱ —C4—Os1	72.7 (4)	F7—P2—F3 ⁱⁱ	91.1 (5)
C5 ⁱ —C4—Os1	66.9 (8)	F7 ⁱⁱ —P2—F3 ⁱⁱ	88.9 (5)
C10—C4—Os1	131.7 (12)	F3—P2—F3 ⁱⁱ	180.0
C4 ⁱ —C5—C6—C5 ⁱ	15 (2)	C8—C3—C2—C1	162.6 (17)
C11—C5—C6—C5 ⁱ	177.1 (12)	Os1—C3—C2—C1	-60.6 (13)
Os1—C5—C6—C5 ⁱ	-56.8 (15)	C3 ⁱ —C3—C2—Os1	62.7 (4)
C4 ⁱ —C5—C6—C12	-152 (2)	C8—C3—C2—Os1	-136.8 (18)
C11—C5—C6—C12	10 (3)	C9—C2—C1—C2 ⁱ	169.4 (12)
Os1—C5—C6—C12	136 (2)	C3—C2—C1—C2 ⁱ	-3 (3)
C4 ⁱ —C5—C6—Os1	71.9 (11)	Os1—C2—C1—C2 ⁱ	-66.2 (16)
C11—C5—C6—Os1	-126.1 (19)	C9—C2—C1—C7	0 (3)
C3 ⁱ —C3—C2—C9	-170.8 (15)	C3—C2—C1—C7	-173 (2)
C8—C3—C2—C9	-10 (3)	Os1—C2—C1—C7	125 (2)
Os1—C3—C2—C9	126.5 (18)	C9—C2—C1—Os1	-124.5 (18)
C3 ⁱ —C3—C2—C1	2.1 (15)	C3—C2—C1—Os1	62.8 (12)

Symmetry codes: (i) $x, -y+1/2, z$; (ii) $-x, -y, -z+1$.

C₆(CH₃)₆²⁺ (SbF₆)₂ HSO₃F-Solvat

C ₁₂ H ₁₈ (SbF ₆) ₂ *HSO ₃ F	Z = 2
$M_r = 733.83$	$F(000) = 700$
Triclinic, $P\bar{1}$	$D_x = 2.213 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 8.5139 (11) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 8.8629 (17) \text{ \AA}$	Cell parameters from 999 reflections
$c = 15.696 (3) \text{ \AA}$	$\theta = 2.5\text{--}21.0^\circ$
$\alpha = 80.543 (6)^\circ$	$\mu = 2.67 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 79.427 (6)^\circ$	$T = 100 \text{ K}$
$\gamma = 72.210 (6)^\circ$	Platelet, pink
$V = 1101.2 (3) \text{ \AA}^3$	$0.30 \times 0.20 \times 0.05 \text{ mm}$

Data collection

Bruker P4 diffractometer	5208 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: fine-focus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.039$
ϕ and ω scans	$\theta_{\text{max}} = 28.3^\circ, \theta_{\text{min}} = 2.4^\circ$

Absorption correction: multi-scan <i>SADABS2014/5</i> - Bruker AXS	$h = -11 \rightarrow 11$
$T_{\min} = 0.531, T_{\max} = 0.732$	$k = -11 \rightarrow 11$
73368 measured reflections	$l = -20 \rightarrow 20$
5492 independent reflections	

Refinement

Refinement on F^2	Hydrogen site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	All H-atom parameters refined
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.018$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0193P)^2 + 1.3291P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.044$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
$S = 1.06$	$\Delta_{\max} = 1.93 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
5492 reflections	$\Delta_{\min} = -0.57 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
378 parameters	Extinction correction: <i>SHELXL</i> , $F_c^* = kFc[1 + 0.001x\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$
0 restraints	Extinction coefficient: 0.0072 (3)

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Sb1	0.35721 (2)	0.29518 (2)	0.19583 (2)	0.01420 (4)	
Sb2	0.0000	0.5000	0.5000	0.01582 (5)	
Sb3	0.0000	1.0000	0.0000	0.02224 (5)	
S1	0.28335 (7)	-0.02610 (6)	0.54815 (3)	0.02331 (10)	
F1	0.47854 (15)	0.39531 (15)	0.10352 (8)	0.0243 (2)	
F6	0.23337 (17)	0.19772 (14)	0.28735 (7)	0.0247 (3)	
F3	0.46357 (16)	0.09688 (15)	0.15413 (9)	0.0286 (3)	
F7	0.18599 (17)	0.35213 (16)	0.44471 (9)	0.0315 (3)	
F5	0.25193 (18)	0.49430 (15)	0.23670 (9)	0.0313 (3)	
F4	0.19001 (16)	0.32865 (17)	0.12650 (8)	0.0289 (3)	
F2	0.52660 (18)	0.26214 (17)	0.26383 (9)	0.0349 (3)	
O3	0.2355 (2)	0.0385 (2)	0.45723 (11)	0.0328 (4)	
F12	-0.17945 (19)	0.9143 (2)	0.01234 (12)	0.0459 (4)	
F9	-0.06801 (19)	0.59260 (18)	0.39219 (9)	0.0373 (3)	

F14	0.1083 (2)	0.0069 (2)	0.60337 (11)	0.0453 (4)	
O1	0.3650 (2)	0.06766 (19)	0.57783 (10)	0.0308 (3)	
F8	-0.12612 (19)	0.35809 (19)	0.50916 (12)	0.0436 (4)	
O2	0.3472 (2)	-0.19273 (19)	0.55186 (10)	0.0312 (4)	
F101	0.0873 (13)	0.8574 (12)	0.0929 (8)	0.096 (4)	0.5
F102	0.0997 (11)	0.8168 (7)	0.0661 (7)	0.061 (3)	0.5
C6	0.5277 (2)	0.6848 (2)	0.14716 (12)	0.0137 (3)	
C2	0.6813 (2)	0.5573 (2)	0.14939 (12)	0.0146 (3)	
C11	0.4811 (2)	0.7964 (2)	0.06864 (12)	0.0175 (3)	
C3	0.6946 (2)	0.4910 (2)	0.23882 (12)	0.0155 (3)	
C1	0.6522 (2)	0.6946 (2)	0.21870 (11)	0.0144 (3)	
C5	0.4467 (2)	0.6982 (2)	0.23567 (12)	0.0148 (3)	
C10	0.2981 (3)	0.8265 (2)	0.26698 (15)	0.0217 (4)	
C4	0.5514 (2)	0.5808 (2)	0.29227 (12)	0.0155 (3)	
C9	0.5284 (3)	0.5743 (3)	0.38901 (13)	0.0231 (4)	
C8	0.8473 (3)	0.3770 (3)	0.26966 (14)	0.0231 (4)	
C7	0.7477 (3)	0.8044 (3)	0.22668 (14)	0.0210 (4)	
C12	0.8165 (3)	0.5208 (3)	0.07462 (13)	0.0211 (4)	
F111	0.1310 (10)	0.8710 (11)	-0.0765 (6)	0.080 (3)	0.5
F112	0.0851 (12)	0.8995 (13)	-0.1035 (5)	0.082 (3)	0.5
H11A	0.407 (4)	0.886 (4)	0.082 (2)	0.038 (8)*	
H11B	0.432 (4)	0.742 (3)	0.0359 (19)	0.035 (7)*	
H11C	0.575 (4)	0.825 (4)	0.036 (2)	0.039 (8)*	
H10A	0.227 (4)	0.781 (4)	0.297 (2)	0.048 (9)*	
H10B	0.252 (4)	0.891 (4)	0.222 (2)	0.040 (8)*	
H10C	0.318 (4)	0.884 (4)	0.306 (2)	0.042 (8)*	
H9A	0.624 (5)	0.517 (4)	0.410 (2)	0.056 (10)*	
H9B	0.448 (5)	0.520 (5)	0.410 (3)	0.068 (11)*	
H9C	0.482 (5)	0.661 (5)	0.404 (2)	0.061 (11)*	
H8A	0.934 (4)	0.427 (4)	0.263 (2)	0.044 (8)*	
H8B	0.888 (4)	0.295 (4)	0.234 (2)	0.043 (8)*	
H8C	0.830 (3)	0.343 (3)	0.3271 (19)	0.029 (7)*	
H7A	0.719 (4)	0.889 (4)	0.186 (2)	0.050 (9)*	
H7B	0.860 (5)	0.748 (5)	0.218 (2)	0.062 (11)*	
H7C	0.716 (5)	0.839 (5)	0.280 (3)	0.083 (13)*	
H12A	0.824 (4)	0.610 (4)	0.039 (2)	0.054 (10)*	
H12B	0.799 (5)	0.455 (5)	0.044 (2)	0.061 (11)*	
H12C	0.913 (5)	0.463 (4)	0.092 (2)	0.055 (10)*	
H3	0.227 (5)	0.132 (5)	0.450 (3)	0.066 (12)*	

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sb1	0.01921 (7)	0.01260 (6)	0.01182 (6)	-0.00511 (4)	-0.00318 (4)	-0.00207 (4)
Sb2	0.01632 (8)	0.01685 (9)	0.01375 (8)	-0.00287 (6)	-0.00250 (6)	-0.00338 (6)
Sb3	0.01332 (8)	0.01840 (9)	0.03454 (11)	-0.00698 (7)	-0.00588 (7)	0.00576 (7)
S1	0.0309 (3)	0.0206 (2)	0.0178 (2)	-0.0079 (2)	-0.00053 (19)	-0.00273 (18)
F1	0.0288 (6)	0.0283 (6)	0.0196 (6)	-0.0166 (5)	0.0035 (5)	-0.0048 (5)
F6	0.0391 (7)	0.0212 (6)	0.0148 (5)	-0.0134 (5)	0.0003 (5)	0.0001 (4)
F3	0.0291 (6)	0.0189 (6)	0.0371 (7)	-0.0050 (5)	0.0026 (5)	-0.0125 (5)
F7	0.0321 (7)	0.0260 (7)	0.0263 (6)	0.0032 (5)	0.0031 (5)	-0.0051 (5)
F5	0.0424 (8)	0.0161 (6)	0.0319 (7)	-0.0083 (5)	0.0092 (6)	-0.0087 (5)
F4	0.0244 (6)	0.0426 (8)	0.0222 (6)	-0.0139 (6)	-0.0095 (5)	0.0045 (5)
F2	0.0419 (8)	0.0357 (8)	0.0363 (7)	-0.0175 (6)	-0.0253 (6)	0.0045 (6)
O3	0.0472 (10)	0.0262 (9)	0.0252 (8)	-0.0096 (7)	-0.0114 (7)	0.0020 (7)
F12	0.0327 (8)	0.0537 (10)	0.0608 (10)	-0.0321 (7)	-0.0145 (7)	0.0134 (8)
F9	0.0421 (8)	0.0407 (8)	0.0181 (6)	0.0071 (6)	-0.0104 (6)	-0.0021 (6)
F14	0.0373 (8)	0.0498 (9)	0.0437 (9)	-0.0141 (7)	0.0122 (7)	-0.0077 (7)
O1	0.0433 (9)	0.0260 (8)	0.0252 (8)	-0.0113 (7)	-0.0031 (7)	-0.0084 (6)
F8	0.0363 (8)	0.0355 (8)	0.0649 (11)	-0.0193 (7)	-0.0035 (7)	-0.0093 (7)
O2	0.0482 (10)	0.0205 (7)	0.0246 (8)	-0.0114 (7)	-0.0038 (7)	0.0001 (6)
F101	0.051 (4)	0.157 (9)	0.085 (6)	-0.069 (6)	-0.043 (4)	0.084 (6)
F102	0.025 (2)	0.0312 (19)	0.116 (8)	-0.0096 (15)	-0.031 (3)	0.047 (3)
C6	0.0134 (8)	0.0147 (8)	0.0157 (8)	-0.0065 (6)	-0.0031 (6)	-0.0036 (6)
C2	0.0154 (8)	0.0145 (8)	0.0139 (8)	-0.0042 (6)	-0.0009 (6)	-0.0032 (6)
C11	0.0189 (9)	0.0185 (9)	0.0157 (8)	-0.0047 (7)	-0.0058 (7)	-0.0009 (7)
C3	0.0167 (8)	0.0147 (8)	0.0140 (8)	-0.0054 (7)	0.0010 (6)	-0.0006 (6)
C1	0.0160 (8)	0.0164 (8)	0.0111 (8)	-0.0061 (7)	-0.0012 (6)	-0.0004 (6)
C5	0.0141 (8)	0.0147 (8)	0.0170 (8)	-0.0072 (6)	0.0007 (6)	-0.0029 (6)
C10	0.0193 (9)	0.0169 (9)	0.0246 (10)	-0.0020 (7)	0.0045 (8)	-0.0051 (8)
C4	0.0168 (8)	0.0151 (8)	0.0143 (8)	-0.0075 (7)	0.0023 (6)	-0.0005 (6)
C9	0.0270 (10)	0.0254 (11)	0.0120 (9)	-0.0051 (9)	0.0035 (7)	-0.0003 (7)
C8	0.0197 (9)	0.0250 (10)	0.0173 (9)	-0.0002 (8)	-0.0008 (7)	0.0042 (8)
C7	0.0261 (10)	0.0238 (10)	0.0188 (9)	-0.0146 (8)	-0.0065 (8)	-0.0001 (8)
C12	0.0199 (9)	0.0246 (10)	0.0136 (9)	-0.0022 (8)	0.0035 (7)	-0.0024 (8)
F111	0.054 (3)	0.076 (4)	0.119 (8)	-0.034 (3)	0.044 (4)	-0.068 (5)
F112	0.132 (8)	0.108 (6)	0.042 (3)	-0.099 (6)	0.030 (3)	-0.034 (3)

Geometric parameters (Å, °) for (shelx)

Sb1—F4	1.8717 (12)	C2—C3	1.441 (2)
--------	-------------	-------	-----------

Sb1—F2	1.8732 (13)	C2—C12	1.486 (2)
Sb1—F6	1.8746 (12)	C2—C1	1.696 (3)
Sb1—F5	1.8772 (13)	C11—H11A	0.88 (3)
Sb1—F3	1.8776 (12)	C11—H11B	0.98 (3)
Sb1—F1	1.8822 (12)	C11—H11C	0.95 (3)
Sb2—F8	1.8614 (15)	C3—C4	1.440 (2)
Sb2—F8 ⁱ	1.8614 (15)	C3—C8	1.487 (3)
Sb2—F9	1.8669 (13)	C3—C1	1.715 (3)
Sb2—F9 ⁱ	1.8669 (13)	C1—C7	1.479 (3)
Sb2—F7	1.8919 (13)	C1—C4	1.694 (2)
Sb2—F7 ⁱ	1.8919 (13)	C1—C5	1.712 (2)
Sb3—F111 ⁱⁱ	1.782 (7)	C5—C4	1.445 (3)
Sb3—F111	1.782 (7)	C5—C10	1.487 (3)
Sb3—F102 ⁱⁱ	1.833 (6)	C10—H10A	0.86 (4)
Sb3—F102	1.833 (6)	C10—H10B	0.90 (3)
Sb3—F101 ⁱⁱ	1.869 (10)	C10—H10C	0.93 (3)
Sb3—F101	1.869 (10)	C4—C9	1.489 (3)
Sb3—F12 ⁱⁱ	1.8712 (13)	C9—H9A	0.91 (4)
Sb3—F12	1.8713 (13)	C9—H9B	0.94 (4)
Sb3—F112	1.900 (8)	C9—H9C	0.80 (4)
Sb3—F112 ⁱⁱ	1.900 (8)	C8—H8A	0.95 (3)
S1—O2	1.4046 (17)	C8—H8B	0.93 (3)
S1—O1	1.4103 (17)	C8—H8C	0.90 (3)
S1—O3	1.5274 (17)	C7—H7A	0.90 (4)
S1—F14	1.5497 (16)	C7—H7B	0.93 (4)
O3—H3	0.80 (4)	C7—H7C	0.90 (5)
F101—F102	0.572 (19)	C12—H12A	0.91 (4)
C6—C5	1.440 (2)	C12—H12B	0.87 (4)
C6—C2	1.445 (2)	C12—H12C	0.89 (4)
C6—C11	1.481 (3)	F111—F112	0.602 (15)
C6—C1	1.707 (2)		
F4—Sb1—F2	179.21 (6)	C5—C6—C2	107.65 (15)
F4—Sb1—F6	89.65 (6)	C5—C6—C11	127.12 (17)
F2—Sb1—F6	91.10 (6)	C2—C6—C11	124.46 (16)
F4—Sb1—F5	90.33 (7)	C5—C6—C1	65.25 (12)
F2—Sb1—F5	89.91 (7)	C2—C6—C1	64.46 (12)
F6—Sb1—F5	90.40 (6)	C11—C6—C1	128.24 (15)
F4—Sb1—F3	89.66 (6)	C3—C2—C6	108.50 (15)
F2—Sb1—F3	90.10 (6)	C3—C2—C12	125.22 (17)
F6—Sb1—F3	90.10 (6)	C6—C2—C12	125.42 (17)

F5—Sb1—F3	179.49 (6)	C3—C2—C1	65.70 (12)
F4—Sb1—F1	89.67 (6)	C6—C2—C1	65.29 (12)
F2—Sb1—F1	89.57 (6)	C12—C2—C1	126.90 (16)
F6—Sb1—F1	179.13 (6)	C6—C11—H11A	112 (2)
F5—Sb1—F1	89.06 (6)	C6—C11—H11B	106.0 (17)
F3—Sb1—F1	90.44 (6)	H11A—C11—H11B	109 (3)
F8—Sb2—F8 ⁱ	180.0	C6—C11—H11C	110.8 (18)
F8—Sb2—F9	90.22 (8)	H11A—C11—H11C	106 (3)
F8 ⁱ —Sb2—F9	89.78 (8)	H11B—C11—H11C	113 (2)
F8—Sb2—F9 ⁱ	89.78 (8)	C4—C3—C2	107.53 (16)
F8 ⁱ —Sb2—F9 ⁱ	90.22 (8)	C4—C3—C8	126.50 (17)
F9—Sb2—F9 ⁱ	180.0	C2—C3—C8	124.61 (16)
F8—Sb2—F7	89.91 (7)	C4—C3—C1	64.25 (11)
F8 ⁱ —Sb2—F7	90.09 (7)	C2—C3—C1	64.34 (12)
F9—Sb2—F7	90.77 (6)	C8—C3—C1	126.84 (16)
F9 ⁱ —Sb2—F7	89.23 (6)	C7—C1—C4	133.50 (16)
F8—Sb2—F7 ⁱ	90.09 (7)	C7—C1—C2	132.78 (16)
F8 ⁱ —Sb2—F7 ⁱ	89.91 (7)	C4—C1—C2	86.55 (12)
F9—Sb2—F7 ⁱ	89.24 (6)	C7—C1—C6	135.36 (16)
F9 ⁱ —Sb2—F7 ⁱ	90.76 (6)	C4—C1—C6	86.63 (12)
F7—Sb2—F7 ⁱ	180.0	C2—C1—C6	50.25 (10)
F111 ⁱⁱ —Sb3—F111	180.0 (5)	C7—C1—C5	136.22 (16)
F111 ⁱⁱ —Sb3—F102 ⁱⁱ	74.8 (5)	C4—C1—C5	50.20 (10)
F111—Sb3—F102 ⁱⁱ	105.2 (5)	C2—C1—C5	86.21 (12)
F111 ⁱⁱ —Sb3—F102	105.2 (5)	C6—C1—C5	49.80 (10)
F111—Sb3—F102	74.8 (5)	C7—C1—C3	131.96 (16)
F102 ⁱⁱ —Sb3—F102	180.0	C4—C1—C3	49.98 (10)
F111 ⁱⁱ —Sb3—F101 ⁱⁱ	91.0 (5)	C2—C1—C3	49.97 (10)
F111—Sb3—F101 ⁱⁱ	89.0 (5)	C6—C1—C3	86.36 (12)
F102 ⁱⁱ —Sb3—F101 ⁱⁱ	17.7 (6)	C5—C1—C3	86.08 (12)
F102—Sb3—F101 ⁱⁱ	162.3 (6)	C6—C5—C4	107.97 (15)
F111 ⁱⁱ —Sb3—F101	89.0 (5)	C6—C5—C10	127.04 (17)
F111—Sb3—F101	91.0 (5)	C4—C5—C10	124.16 (17)
F102 ⁱⁱ —Sb3—F101	162.3 (6)	C6—C5—C1	64.95 (11)
F102—Sb3—F101	17.7 (6)	C4—C5—C1	64.25 (11)
F101 ⁱⁱ —Sb3—F101	180.0	C10—C5—C1	128.73 (16)
F111 ⁱⁱ —Sb3—F12 ⁱⁱ	95.2 (3)	C5—C10—H10A	107 (2)
F111—Sb3—F12 ⁱⁱ	84.8 (3)	C5—C10—H10B	111 (2)
F102 ⁱⁱ —Sb3—F12 ⁱⁱ	85.7 (3)	H10A—C10—H10B	108 (3)
F102—Sb3—F12 ⁱⁱ	94.3 (3)	C5—C10—H10C	114.0 (19)
F101 ⁱⁱ —Sb3—F12 ⁱⁱ	91.3 (3)	H10A—C10—H10C	104 (3)

F101—Sb3—F12 ⁱⁱ	88.7 (3)	H10B—C10—H10C	112 (3)
F111 ⁱⁱ —Sb3—F12	84.8 (3)	C3—C4—C5	108.31 (15)
F111—Sb3—F12	95.2 (3)	C3—C4—C9	126.06 (17)
F102 ⁱⁱ —Sb3—F12	94.3 (3)	C5—C4—C9	124.85 (17)
F102—Sb3—F12	85.7 (3)	C3—C4—C1	65.77 (12)
F101 ⁱⁱ —Sb3—F12	88.7 (3)	C5—C4—C1	65.55 (12)
F101—Sb3—F12	91.3 (3)	C9—C4—C1	126.85 (16)
F12 ⁱⁱ —Sb3—F12	180.0	C4—C9—H9A	111 (2)
F111 ⁱⁱ —Sb3—F112	161.5 (5)	C4—C9—H9B	106 (2)
F111—Sb3—F112	18.5 (5)	H9A—C9—H9B	108 (3)
F102 ⁱⁱ —Sb3—F112	89.2 (5)	C4—C9—H9C	111 (3)
F102—Sb3—F112	90.8 (5)	H9A—C9—H9C	118 (3)
F101 ⁱⁱ —Sb3—F112	72.1 (5)	H9B—C9—H9C	102 (3)
F101—Sb3—F112	107.9 (5)	C3—C8—H8A	110.6 (19)
F12 ⁱⁱ —Sb3—F112	92.6 (3)	C3—C8—H8B	109 (2)
F12—Sb3—F112	87.4 (3)	H8A—C8—H8B	105 (3)
F111 ⁱⁱ —Sb3—F112 ⁱⁱ	18.5 (5)	C3—C8—H8C	112.0 (17)
F111—Sb3—F112 ⁱⁱ	161.5 (5)	H8A—C8—H8C	106 (3)
F102 ⁱⁱ —Sb3—F112 ⁱⁱ	90.8 (5)	H8B—C8—H8C	114 (3)
F102—Sb3—F112 ⁱⁱ	89.2 (5)	C1—C7—H7A	106 (2)
F101 ⁱⁱ —Sb3—F112 ⁱⁱ	107.9 (5)	C1—C7—H7B	107 (2)
F101—Sb3—F112 ⁱⁱ	72.1 (5)	H7A—C7—H7B	114 (3)
F12 ⁱⁱ —Sb3—F112 ⁱⁱ	87.4 (3)	C1—C7—H7C	109 (3)
F12—Sb3—F112 ⁱⁱ	92.6 (3)	H7A—C7—H7C	109 (3)
F112—Sb3—F112 ⁱⁱ	180.0 (6)	H7B—C7—H7C	111 (4)
O2—S1—O1	121.97 (11)	C2—C12—H12A	112 (2)
O2—S1—O3	108.10 (10)	C2—C12—H12B	111 (2)
O1—S1—O3	112.43 (10)	H12A—C12—H12B	108 (3)
O2—S1—F14	106.21 (10)	C2—C12—H12C	112 (2)
O1—S1—F14	105.43 (10)	H12A—C12—H12C	113 (3)
O3—S1—F14	100.23 (10)	H12B—C12—H12C	101 (3)
S1—O3—H3	108 (3)	F112—F111—Sb3	91.9 (15)
F102—F101—Sb3	77.6 (15)	F111—F112—Sb3	69.6 (13)
F101—F102—Sb3	84.7 (14)		

Symmetry codes: (i) $-x, -y+1, -z+1$; (ii) $-x, -y+2, -z$.

C₁₂H₁₉⁺As₂F₁₁⁻

C ₁₂ H ₁₉ ⁺ As ₂ F ₁₁ ⁻	$D_x = 1.924 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 522.11$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Orthorhombic, $Pnma$	Cell parameters from 999 reflections
$a = 15.418 (8) \text{ \AA}$	$\theta = 2.1\text{--}16.3^\circ$
$b = 9.043 (8) \text{ \AA}$	$\mu = 3.81 \text{ mm}^{-1}$
$c = 12.928 (9) \text{ \AA}$	$T = 117 \text{ K}$
$V = 1802 (2) \text{ \AA}^3$	Cone, beige
$Z = 4$	$0.3 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}$
$F(000) = 1024$	

Data collection

Bruker P4 diffractometer	2290 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: fine-focus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.038$
ω scans	$\theta_{\text{max}} = 30.6^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.1^\circ$
Absorption correction: multi-scan SADABS2014/5 - Bruker AXS	$h = -16 \rightarrow 21$
$T_{\text{min}} = 0.735$, $T_{\text{max}} = 1.000$	$k = -12 \rightarrow 12$
28372 measured reflections	$l = -18 \rightarrow 18$
2913 independent reflections	

Refinement

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.032$	All H-atom parameters refined
$wR(F^2) = 0.084$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0383P)^2 + 2.1581P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.03$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.039$
2913 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 0.70 \text{ e \AA}^{-3}$
226 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -0.77 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c^* = kF_c[1 + 0.001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$)
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction coefficient: 0.0004 (2)

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated

using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
As1	0.24009 (2)	0.2500	0.05847 (3)	0.02801 (10)	
F6	0.18482 (16)	0.2500	-0.05408 (19)	0.0537 (7)	
As2	0.31197 (2)	0.2500	0.32962 (3)	0.03402 (11)	
F3	0.42049 (14)	0.2500	0.30899 (18)	0.0417 (5)	
F2	0.20285 (16)	0.2500	0.3316 (2)	0.0805 (11)	
F5	0.30589 (17)	0.2500	0.18201 (19)	0.0647 (8)	
F4	0.31264 (15)	0.0644 (2)	0.3179 (2)	0.0796 (7)	
F1	0.3240 (2)	0.2500	0.4580 (2)	0.0856 (12)	
C5	0.1288 (2)	0.2500	0.6044 (3)	0.0283 (7)	
C4	0.03040 (18)	0.2500	0.6128 (2)	0.0189 (5)	
C1	-0.07991 (18)	0.2500	0.7212 (2)	0.0195 (5)	
C3	-0.01317 (12)	0.1321 (2)	0.68069 (14)	0.0184 (4)	
C2	0.00431 (12)	0.1719 (2)	0.78953 (15)	0.0186 (4)	
C8	-0.00585 (17)	0.0761 (3)	0.88222 (17)	0.0264 (4)	
C7	-0.1708 (2)	0.2500	0.7589 (3)	0.0290 (7)	
C6	-0.03394 (18)	-0.0232 (3)	0.64788 (19)	0.0305 (5)	
F7	0.3319 (12)	0.200 (2)	0.007 (2)	0.09 (3)	0.25
F9	0.1877 (17)	0.100 (2)	0.1054 (16)	0.055 (6)	0.25
F8	0.309 (3)	0.124 (7)	0.027 (3)	0.081 (14)	0.25
F10	0.1472 (7)	0.284 (2)	0.1264 (13)	0.083 (9)	0.25
F11	0.318 (2)	0.119 (4)	0.008 (2)	0.048 (7)	0.25
F13	0.1797 (16)	0.139 (2)	0.1231 (15)	0.053 (6)	0.25
F12	0.2155 (15)	0.066 (3)	0.075 (3)	0.069 (7)	0.25
F14	0.261 (2)	0.078 (2)	0.056 (3)	0.14 (2)	0.25
H41	0.003 (2)	0.2500	0.542 (2)	0.016 (8)*	
H61	-0.0693 (17)	-0.020 (3)	0.588 (2)	0.027 (7)*	
H63	0.0197 (19)	-0.076 (3)	0.639 (2)	0.036 (8)*	
H82	-0.024 (2)	-0.018 (4)	0.863 (2)	0.048 (9)*	
H62	-0.0660 (18)	-0.074 (3)	0.697 (2)	0.036 (8)*	
H51	0.148 (2)	0.163 (3)	0.566 (2)	0.041 (8)*	
H83	0.051 (3)	0.063 (4)	0.910 (3)	0.072 (12)*	
H81	-0.040 (2)	0.112 (4)	0.925 (3)	0.062 (11)*	
H52	0.156 (3)	0.2500	0.674 (3)	0.032 (10)*	

H72	-0.186 (2)	0.165 (4)	0.793 (3)	0.072 (12)*	
H73	-0.205 (4)	0.2500	0.705 (5)	0.073 (17)*	

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
As1	0.02752 (18)	0.02618 (17)	0.03034 (17)	0.000	0.00085 (13)	0.000
F6	0.0375 (13)	0.086 (2)	0.0378 (13)	0.000	-0.0067 (10)	0.000
As2	0.02290 (17)	0.0484 (2)	0.03073 (18)	0.000	-0.00052 (13)	0.000
F3	0.0256 (10)	0.0468 (13)	0.0528 (14)	0.000	0.0022 (9)	0.000
F2	0.0232 (12)	0.160 (4)	0.0578 (17)	0.000	0.0023 (11)	0.000
F5	0.0486 (16)	0.112 (3)	0.0335 (13)	0.000	-0.0060 (11)	0.000
F4	0.0765 (16)	0.0452 (11)	0.117 (2)	-0.0261 (10)	-0.0277 (13)	0.0175 (12)
F1	0.0521 (17)	0.172 (4)	0.0321 (13)	0.000	-0.0065 (12)	0.000
C5	0.0164 (13)	0.0422 (19)	0.0264 (15)	0.000	0.0045 (11)	0.000
C4	0.0189 (12)	0.0228 (13)	0.0149 (11)	0.000	0.0002 (9)	0.000
C1	0.0179 (12)	0.0221 (13)	0.0186 (12)	0.000	-0.0016 (10)	0.000
C3	0.0183 (9)	0.0194 (9)	0.0176 (8)	0.0007 (7)	-0.0009 (7)	-0.0010 (7)
C2	0.0155 (8)	0.0241 (10)	0.0161 (8)	0.0021 (7)	0.0000 (7)	0.0011 (7)
C8	0.0330 (12)	0.0258 (11)	0.0205 (9)	0.0003 (9)	-0.0001 (9)	0.0053 (8)
C7	0.0168 (14)	0.0419 (19)	0.0283 (16)	0.000	0.0028 (12)	0.000
C6	0.0427 (14)	0.0217 (10)	0.0272 (11)	-0.0028 (10)	-0.0016 (10)	-0.0044 (9)
F7	0.023 (4)	0.20 (8)	0.043 (5)	0.008 (12)	0.010 (3)	0.010 (19)
F9	0.089 (11)	0.034 (10)	0.043 (10)	-0.054 (9)	0.024 (8)	-0.017 (6)
F8	0.09 (2)	0.10 (3)	0.054 (19)	0.051 (19)	0.005 (13)	-0.034 (17)
F10	0.059 (7)	0.13 (2)	0.061 (5)	0.072 (13)	0.017 (5)	-0.006 (11)
F11	0.050 (11)	0.057 (10)	0.037 (10)	0.048 (10)	0.001 (11)	-0.021 (9)
F13	0.072 (12)	0.048 (12)	0.038 (7)	-0.039 (10)	-0.006 (8)	-0.014 (9)
F12	0.101 (18)	0.026 (6)	0.080 (12)	-0.004 (9)	-0.003 (12)	0.012 (7)
F14	0.21 (5)	0.042 (17)	0.16 (5)	0.06 (3)	-0.08 (4)	-0.038 (18)

Geometric parameters (Å, °) for (shelx)

As1—F14	1.59 (2)	C3—C2	1.477 (3)
As1—F14 ⁱ	1.59 (2)	C3—C6	1.502 (3)
As1—F13 ⁱ	1.61 (2)	C2—C2 ⁱ	1.412 (4)
As1—F13	1.61 (2)	C2—C8	1.487 (3)
As1—F7 ⁱ	1.63 (2)	F7—F11	0.76 (5)
As1—F7	1.63 (2)	F7—F8	0.82 (7)
As1—F8	1.61 (4)	F7—F7 ⁱ	0.90 (4)
As1—F8 ⁱ	1.61 (4)	F7—F11 ⁱ	1.65 (5)

As1—F6	1.686 (3)	F7—F14	1.68 (3)
As1—F9	1.690 (17)	F7—F8 ⁱ	1.66 (8)
As1—F9 ⁱ	1.690 (17)	F9—F12	0.66 (4)
As1—F10 ⁱ	1.709 (11)	F9—F10 ⁱ	1.25 (3)
As2—F1	1.669 (3)	F9—F14	1.31 (4)
As2—F2	1.683 (3)	F8—F14	0.93 (7)
As2—F4 ⁱ	1.685 (3)	F8—F12	1.65 (7)
As2—F4	1.685 (3)	F8—F7 ⁱ	1.66 (8)
As2—F3	1.694 (2)	F10—F10 ⁱ	0.62 (4)
As2—F5	1.911 (3)	F10—F13 ⁱ	0.86 (2)
C5—C4	1.520 (4)	F10—F9 ⁱ	1.25 (3)
C4—C3	1.536 (3)	F10—F13	1.41 (3)
C4—C3 ⁱ	1.536 (3)	F11—F14	1.14 (6)
C1—C7	1.484 (4)	F11—F7 ⁱ	1.65 (5)
C1—C3 ⁱ	1.572 (3)	F13—F10 ⁱ	0.86 (2)
C1—C3	1.572 (3)	F13—F12	1.06 (4)
C1—C2	1.722 (3)	F13—F14	1.62 (4)
C1—C2 ⁱ	1.722 (3)	F12—F14	0.75 (4)
F14—As1—F14 ⁱ	157 (2)	C2 ⁱ —C2—C3	104.13 (11)
F14—As1—F13 ⁱ	137.9 (16)	C2 ⁱ —C2—C8	125.65 (13)
F14 ⁱ —As1—F13 ⁱ	60.9 (14)	C3—C2—C8	127.29 (19)
F14—As1—F13	60.9 (14)	C2 ⁱ —C2—C1	65.80 (8)
F14 ⁱ —As1—F13	137.8 (16)	C3—C2—C1	58.26 (13)
F13 ⁱ —As1—F13	77.6 (14)	C8—C2—C1	124.95 (18)
F14—As1—F7 ⁱ	95.1 (16)	F11—F7—F8	20 (4)
F14 ⁱ —As1—F7 ⁱ	62.9 (14)	F11—F7—F7 ⁱ	164 (3)
F13 ⁱ —As1—F7 ⁱ	122.9 (11)	F8—F7—F7 ⁱ	148 (4)
F13—As1—F7 ⁱ	153.0 (12)	F11—F7—F11 ⁱ	156 (4)
F14—As1—F7	62.9 (14)	F8—F7—F11 ⁱ	141 (4)
F14 ⁱ —As1—F7	95.1 (16)	F7 ⁱ —F7—F11 ⁱ	7.4 (14)
F13 ⁱ —As1—F7	153.0 (12)	F11—F7—As1	91 (3)
F13—As1—F7	122.9 (11)	F8—F7—As1	74 (4)
F7 ⁱ —As1—F7	32.3 (14)	F7 ⁱ —F7—As1	73.9 (7)
F14—As1—F8	34 (3)	F11 ⁱ —F7—As1	67.0 (17)
F14 ⁱ —As1—F8	124 (3)	F11—F7—F14	35 (3)
F13 ⁱ —As1—F8	163.2 (15)	F8—F7—F14	17 (3)
F13—As1—F8	94 (3)	F7 ⁱ —F7—F14	131.0 (12)
F7 ⁱ —As1—F8	61 (3)	F11 ⁱ —F7—F14	124 (2)
F7—As1—F8	29 (3)	As1—F7—F14	57.3 (11)
F14—As1—F8 ⁱ	124 (3)	F11—F7—F8 ⁱ	150 (3)

F14 ⁱ —As1—F8 ⁱ	34 (3)	F8—F7—F8 ⁱ	132 (5)
F13 ⁱ —As1—F8 ⁱ	94 (3)	F7 ⁱ —F7—F8 ⁱ	15.4 (19)
F13—As1—F8 ⁱ	163.2 (15)	F11 ⁱ —F7—F8 ⁱ	10 (2)
F7 ⁱ —As1—F8 ⁱ	29 (3)	As1—F7—F8 ⁱ	58.8 (18)
F7—As1—F8 ⁱ	61 (3)	F14—F7—F8 ⁱ	116 (3)
F8—As1—F8 ⁱ	90 (5)	F12—F9—F10 ⁱ	148 (3)
F14—As1—F6	94.7 (11)	F12—F9—F14	23 (3)
F14 ⁱ —As1—F6	94.7 (11)	F10 ⁱ —F9—F14	131.6 (18)
F13 ⁱ —As1—F6	99.0 (7)	F12—F9—As1	81 (3)
F13—As1—F6	99.0 (7)	F10 ⁱ —F9—As1	69.3 (10)
F7 ⁱ —As1—F6	95.0 (10)	F14—F9—As1	62.3 (12)
F7—As1—F6	95.0 (10)	F14—F8—F7	148 (5)
F8—As1—F6	96.6 (16)	F14—F8—F12	8 (2)
F8 ⁱ —As1—F6	96.6 (16)	F7—F8—F12	140 (5)
F14—As1—F9	47.0 (14)	F14—F8—As1	72 (2)
F14 ⁱ —As1—F9	152.7 (17)	F7—F8—As1	76 (4)
F13 ⁱ —As1—F9	92.2 (9)	F12—F8—As1	64 (2)
F13—As1—F9	14.9 (10)	F14—F8—F7 ⁱ	131 (4)
F7 ⁱ —As1—F9	141.7 (12)	F7—F8—F7 ⁱ	17 (2)
F7—As1—F9	109.8 (11)	F12—F8—F7 ⁱ	123 (3)
F8—As1—F9	81 (3)	As1—F8—F7 ⁱ	60 (2)
F8 ⁱ —As1—F9	167 (3)	F10 ⁱ —F10—F13 ⁱ	144.1 (15)
F6—As1—F9	93.9 (8)	F10 ⁱ —F10—F9 ⁱ	146.9 (12)
F14—As1—F9 ⁱ	152.7 (17)	F13 ⁱ —F10—F9 ⁱ	11 (2)
F14 ⁱ —As1—F9 ⁱ	47.0 (14)	F10 ⁱ —F10—F13	20.9 (10)
F13 ⁱ —As1—F9 ⁱ	14.9 (10)	F13 ⁱ —F10—F13	123 (2)
F13—As1—F9 ⁱ	92.2 (9)	F9 ⁱ —F10—F13	126.7 (11)
F7 ⁱ —As1—F9 ⁱ	109.8 (11)	F10 ⁱ —F10—As1	79.5 (6)
F7—As1—F9 ⁱ	141.7 (12)	F13 ⁱ —F10—As1	68.4 (15)
F8—As1—F9 ⁱ	167 (3)	F9 ⁱ —F10—As1	67.7 (11)
F8 ⁱ —As1—F9 ⁱ	81 (3)	F13—F10—As1	61.1 (10)
F6—As1—F9 ⁱ	93.9 (8)	F7—F11—F14	122 (4)
F9—As1—F9 ⁱ	106.6 (16)	F7—F11—F7 ⁱ	8.8 (15)
F14—As1—F10 ⁱ	90.1 (13)	F14—F11—F7 ⁱ	115 (2)
F14 ⁱ —As1—F10 ⁱ	110.9 (16)	F7—F11—As1	64 (2)
F13 ⁱ —As1—F10 ⁱ	50.2 (11)	F14—F11—As1	60.1 (17)
F13—As1—F10 ⁱ	29.8 (9)	F7 ⁱ —F11—As1	55.8 (11)
F7 ⁱ —As1—F10 ⁱ	171.6 (11)	F10 ⁱ —F13—F12	147 (3)
F7—As1—F10 ⁱ	152.7 (9)	F10 ⁱ —F13—F10	15.0 (10)
F8—As1—F10 ⁱ	123 (2)	F12—F13—F10	142 (2)
F8 ⁱ —As1—F10 ⁱ	144 (2)	F10 ⁱ —F13—As1	81.8 (16)

F6—As1—F10 ⁱ	91.1 (6)	F12—F13—As1	77.4 (18)
F9—As1—F10 ⁱ	43.0 (9)	F10—F13—As1	68.7 (11)
F9 ⁱ —As1—F10 ⁱ	63.9 (12)	F10 ⁱ —F13—F14	139 (3)
F1—As2—F2	95.48 (15)	F12—F13—F14	22 (2)
F1—As2—F4 ⁱ	95.08 (9)	F10—F13—F14	127.4 (19)
F2—As2—F4 ⁱ	90.43 (8)	As1—F13—F14	59.0 (12)
F1—As2—F4	95.08 (9)	F9—F12—F14	137 (7)
F2—As2—F4	90.43 (8)	F9—F12—F13	12 (2)
F4 ⁱ —As2—F4	169.67 (18)	F14—F12—F13	126 (6)
F1—As2—F3	92.69 (14)	F9—F12—F8	130 (4)
F2—As2—F3	171.83 (13)	F14—F12—F8	10 (3)
F4 ⁱ —As2—F3	88.84 (8)	F13—F12—F8	119 (3)
F4—As2—F3	88.84 (8)	F9—F12—As1	76 (3)
F1—As2—F5	176.45 (13)	F14—F12—As1	67 (3)
F2—As2—F5	88.08 (13)	F13—F12—As1	66 (2)
F4 ⁱ —As2—F5	84.87 (9)	F8—F12—As1	57 (2)
F4—As2—F5	84.87 (9)	F12—F14—F8	161 (5)
F3—As2—F5	83.76 (12)	F12—F14—F11	162 (4)
As1—F5—As2	150.39 (16)	F8—F14—F11	11 (5)
C5—C4—C3	118.50 (17)	F12—F14—F9	20 (4)
C5—C4—C3 ⁱ	118.50 (17)	F8—F14—F9	145 (4)
C3—C4—C3 ⁱ	88.0 (2)	F11—F14—F9	152 (2)
C7—C1—C3 ⁱ	136.70 (11)	F12—F14—As1	87 (3)
C7—C1—C3	136.70 (11)	F8—F14—As1	75 (3)
C3 ⁱ —C1—C3	85.5 (2)	F11—F14—As1	81 (2)
C7—C1—C2	122.9 (2)	F9—F14—As1	70.7 (13)
C3 ⁱ —C1—C2	87.45 (17)	F12—F14—F13	32 (4)
C3—C1—C2	53.06 (12)	F8—F14—F13	133 (4)
C7—C1—C2 ⁱ	122.9 (2)	F11—F14—F13	141 (2)
C3 ⁱ —C1—C2 ⁱ	53.06 (12)	F9—F14—F13	12.2 (10)
C3—C1—C2 ⁱ	87.44 (17)	As1—F14—F13	60.1 (11)
C2—C1—C2 ⁱ	48.41 (16)	F12—F14—F7	146 (4)
C2—C3—C6	122.44 (18)	F8—F14—F7	15 (3)
C2—C3—C4	107.14 (17)	F11—F14—F7	22.6 (19)
C6—C3—C4	125.55 (18)	F9—F14—F7	130.2 (18)
C2—C3—C1	68.68 (15)	As1—F14—F7	59.7 (12)
C6—C3—C1	126.10 (19)	F13—F14—F7	119.0 (17)
C4—C3—C1	90.31 (16)		

Symmetry code: (i) $x, -y+1/2, z$.

C₁₂H₁₉⁺Sb₂F₁₁⁻

C ₁₂ H ₁₉ ⁺ Sb ₂ F ₁₁ ⁻	$D_x = 2.177 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 615.77$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Orthorhombic, $Pnma$	Cell parameters from 999 reflections
$a = 15.630 (6) \text{ \AA}$	$\theta = 2.3\text{--}17.5^\circ$
$b = 9.189 (5) \text{ \AA}$	$\mu = 2.97 \text{ mm}^{-1}$
$c = 13.082 (7) \text{ \AA}$	$T = 293 \text{ K}$
$V = 1878.9 (15) \text{ \AA}^3$	Needle, colorless
$Z = 4$	$0.25 \times 0.03 \times 0.02 \text{ mm}$
$F(000) = 1168$	

Data collection

Bruker P4 diffractometer	2285 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: fine-focus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.050$
ω scans	$\theta_{\text{max}} = 30.7^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.0^\circ$
Absorption correction: multi-scan SADABS2014/5 - Bruker AXS	$h = -21 \rightarrow 22$
$T_{\text{min}} = 0.615$, $T_{\text{max}} = 1.000$	$k = -13 \rightarrow 11$
29920 measured reflections	$l = -18 \rightarrow 18$
3065 independent reflections	

Refinement

Refinement on F^2	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.043$	All H-atom parameters refined
$wR(F^2) = 0.116$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0584P)^2 + 5.4491P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.06$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.043$
3065 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 2.47 \text{ e \AA}^{-3}$
179 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -1.10 \text{ e \AA}^{-3}$

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic

displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Sb1	0.18986 (3)	0.2500	0.83824 (3)	0.03374 (14)	
Sb2	0.26002 (3)	0.2500	0.55174 (3)	0.02883 (12)	
F1	0.0737 (3)	0.2500	0.8181 (3)	0.0450 (10)	
F5	0.3183 (3)	0.2500	0.4286 (3)	0.0464 (11)	
F4	0.1952 (3)	0.2500	0.6849 (3)	0.0550 (13)	
C1	0.9676 (3)	0.2500	0.3825 (4)	0.0220 (10)	
C3	1.0764 (3)	0.2500	0.2765 (4)	0.0230 (10)	
F2	0.3065 (3)	0.2500	0.8405 (4)	0.0674 (17)	
C4	0.8703 (4)	0.2500	0.3906 (5)	0.0336 (14)	
C2	1.0105 (2)	0.1352 (4)	0.3161 (3)	0.0235 (7)	
C8	0.9936 (2)	0.1736 (4)	0.2087 (3)	0.0224 (7)	
F3	0.1776 (4)	0.2500	0.9774 (4)	0.093 (2)	
C9	1.0042 (3)	0.0799 (5)	0.1175 (3)	0.0290 (8)	
C5	1.0306 (4)	-0.0179 (5)	0.3487 (4)	0.0356 (10)	
C6	1.1663 (4)	0.2500	0.2402 (5)	0.0326 (14)	
F71	0.1734 (6)	0.1364 (18)	0.5052 (8)	0.117 (6)	0.5
F72	0.1951 (14)	0.0977 (15)	0.5203 (13)	0.166 (11)	0.5
F81	0.3362 (13)	0.142 (3)	0.6143 (12)	0.191 (13)	0.5
F82	0.3103 (13)	0.0868 (19)	0.5987 (15)	0.136 (9)	0.5
F10	0.1893 (3)	0.0502 (4)	0.8257 (4)	0.0773 (13)	
H1	0.989 (5)	0.2500	0.445 (6)	0.045 (5)*	
H9A	1.056 (4)	0.104 (6)	0.084 (4)	0.045 (5)*	
H9B	0.947 (4)	0.075 (6)	0.087 (4)	0.045 (5)*	
H9C	1.013 (4)	-0.009 (7)	0.140 (4)	0.045 (5)*	
H5A	1.069 (4)	-0.012 (6)	0.410 (5)	0.045 (5)*	
H5B	1.065 (4)	-0.055 (7)	0.303 (4)	0.045 (5)*	
H5C	0.985 (4)	-0.063 (7)	0.364 (4)	0.045 (5)*	
H4A	0.852 (4)	0.152 (6)	0.424 (4)	0.045 (5)*	
H4B	0.847 (5)	0.2500	0.320 (6)	0.045 (5)*	
H61	1.192 (5)	0.2500	0.285 (7)	0.045 (5)*	
H62	1.179 (3)	0.169 (6)	0.210 (5)	0.045 (5)*	

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sb1	0.0252 (2)	0.0467 (3)	0.0293 (2)	0.000	0.00136 (15)	0.000
Sb2	0.0288 (2)	0.0280 (2)	0.0298 (2)	0.000	-0.00227 (15)	0.000
F1	0.029 (2)	0.047 (3)	0.059 (3)	0.000	-0.0046 (18)	0.000

F5	0.036 (2)	0.062 (3)	0.041 (2)	0.000	0.0103 (17)	0.000
F4	0.049 (3)	0.084 (4)	0.032 (2)	0.000	0.0031 (18)	0.000
C1	0.024 (2)	0.027 (3)	0.015 (2)	0.000	0.0022 (18)	0.000
C3	0.022 (2)	0.026 (3)	0.021 (2)	0.000	-0.0044 (19)	0.000
F2	0.023 (2)	0.123 (5)	0.056 (3)	0.000	0.0015 (18)	0.000
C4	0.020 (3)	0.047 (4)	0.034 (3)	0.000	0.008 (2)	0.000
C2	0.0235 (17)	0.026 (2)	0.0208 (16)	-0.0027 (15)	0.0005 (13)	0.0019 (14)
C8	0.0182 (16)	0.028 (2)	0.0207 (16)	-0.0004 (14)	-0.0004 (12)	-0.0019 (14)
F3	0.060 (3)	0.192 (8)	0.027 (2)	0.000	0.002 (2)	0.000
C9	0.032 (2)	0.030 (2)	0.0257 (18)	-0.0024 (18)	-0.0001 (16)	-0.0049 (17)
C5	0.044 (3)	0.026 (2)	0.037 (2)	0.004 (2)	-0.004 (2)	0.0071 (19)
C6	0.017 (2)	0.048 (4)	0.033 (3)	0.000	0.005 (2)	0.000
F71	0.044 (4)	0.265 (18)	0.043 (4)	-0.086 (7)	-0.005 (4)	-0.035 (7)
F72	0.29 (2)	0.067 (7)	0.141 (13)	-0.127 (11)	0.126 (14)	-0.075 (8)
F81	0.172 (14)	0.35 (3)	0.051 (6)	0.229 (18)	0.007 (8)	0.036 (11)
F82	0.165 (16)	0.100 (9)	0.142 (15)	0.098 (9)	0.095 (13)	0.102 (10)
F10	0.074 (3)	0.035 (2)	0.123 (4)	0.0148 (17)	0.023 (2)	0.023 (2)

Geometric parameters (Å, °) for (shelx)

Sb1—F2	1.823 (4)	Sb2—F4	2.015 (4)
Sb1—F3	1.830 (5)	C1—C2	1.523 (5)
Sb1—F1	1.835 (4)	C1—C2 ⁱ	1.523 (5)
Sb1—F10 ⁱ	1.843 (4)	C1—C4	1.524 (8)
Sb1—F10	1.843 (4)	C3—C6	1.483 (8)
Sb1—F4	2.007 (4)	C3—C2 ⁱ	1.562 (6)
Sb2—F81 ⁱ	1.752 (12)	C3—C2	1.562 (6)
Sb2—F81	1.752 (12)	C3—C8	1.718 (6)
Sb2—F72 ⁱ	1.777 (11)	C3—C8 ⁱ	1.718 (6)
Sb2—F72	1.777 (11)	C2—C8	1.472 (5)
Sb2—F82	1.801 (12)	C2—C5	1.504 (6)
Sb2—F82 ⁱ	1.801 (12)	C8—C8 ⁱ	1.405 (8)
Sb2—F71	1.816 (8)	C8—C9	1.480 (6)
Sb2—F71 ⁱ	1.816 (8)	F71—F72	0.53 (3)
Sb2—F5	1.850 (4)	F81—F82	0.68 (4)
F2—Sb1—F3	95.1 (2)	F72 ⁱ —Sb2—F5	94.6 (5)
F2—Sb1—F1	172.7 (2)	F72—Sb2—F5	94.6 (5)
F3—Sb1—F1	92.2 (2)	F82—Sb2—F5	94.7 (6)
F2—Sb1—F10 ⁱ	90.37 (13)	F82 ⁱ —Sb2—F5	94.7 (6)
F3—Sb1—F10 ⁱ	95.05 (14)	F71—Sb2—F5	94.3 (4)

F1—Sb1—F10 ⁱ	88.98 (13)	F71 ⁱ —Sb2—F5	94.3 (4)
F2—Sb1—F10	90.36 (13)	F81 ⁱ —Sb2—F4	86.5 (6)
F3—Sb1—F10	95.05 (14)	F81—Sb2—F4	86.5 (6)
F1—Sb1—F10	88.99 (13)	F72 ⁱ —Sb2—F4	85.0 (5)
F10 ⁱ —Sb1—F10	169.8 (3)	F72—Sb2—F4	85.0 (5)
F2—Sb1—F4	88.5 (2)	F82—Sb2—F4	85.7 (6)
F3—Sb1—F4	176.4 (2)	F82 ⁱ —Sb2—F4	85.7 (6)
F1—Sb1—F4	84.1 (2)	F71—Sb2—F4	85.1 (4)
F10 ⁱ —Sb1—F4	84.90 (14)	F71 ⁱ —Sb2—F4	85.1 (4)
F10—Sb1—F4	84.91 (14)	F5—Sb2—F4	179.30 (18)
F81 ⁱ —Sb2—F81	69.0 (19)	Sb1—F4—Sb2	152.2 (3)
F81 ⁱ —Sb2—F72 ⁱ	92.9 (12)	C2—C1—C2 ⁱ	87.8 (4)
F81—Sb2—F72 ⁱ	160.4 (12)	C2—C1—C4	118.6 (3)
F81 ⁱ —Sb2—F72	160.4 (12)	C2 ⁱ —C1—C4	118.6 (3)
F81—Sb2—F72	92.9 (12)	C6—C3—C2 ⁱ	136.9 (2)
F72 ⁱ —Sb2—F72	103.9 (16)	C6—C3—C2	136.9 (2)
F81 ⁱ —Sb2—F82	90.9 (11)	C2 ⁱ —C3—C2	85.0 (4)
F81—Sb2—F82	22.0 (14)	C6—C3—C8	123.2 (4)
F72 ⁱ —Sb2—F82	169.7 (8)	C2 ⁱ —C3—C8	87.2 (3)
F72—Sb2—F82	70.9 (11)	C2—C3—C8	53.1 (2)
F81 ⁱ —Sb2—F82 ⁱ	22.0 (14)	C6—C3—C8 ⁱ	123.2 (4)
F81—Sb2—F82 ⁱ	90.9 (11)	C2 ⁱ —C3—C8 ⁱ	53.1 (2)
F72 ⁱ —Sb2—F82 ⁱ	70.9 (11)	C2—C3—C8 ⁱ	87.2 (3)
F72—Sb2—F82 ⁱ	169.7 (8)	C8—C3—C8 ⁱ	48.3 (3)
F82—Sb2—F82 ⁱ	112.8 (17)	C8—C2—C5	122.2 (4)
F81 ⁱ —Sb2—F71	171.5 (7)	C8—C2—C1	107.4 (3)
F81—Sb2—F71	109.7 (11)	C5—C2—C1	125.3 (4)
F72 ⁱ —Sb2—F71	87.1 (9)	C8—C2—C3	68.9 (3)
F72—Sb2—F71	16.9 (10)	C5—C2—C3	126.0 (4)
F82—Sb2—F71	87.8 (10)	C1—C2—C3	90.6 (3)
F82 ⁱ —Sb2—F71	156.7 (9)	C8 ⁱ —C8—C2	103.9 (2)
F81 ⁱ —Sb2—F71 ⁱ	109.7 (11)	C8 ⁱ —C8—C9	125.6 (2)
F81—Sb2—F71 ⁱ	171.5 (7)	C2—C8—C9	127.5 (4)
F72 ⁱ —Sb2—F71 ⁱ	16.9 (10)	C8 ⁱ —C8—C3	65.87 (15)
F72—Sb2—F71 ⁱ	87.1 (9)	C2—C8—C3	58.0 (2)
F82—Sb2—F71 ⁱ	156.7 (9)	C9—C8—C3	124.7 (3)
F82 ⁱ —Sb2—F71 ⁱ	87.8 (9)	F72—F71—Sb2	77.4 (18)
F71—Sb2—F71 ⁱ	70.2 (11)	F71—F72—Sb2	85.7 (19)
F81 ⁱ —Sb2—F5	94.1 (6)	F82—F81—Sb2	83 (2)
F81—Sb2—F5	94.1 (6)	F81—F82—Sb2	75.0 (18)

Symmetry code: (i) $x, -y+1/2, z$.

[C₆(CH₃)₆SO]²⁺ (AsF₆)⁻₂

C ₁₂ H ₁₇ As ₂ F ₁₂ OS	Z = 2
$M_r = 587.15$	$F(000) = 574$
Triclinic, $P\bar{1}$	$D_x = 2.095 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 8.062 (1) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 8.8657 (11) \text{ \AA}$	Cell parameters from 9908 reflections
$c = 13.5073 (15) \text{ \AA}$	$\theta = 2.4\text{--}26.4^\circ$
$\alpha = 90.004 (10)^\circ$	$\mu = 3.82 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 90.008 (11)^\circ$	$T = 100 \text{ K}$
$\gamma = 105.393 (4)^\circ$	Needle, orange
$V = 930.81 (19) \text{ \AA}^3$	$0.45 \times 0.2 \times 0.15 \text{ mm}$

Data collection

Bruker APEX-II CCD diffractometer	3808 independent reflections
Radiation source: sealed tube	3650 reflections with $I > 2\sigma(I)$
phi and ω scans	$\theta_{\max} = 26.5^\circ$, $\theta_{\min} = 2.4^\circ$
Absorption correction: multi-scan	$h = -10 \rightarrow 10$
$T_{\min} = 0.602$, $T_{\max} = 1.000$	$k = -11 \rightarrow 11$
3808 measured reflections	$l = -16 \rightarrow 16$

Refinement

Refinement on F^2	Hydrogen site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Only H-atom coordinates refined
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.025$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0183P)^2 + 1.1294P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.056$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.002$
$S = 1.05$	$\Delta_{\max} = 0.42 \text{ e \AA}^{-3}$
3808 reflections	$\Delta_{\min} = -0.66 \text{ e \AA}^{-3}$
309 parameters	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c^* = kFc[1 + 0.001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$)
0 restraints	Extinction coefficient: 0.0092 (8)

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the

estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Refinement. Refined as a 2-component twin.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	-0.8739 (4)	-0.7540 (4)	-0.3252 (3)	0.0152 (7)
C2	-0.7701 (5)	-0.5959 (4)	-0.3390 (3)	0.0145 (8)
C3	-0.7207 (3)	-0.4971 (3)	-0.2555 (3)	0.0120 (5)
C4	-0.7554 (4)	-0.5576 (4)	-0.1601 (3)	0.0113 (7)
C5	-0.8537 (4)	-0.7139 (4)	-0.1448 (3)	0.0135 (7)
C6	-0.9279 (4)	-0.8083 (3)	-0.2270 (3)	0.0158 (8)
C7	-0.9424 (5)	-0.8564 (5)	-0.4117 (4)	0.0268 (9)
C8	-0.7190 (6)	-0.5374 (5)	-0.4395 (3)	0.0223 (8)
C9	-0.6321 (5)	-0.3285 (4)	-0.2726 (3)	0.0213 (8)
C10	-0.6947 (5)	-0.4540 (5)	-0.0734 (3)	0.0223 (8)
C11	-0.8918 (5)	-0.7774 (5)	-0.0410 (3)	0.0238 (8)
C12	-1.0546 (5)	-0.9653 (4)	-0.2134 (4)	0.0292 (10)
As1	-0.5000	0.0000	0.0000	0.01246 (12)
F1	-0.4228 (3)	-0.0740 (3)	-0.10005 (17)	0.0230 (5)
F2	-0.4984 (3)	-0.1677 (3)	0.06690 (17)	0.0217 (5)
F3	-0.7080 (3)	-0.0846 (3)	-0.04012 (17)	0.0224 (5)
As2	-0.5000	0.0000	-0.5000	0.01282 (12)
F4	-0.3067 (3)	0.1172 (3)	-0.53973 (17)	0.0203 (5)
F5	-0.4491 (3)	-0.1610 (3)	-0.54866 (19)	0.0236 (5)
F6	-0.4034 (3)	-0.0290 (3)	-0.39008 (17)	0.0231 (5)
As3	-0.19446 (4)	-0.46661 (4)	-0.25827 (3)	0.01710 (10)
F7	-0.0660 (3)	-0.4999 (3)	-0.35046 (16)	0.0268 (5)
F8	-0.3236 (3)	-0.4347 (4)	-0.16619 (19)	0.0530 (8)
F9	-0.2090 (3)	-0.2999 (3)	-0.3185 (2)	0.0342 (6)
F10	-0.1762 (3)	-0.6334 (3)	-0.1996 (2)	0.0549 (9)
F11	-0.0158 (3)	-0.3619 (4)	-0.1950 (2)	0.0508 (8)
F12	-0.3728 (3)	-0.5682 (3)	-0.3228 (2)	0.0321 (6)
S4	-0.66991 (8)	-0.81894 (7)	-0.24541 (8)	0.01310 (15)
O1	-0.6766 (3)	-0.9802 (2)	-0.2559 (2)	0.0247 (5)
H71	-1.051 (6)	-0.832 (5)	-0.433 (4)	0.037*
H72	-0.956 (6)	-0.962 (6)	-0.394 (3)	0.037*
H73	-0.868 (7)	-0.833 (6)	-0.469 (4)	0.037*
H81	-0.641 (7)	-0.439 (6)	-0.439 (4)	0.037*

H82	-0.795 (7)	-0.521 (6)	-0.473 (4)	0.037*
H83	-0.681 (6)	-0.612 (6)	-0.475 (4)	0.037*
H91	-0.523 (6)	-0.316 (5)	-0.312 (4)	0.037*
H92	-0.630 (6)	-0.282 (6)	-0.218 (4)	0.037*
H93	-0.689 (6)	-0.285 (5)	-0.318 (4)	0.037*
H101	-0.764 (6)	-0.386 (6)	-0.059 (4)	0.037*
H102	-0.574 (6)	-0.402 (5)	-0.077 (4)	0.037*
H103	-0.693 (7)	-0.496 (6)	-0.021 (4)	0.037*
H112	-0.921 (6)	-0.864 (6)	-0.046 (4)	0.030*
H113	-0.814 (6)	-0.732 (5)	0.006 (4)	0.030*
H121	-1.131 (6)	-0.977 (5)	-0.269 (4)	0.037*
H122	-1.117 (6)	-0.973 (5)	-0.156 (4)	0.037*
H123	-1.006 (6)	-1.044 (6)	-0.212 (3)	0.037*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0088 (15)	0.0146 (17)	0.023 (2)	0.0050 (13)	-0.0069 (14)	-0.0060 (15)
C2	0.0148 (18)	0.0189 (19)	0.0141 (18)	0.0123 (15)	-0.0017 (13)	0.0034 (14)
C3	0.0086 (11)	0.0101 (12)	0.0173 (16)	0.0028 (9)	-0.0004 (18)	0.0014 (16)
C4	0.0073 (15)	0.0076 (16)	0.0205 (19)	0.0046 (12)	0.0006 (13)	-0.0002 (13)
C5	0.0116 (15)	0.0129 (17)	0.0179 (18)	0.0066 (13)	0.0002 (13)	0.0008 (13)
C6	0.0082 (12)	0.0095 (13)	0.029 (2)	0.0013 (10)	0.0021 (13)	-0.0012 (13)
C7	0.0236 (19)	0.028 (2)	0.030 (2)	0.0071 (16)	-0.0115 (17)	-0.0167 (18)
C8	0.033 (2)	0.024 (2)	0.015 (2)	0.0159 (17)	0.0048 (16)	0.0019 (15)
C9	0.0256 (17)	0.0137 (16)	0.022 (2)	0.0013 (13)	-0.0051 (14)	0.0061 (14)
C10	0.025 (2)	0.0185 (19)	0.019 (2)	-0.0019 (16)	-0.0015 (16)	-0.0026 (16)
C11	0.029 (2)	0.0160 (19)	0.024 (2)	0.0026 (16)	0.0053 (17)	0.0071 (16)
C12	0.0225 (18)	0.0115 (16)	0.048 (3)	-0.0058 (14)	0.0068 (17)	-0.0022 (15)
As1	0.0115 (3)	0.0112 (2)	0.0134 (3)	0.00082 (19)	-0.0017 (2)	-0.0006 (2)
F1	0.0250 (11)	0.0234 (12)	0.0207 (12)	0.0065 (9)	0.0054 (9)	-0.0064 (9)
F2	0.0266 (12)	0.0153 (10)	0.0212 (12)	0.0022 (9)	-0.0050 (9)	0.0044 (9)
F3	0.0132 (10)	0.0225 (11)	0.0288 (12)	0.0003 (8)	-0.0052 (9)	-0.0030 (9)
As2	0.0114 (3)	0.0091 (2)	0.0175 (3)	0.00190 (19)	-0.0021 (2)	0.0029 (2)
F4	0.0142 (10)	0.0168 (11)	0.0270 (12)	-0.0007 (8)	0.0012 (9)	0.0055 (9)
F5	0.0249 (12)	0.0143 (10)	0.0332 (14)	0.0083 (9)	0.0014 (10)	-0.0013 (9)
F6	0.0205 (11)	0.0241 (12)	0.0230 (12)	0.0032 (9)	-0.0048 (9)	0.0058 (9)
As3	0.01329 (14)	0.02305 (16)	0.01796 (19)	0.01009 (11)	-0.00128 (17)	-0.00098 (18)
F7	0.0189 (10)	0.0451 (14)	0.0218 (12)	0.0180 (9)	0.0024 (9)	-0.0020 (10)
F8	0.0464 (16)	0.113 (3)	0.0207 (14)	0.0574 (18)	0.0039 (12)	-0.0003 (15)
F9	0.0262 (11)	0.0214 (11)	0.0565 (18)	0.0089 (9)	-0.0009 (11)	0.0072 (11)

F10	0.0451 (15)	0.0611 (18)	0.071 (2)	0.0367 (14)	0.0233 (14)	0.0463 (15)
F11	0.0312 (14)	0.072 (2)	0.0566 (19)	0.0273 (13)	-0.0274 (13)	-0.0375 (16)
F12	0.0127 (10)	0.0294 (12)	0.0523 (16)	0.0021 (9)	-0.0050 (10)	-0.0116 (11)
S4	0.0148 (3)	0.0130 (3)	0.0132 (4)	0.0066 (2)	-0.0003 (4)	0.0007 (4)
O1	0.0379 (12)	0.0194 (10)	0.0218 (12)	0.0161 (9)	-0.0023 (15)	-0.0038 (14)

Geometric parameters (Å, °) for (shelx)

C1—C6	1.438 (5)	C10—H103	0.80 (5)
C1—C2	1.441 (5)	C11—H112	0.74 (5)
C1—C7	1.492 (5)	C11—H113	0.91 (5)
C1—S4	2.167 (3)	C12—H121	0.96 (5)
C2—C3	1.419 (5)	C12—H122	0.92 (5)
C2—C8	1.472 (5)	C12—H123	0.89 (5)
C3—C4	1.396 (6)	As1—F1 ⁱ	1.691 (2)
C3—C9	1.494 (4)	As1—F1	1.691 (2)
C4—C5	1.416 (5)	As1—F3	1.732 (2)
C4—C10	1.489 (5)	As1—F3 ⁱ	1.732 (2)
C5—C6	1.423 (5)	As1—F2	1.743 (2)
C5—C11	1.512 (5)	As1—F2 ⁱ	1.743 (2)
C6—C12	1.503 (4)	As2—F4	1.714 (2)
C6—S4	2.121 (3)	As2—F4 ⁱⁱ	1.714 (2)
C7—H71	0.99 (5)	As2—F5 ⁱⁱ	1.717 (2)
C7—H72	0.94 (5)	As2—F5	1.717 (2)
C7—H73	0.97 (5)	As2—F6	1.727 (2)
C8—H81	0.93 (5)	As2—F6 ⁱⁱ	1.727 (2)
C8—H82	0.81 (5)	As3—F8	1.694 (3)
C8—H83	0.93 (5)	As3—F7	1.695 (2)
C9—H91	1.01 (5)	As3—F12	1.718 (2)
C9—H92	0.84 (5)	As3—F9	1.718 (2)
C9—H93	0.91 (5)	As3—F10	1.718 (2)
C10—H101	0.94 (5)	As3—F11	1.719 (2)
C10—H102	0.96 (5)	S4—O1	1.424 (2)
C6—C1—C2	119.4 (3)	H121—C12—H122	109 (4)
C6—C1—C7	119.2 (3)	C6—C12—H123	114 (3)
C2—C1—C7	121.0 (4)	H121—C12—H123	110 (4)
C6—C1—S4	68.69 (19)	H122—C12—H123	105 (4)
C2—C1—S4	92.1 (2)	F1 ⁱ —As1—F1	180.0
C7—C1—S4	114.3 (2)	F1 ⁱ —As1—F3	90.24 (11)
C3—C2—C1	119.5 (3)	F1—As1—F3	89.75 (11)

C3—C2—C8	120.6 (4)	F1 ⁱ —As1—F3 ⁱ	89.76 (11)
C1—C2—C8	119.9 (4)	F1—As1—F3 ⁱ	90.25 (11)
C4—C3—C2	120.1 (3)	F3—As1—F3 ⁱ	180.0
C4—C3—C9	121.4 (4)	F1 ⁱ —As1—F2	90.19 (11)
C2—C3—C9	118.5 (4)	F1—As1—F2	89.81 (11)
C3—C4—C5	120.9 (3)	F3—As1—F2	91.03 (11)
C3—C4—C10	119.3 (3)	F3 ⁱ —As1—F2	88.96 (11)
C5—C4—C10	119.7 (3)	F1 ⁱ —As1—F2 ⁱ	89.81 (11)
C4—C5—C6	120.1 (3)	F1—As1—F2 ⁱ	90.19 (11)
C4—C5—C11	120.3 (3)	F3—As1—F2 ⁱ	88.96 (11)
C6—C5—C11	119.5 (3)	F3 ⁱ —As1—F2 ⁱ	91.04 (11)
C5—C6—C1	118.6 (3)	F2—As1—F2 ⁱ	180.0
C5—C6—C12	121.7 (3)	F4—As2—F4 ⁱⁱ	180.00 (15)
C1—C6—C12	119.6 (3)	F4—As2—F5 ⁱⁱ	89.74 (11)
C5—C6—S4	81.58 (19)	F4 ⁱⁱ —As2—F5 ⁱⁱ	90.26 (11)
C1—C6—S4	72.14 (19)	F4—As2—F5	90.26 (11)
C12—C6—S4	114.0 (2)	F4 ⁱⁱ —As2—F5	89.74 (11)
C1—C7—H71	108 (3)	F5 ⁱⁱ —As2—F5	180.0
C1—C7—H72	109 (3)	F4—As2—F6	89.21 (11)
H71—C7—H72	114 (4)	F4 ⁱⁱ —As2—F6	90.79 (11)
C1—C7—H73	113 (3)	F5 ⁱⁱ —As2—F6	90.65 (11)
H71—C7—H73	105 (4)	F5—As2—F6	89.35 (11)
H72—C7—H73	109 (4)	F4—As2—F6 ⁱⁱ	90.79 (11)
C2—C8—H81	112 (3)	F4 ⁱⁱ —As2—F6 ⁱⁱ	89.22 (11)
C2—C8—H82	115 (4)	F5 ⁱⁱ —As2—F6 ⁱⁱ	89.35 (11)
H81—C8—H82	102 (4)	F5—As2—F6 ⁱⁱ	90.65 (11)
C2—C8—H83	110 (3)	F6—As2—F6 ⁱⁱ	180.00 (13)
H81—C8—H83	114 (4)	F8—As3—F7	179.58 (15)
H82—C8—H83	104 (4)	F8—As3—F12	89.66 (13)
C3—C9—H91	111 (3)	F7—As3—F12	90.05 (11)
C3—C9—H92	107 (3)	F8—As3—F9	91.06 (14)
H91—C9—H92	121 (4)	F7—As3—F9	89.24 (12)
C3—C9—H93	111 (3)	F12—As3—F9	88.38 (12)
H91—C9—H93	97 (4)	F8—As3—F10	90.10 (14)
H92—C9—H93	109 (4)	F7—As3—F10	89.61 (12)
C4—C10—H101	113 (3)	F12—As3—F10	91.97 (14)
C4—C10—H102	112 (3)	F9—As3—F10	178.79 (12)
H101—C10—H102	114 (4)	F8—As3—F11	90.53 (14)
C4—C10—H103	117 (4)	F7—As3—F11	89.76 (12)
H101—C10—H103	102 (5)	F12—As3—F11	178.92 (14)
H102—C10—H103	98 (5)	F9—As3—F11	90.55 (14)

C5—C11—H112	106 (4)	F10—As3—F11	89.10 (16)
C5—C11—H113	116 (3)	O1—S4—C6	106.25 (13)
H112—C11—H113	121 (5)	O1—S4—C1	112.84 (15)
C6—C12—H121	105 (3)	C6—S4—C1	39.17 (14)
C6—C12—H122	114 (3)		

Symmetry codes: (i) $-x-1, -y, -z$; (ii) $-x-1, -y, -z-1$.

7. Literatur

- [1] A. Stock, C. Massenez, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 3539-3568.
- [2] W. H. Eberhardt, B. Crawford, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 989-1001.
- [3] K. Wade, *J. Chem. Soc. D.* **1971**, 792-793.
- [4] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1971**, *18*, 1-66.
- [5] R. E. Williams, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 210-214.
- [6] H. C. Longuet-Higgins, M. de V. Roberts, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1955**, *230*, 110-119.
- [7] I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, S. Sjöberg, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, *67*, 679-727.
- [8] A. R. Pitochelli, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3228-3229.
- [9] H. C. Miller, N. E. Miller, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1456-1463.
- [10] V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer, R. Uzun, *Dalton Trans.* **2009**, 2687-2694.
- [11] V. V. Volkov, I. S. Posnaya, *Zh. Neorg. Khim.* **1979**, *24*, 2824-2826.
- [12] U. B. Demirci, P. Miele, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 627-637.
- [13] S. S. Muir, X. Yao, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 5983-5997.
- [14] M. P. Pitt, M. Paskevicius, D. H. Brown, D. A. Sheppard, C. E. Buckley, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6930-6941.
- [15] W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 159-167.
- [16] I. Tiritiris, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1555-1563.
- [17] W. H. Knoth, H. C. Miller, D. C. England, G. W. Parshall, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1056-1057.
- [18] K. A. Solntsev, A. M. Mebel, N. A. Votnova, N. T. Kuznetsov, O. P. Charkin, *Koord. Khim.* **1992**, *18*, 340-364.
- [19] S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4694-4695.
- [20] D. V. Peryshkov, A. A. Popov, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18393-18403.
- [21] D. V. Peryshkov, E. V. Bukovsky, S. H. Strauss, in *Efficient Preparation of Fluorine Compounds* (Ed.: H. Roesky), Wiley, New York, **2012**, pp. 16-18.
- [22] M. Kessler, C. Knapp, V. Sagawe, H. Scherer, R. Uzun, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5223-5230.
- [23] M. Kessler, C. Knapp, A. Zogaj, *Organometallics* **2011**, *30*, 3786-3792.
- [24] C. Bolli, J. Derendorf, M. Keßler, C. Knapp, H. Scherer, C. Schulz, J. Warneke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3536-3538.
- [25] C. Jenne, M. Keßler, J. Warneke, *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 5887-5891.
- [26] L. Lipping, I. Leito, I. Koppel, I. Krossing, D. Himmel, I. A. Koppel, *J. Phys. Chem. A.* **2015**, *119*, 735-743.
- [27] R. B. King, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1119-1152.
- [28] H. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1937**, *161*, 220.

- [29] I. B. Bersuker, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1067-1114.
- [30] T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem. Commun.* **1999**, 2039-2040.
- [31] O. K. Farha, R. L. Julius, M. W. Lee, R. E. Huertas, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18243-18251.
- [32] T. Peymann, C. B. Knobler, S. L. Khan, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1664-1667.
- [33] N. Van, R. F. Tiritiris, R. F. Winter, B. Sarkar, P. Singh, C. Duboc, A. Munoz-Castro, R. Arratia-Perez, W. Kaim, T. Schleid, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 11242-11245.
- [34] R. T. Boéré, S. Kacprzak, M. Keßler, C. Knapp, R. Riebau, S. Riedel, T. L. Roemmele, M. Rühle, H. Scherer, S. Weber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 549-552.
- [35] R. T. Boéré, J. Derendorf, C. Jenne, S. Kacprzak, M. Keßler, R. Riebau, S. Riedel, T. L. Roemmele, M. Rühle, H. Scherer, J. Warneke, T. Vent-Schmidt, S. Weber, *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 4447-4459.
- [36] T. B. Lee, M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4205-4214.
- [37] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst. B.* **1969**, *25*, 925-946.
- [38] A. J. Bard, E. Garcia, S. Kukharenko, V. V. Strelets, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3528-3531.
- [39] H. Binder, R. Kellner, K. Vaas, M. Hein, F. Baumann, M. Wanner, R. Winter, W. Kaim, W. Höhle, Y. Grin, U. Wedig, M. Schultheiss, R. K. Kremer, H. G. v. Schnering, O. Groeger, G. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1059-1072.
- [40] D. V. Peryshkov, (Fort Collins, CO), **2011**.
- [41] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. C. Wilkinson, *Acta Cryst. E* **2001**, *57*, m529-m530.
- [42] M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1299-1305.
- [43] J. A. J. Pardoe, N. C. Norman, P. L. Timms, S. Parsons, I. Mackie, C. R. Pulham, D. W. H. Rankin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 571-573.
- [44] M. Atoji, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 172.
- [45] E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4313-4323.
- [46] N. J. Long, *Metallocenes - An Introduction to sandwich complexes*, Blackwell Science, Oxford, **1998**.
- [47] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040.
- [48] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632-635.
- [49] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125-2126.
- [50] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, *B7*, 377-379.
- [51] R. D. Adams, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637*, 1.
- [52] G. Gasser, I. Ott, N. Metzler-Nolte, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 3-25.
- [53] L.-X. Dai, T. Tu, S.-L. You, W.-P. Deng, X.-L. Hou, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 659-667.
- [54] R. D. A. Hudson, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 47-69.
- [55] W. Kaminsky, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1998**, 1413-1418.
- [56] M. Y. Antipin, R. Boese, *Acta Cryst.* **1996**, *B52*, 314-322.

- [57] K. R. Flower, R. B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 275-277.
- [58] D. P. Freyberg, J. L. Robbins, K. N. Raymond, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 892-897.
- [59] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 1068-1074.
- [60] W. Bünder, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 65-68.
- [61] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 2255-2260.
- [62] J. D. L. Holloway, J. W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2038-2044.
- [63] J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1882-1893.
- [64] J. C. Smart, J. L. Robbins, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3936-3937.
- [65] J. A. Page, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 6149-6150.
- [66] J. W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2632-2634.
- [67] R. J. Wilson, J. L. F. Warren, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 758-759.
- [68] M. F. Ryan, D. E. Richardson, D. L. Lichtenberger, N. E. Gruhn, *Organometallics* **1994**, *13*, 1190-1199.
- [69] Y. T. Struchkov, M. Y. Antipin, K. A. Lyssenko, O. V. Gusev, T. A. Peganova, N. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *536-537*, 281-284.
- [70] P. R. Sharp, A. J. Bard, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2689-2693.
- [71] T. Klapötke, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, 173-179.
- [72] P. Gowik, T. Klapötke, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *385*, 345-350.
- [73] F. H. Görlitz, P. K. Gowik, T. M. Klapötke, D. Wang, R. Meier, J. v. Welzen, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 343-355.
- [74] P. Gowik, T. Klapötke, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 35-44.
- [75] P. Gowik, T. Klapötke, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, C20-C22.
- [76] T. M. Klapötke, A. Schulz, T. S. Cameron, P. K. Bakshi, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 115-120.
- [77] P. Gowik, T. Klapötke, P. White, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1649-1650.
- [78] E. Koleros, T. C. Stamatatos, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, S. P. Perlepes, N. Klouras, *Bioinorg. Chem. Appl.* **2010**, *2010*, Article ID 914580.
- [79] I. Noviandri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters, L. Phillips, *J. Chem. Phys. B.* **1999**, *103*, 6713-6722.
- [80] R. J. Gale, P. Singh, R. Job, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *199*, C44-C46.
- [81] K. Mook, L. Turowsky, K. Seppelt, *J. Fluorine Chem.* **1987**, *37*, 253-258.
- [82] J. Ruiz, F. Ogliaro, J.-Y. Saillard, J.-F. Halet, F. Varret, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11693-11705.
- [83] H. Ogino, H. Tobita, H. Habazaki, M. Shimoj, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 828-829.
- [84] F. L. Hirshfeld, *Theoret. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129-138.
- [85] J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Acta Cryst.* **2004**, *B60*, 627-668.
- [86] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19-32.

- [87] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *CrystEngComm* **2002**, 3, 378-392.
- [88] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2066-2090.
- [89] A. S. Perucha, M. Bolte, *Acta Cryst.* **2007**, E63, m1703.
- [90] D. P. Freyberg, J. L. Robbins, K. N. Raymond, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 892-897.
- [91] J. C. Green, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 263-272.
- [92] D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Comm. Inorg. Chem.* **1995**, 17, 41-77.
- [93] P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1629-1639.
- [94] W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4270-4272.
- [95] M. Kaupp, O. P. Charkin, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1992**, 11, 2765-2767.
- [96] P. J. Shapiro, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 231, 67-81.
- [97] M. W. Bouwkamp, J. de Wolf, I. del Hierro Morales, J. Gercama, A. Meetsma, S. I. Troyanov, B. Hessen, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12956-12957.
- [98] F. Engelmann, *Z. Naturforsch.* **1953**, B8, 775-776.
- [99] E. König, R. Schnakig, B. Kanellakopoulos, R. Klenze, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, 50, 439-441.
- [100] V. d. Gama, D. Belo, S. Rabaça, I. C. Santos, H. Alves, J. C. Waerenborgh, M. T. Duarte, R. T. Henriques, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2000, 2101-2110.
- [101] A. Vertes, Z. Klencsar, M. Gal, E. Kuzmann, *Fullerene Sci. Technol.* **1997**, 5, 97-109.
- [102] R. H. Herber, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 291, 74-81.
- [103] P. Gütllich, E. Bill, A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry – Fundamentals and Applications*, Springer, Berlin Heidelberg, **2011**.
- [104] R. Prins, J. F. Reinders, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4929-4931.
- [105] J. S. Miller, J. H. Zhang, W. M. Reiff, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 600-608.
- [106] W. M. Reiff, *J. Appl. Phys.* **1988**, 63, 2957-2961.
- [107] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1985**.
- [108] D. S. Williams, M. H. Schofield, J. T. Anhaus, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6728-6729.
- [109] T. Schlöder, T. Vent-Schmidt, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 12063-12067.
- [110] B. K. Bower, H. G. Tennent, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2512-2514.
- [111] R. A. Lewis, D. E. Smiles, J. M. Darmon, S. C. E. Stieber, G. Wu, T. W. Hayton, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 8218-8227.
- [112] J.-U. Rohde, J.-H. In, M. H. Lim, W. W. Brennessel, M. R. Bukowski, A. Stubna, E. Münck, W. Nam, L. Que, Jr., *Science* **2003**, 299, 1037-1039.
- [113] C. Vogel, F. W. Heinemann, J. Sutter, C. Anthon, K. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2681-2684.
- [114] J. J. Scepaniak, C. S. Vogel, M. M. Khusniyarov, F. W. Heinemann, K. Meyer, J. M. Smith, *Science* **2011**, 331, 1049-1052.

- [115] F. T. de Oliveira, A. Chanda, D. Banerjee, X. Shan, S. Mondal, L. Que, Jr., E. L. Bominaar, E. Münck, T. J. Collins, *Science* **2007**, *315*, 835-838.
- [116] J. F. Berry, E. Bill, E. Bothe, S. DeBeer George, B. Mienert, F. Neese, K. Wieghardt, *Science* **2006**, *312*, 1937-1941.
- [117] C.-H. Lai, W.-Z. Lee, M. L. Miller, J. H. Reibenspies, D. J. Darensbourg, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10103-10114.
- [118] M. Jiménez-Tenorio, M. C. Puerta, P. Valerga, *Organometallics* **1994**, *13*, 3330-3337.
- [119] M. Rosenblum, J. O. Santer, W. G. Howells, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1450-1458.
- [120] T. Leigh, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3294-3302.
- [121] J. K. Lindsay, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 355-358.
- [122] C. Jutz, *Tetrahedron Lett.* **1959**, *1*, 1-4.
- [123] M. Rosenblum, J. O. Santer, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5517-5518.
- [124] T. J. Curphey, J. O. Santer, M. Rosenblum, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5249-5250.
- [125] W. Siebert, W. Ruf, K.-J. Schaper, T. Renk, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 219-224.
- [126] G. Cerichelli, G. Illuminati, G. Ortaggi, A. M. Giulani, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, 357-370.
- [127] T. E. Bitterwolf, A. C. Ling, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, C29-C32.
- [128] M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2818-2824.
- [129] M. J. Mayor-López, J. Weber, B. Mannfors, J. A. F. Cunningham, *Organometallics* **1998**, *17*, 4983-4991.
- [130] M. J. Mayor-López, H. P. Lüthi, H. Koch, P. Y. Morgantini, J. Weber, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 8009-8014.
- [131] M. Bühl, S. Grigoleit, *Organometallics* **2005**, *24*, 1516-1527.
- [132] N. Sharma, J. K. Ajay, K. Venkatasubbaiah, U. Lourderaj, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 22204-22209.
- [133] U. T. Mueller-Westerhoff, T. J. Haas, G. F. Swiegers, T. K. Leipert, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 229-246.
- [134] A. Karlsson, A. Broo, P. Ahlberg, *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 628-633.
- [135] R. M. G. Roberts, J. Silver, R. J. Ranson, I. E. G. Morrison, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *219*, 233-239.
- [136] E. Fluck, F. Hausser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *396*, 257-260.
- [137] H. Shechter, M. Ron, S. Niedzwiedz, *Nucl. Instr. Meth.* **1966**, *44*, 268-272.
- [138] R. A. Layfield, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1098-1107.
- [139] G. Wilkinson, F. A. Cotton, J. M. Birmingham, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *2*, 95-113.
- [140] P. Coppens, *Nature* **1964**, *204*, 1298-1299.
- [141] W. Bünder, E. Weiss, *Z. Naturforsch. B.* **1978**, *33*, 1235-1237.
- [142] M. E. Switzer, R. Wang, M. F. Rettig, A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7669-7674.
- [143] J. L. Robbins, N. M. Edelstein, S. R. Cooper, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3853-3857.

- [144] W. E. Broderick, J. A. Thompson, E. P. Day, B. M. Hoffmann, *Science* **1990**, *249*, 401-403.
- [145] G. T. Yee, J. M. Manriquez, D. A. Dixon, R. S. McLean, D. M. Groski, R. B. Flippen, K. S. Narayan, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 309-311.
- [146] M. S. Paquette, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6623-6626.
- [147] J. L. Robbins, N. M. Edelstein, S. R. Cooper, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3853-3857.
- [148] R. E. Douthwaite, A. R. Brough, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 267-268.
- [149] X. Liu, W. C. Wan, S. M. Owens, W. E. Broderick, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5489-5490.
- [150] A. G. McLennan, A. Y. Ganin, Y. Takabayashi, R. H. Colman, R. H. Zadik, M. J. Rosseinsky, K. Prassides, *Faraday Discuss.* **2014**, *173*, 95-103.
- [151] F. G. N. Cloke, J. P. Day, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 967-968.
- [152] C. Faulmann, S. Dorbes, E. Rivière, A. Andase, P. Cassoux, L. Valade, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4317-4325.
- [153] M. J. Molski, K. Seppelt, *Dalton Trans.* **2009**, 3379-3383.
- [154] S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3923-3925.
- [155] M. M. Clark, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Acta Cryst.* **2009**, *E65*, m391.
- [156] J. S. Merola, M. Ngo, G. W. Karpin, *Acta Cryst.* **2013**, *E69*, m504.
- [157] W. C. Wan, X. Liu, G. M. Sweeney, W. E. Broderick, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9580-9581.
- [158] U. Kölle, F. Khouzami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 640-641.
- [159] H. Werner, T. Dernberger, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *198*, 97-103.
- [160] U. Kölle, F. Khouzami, H. Lueken, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1178-1196.
- [161] R. J. Wilson, J. L. F. Warren, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 758-759.
- [162] D. Chong, J. Slote, W. E. Geiger, *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *630*, 28-34.
- [163] R. J. Gale, R. Job, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 40-42.
- [164] B. Vonnegut, B. E. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 2459-2461.
- [165] B. M. Powell, K. M. Heal, B. H. Torrie, *Mol. Phys.* **1984**, *53*, 929-939.
- [166] H. Haller, M. Ellwanger, A. Higelin, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11528-11532.
- [167] H. Haller, M. Ellwanger, A. Higerlin, S. Riedel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 553-558.
- [168] H. Haller, J. Schröder, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4937-4940.
- [169] M. Wolff, J. Meyer, C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4970-4973.
- [170] M. Wolff, A. Okrut, C. Feldmann, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11683-11694.

- [171] M. E. Easton, A. J. Ward, T. Hudson, P. Turner, A. F. Masters, T. Maschmeyer, *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 2961-2965.
- [172] H. Haller, S. Riedel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 1281-1291.
- [173] K. Nag, A. Chakravorty, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 87-147.
- [174] A. Sivaramakrishna, H. S. Clayton, U. Muralikrishna, *J. Coord. Chem.* **2011**, *64*, 1309-1332.
- [175] M. Carnes, D. Buccella, J. Y.-C. Chen, A. P. Ramirez, N. J. Turro, C. Nuckolls, M. Steigerwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 290-294.
- [176] N. M. Camasso, M. S. Sanford, *Science* **2015**, *347*, 1218-1220.
- [177] P. R. Leszczyński, W. Grochala, *Acta Chim. Slov.* **2013**, *60*, 455-470.
- [178] B. Žemva, L. Chacon, K. Lutar, C. Shen, J. Allman, N. Bartlett, *J. Fluorine Chem.* **1995**, *71*, 195-196.
- [179] B. Žemva, N. Bartlett, *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 1463-1466.
- [180] N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 218.
- [181] N. Bartlett, D. H. Lohmann, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 115-116.
- [182] B. G. Harvey, A. M. Arif, A. Glöckner, R. D. Ernst, *Organometallics* **2007**, *26*, 2872-2879.
- [183] J. S. Miller, R. S. Mclean, C. Vazquez, J. C. Calabrese, F. Zuo, A. J. Epstein, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 215-218.
- [184] O. Glemser, H. Roesky, K. H. Hellberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *75*, 346-347.
- [185] T. Schlöder, F. Brosi, B. J. Freyh, T. Vent-Schmidt, S. Riedel, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5820-5829.
- [186] U. Koelle, A. Salzer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, C27-C30.
- [187] U. Kölle, J. Grub, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *289*, 133-139.
- [188] S. Trupia, A. Nafady, W. E. Geiger, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5480-5482.
- [189] J. C. Swarts, A. Nafady, J. H. Roudebush, S. Trupia, W. E. Geiger, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2156-2165.
- [190] M. W. Droege, W. D. Harman, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1309-1315.
- [191] D. O'Hare, J. C. Green, T. P. Chadwick, J. S. Miller, *Organometallics* **1988**, *7*, 1335-1342.
- [192] J. A. Bandy, F. G. N. Cloke, G. Cooper, J. P. Day, R. B. Girling, R. G. Graham, J. C. Green, R. Ginter, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5039-5050.
- [193] J. R. S. Jr., J. B. Bonanno, V. Zanotti, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1370-1375.
- [194] D. C. Liles, A. Shaver, E. Singleton, M. B. Wiege, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, c33-c36.
- [195] P. Ge, T. K. Todorova, I. H. Patir, A. J. Olaya, H. Vrubel, M. Mendez, X. Hu, C. Corminboeuf, H. H. Girault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 11558-11663.
- [196] P. Ge, A. J. Olaya, M. D. Scanlon, I. H. Patir, H. Vrubel, H. H. Girault, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 2308-2316.
- [197] A. A. Kamyshova, A. Z. Kreindlin, M. I. Rybinskaya, P. V. Petrovskii, N. V. Kruglova, Y. A. Borisov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2003**, *52*, 2424-2433.

- [198] A. Z. Kreindlin, E. I. Fedin, P. V. Petrovskii, M. I. Rybinskaya, R. M. Minyaev, R. Hoffmann, *Organometallics* **1991**, *10*, 1206-1209.
- [199] T. P. Smith, D. J. Iverson, M. W. Droege, K. S. Kwan, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2882-2884.
- [200] D. C. Liles, A. Shaver, E. Singleton, M. B. Wiege, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, c33-c36.
- [201] Y. Yamazaki, M. Goto, K. Kobayashi, Y. Ogawa, T. Shimura, S. Oka, H. Okuno, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1994**, *4*, 483-486.
- [202] T. Sixta, W. Kaim, W. Preetz, *Z. Naturforsch.* **2000**, *B55*, 235-237.
- [203] A. N. Xu, D. B. Studebaker, T. D. Westmoreland, *Organometallics* **1996**, *15*, 4888-4890.
- [204] M. Watanabe, M. Sato, A. Nagasawa, M. Kai, I. Motoyama, T. Takayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 715-723.
- [205] C. L. Gross, G. S. Girolami, *Organometallics* **2007**, *26*, 160-166.
- [206] C. L. Gross, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2582-2586.
- [207] P. Grebenik, A. J. Downs, M. L. H. Green, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 742-744.
- [208] F. G. N. Cloke, J. C. Green, M. L. H. Green, C. P. Morley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 945-946.
- [209] M. Berry, S. G. Davies, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 99-100.
- [210] C. Couldwell, K. Prout, *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 335-340.
- [211] M. Berry, N. J. Cooper, M. L. H. Green, S. J. Simpson, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1980**, 29-40.
- [212] E. G. Hope, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 902-909.
- [213] A. W. Ehlers, G. Frenking, E. J. Baerends, *Organometallics* **1997**, *16*, 4896-4902.
- [214] X.-Z. Sun, D. C. Grills, S. M. Nikiforov, M. Poliakoff, M. W. George, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7521-7525.
- [215] J. A. Calladine, K. Q. Vuong, X. Z. Sun, M. W. George, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 1667-1675.
- [216] M. B. Simpson, M. Poliakoff, J. J. Turner, W. B. Maier II., J. G. McLaughlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1355-1357.
- [217] B. H. Weiller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10910-10915.
- [218] S. Seidel, K. Seppelt, *Science* **2000**, *290*, 117-118.
- [219] T. Drews, S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 454-456.
- [220] I.-C. Hwang, S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4392-4395.
- [221] R. E. Merrifield, W. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2778-2782.
- [222] E. Maverick, K. N. Trueblood, *Acta Cryst.* **1978**, *B34*, 2777-2781.
- [223] J. O. Howell, J. M. Goncalves, C. Amatore, L. Klasinc, R. M. Wightman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3968-3976.
- [224] I. D. Clark, D. C. Frost, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 244-247.
- [225] N. Sato, K. Seki, H. Inokuci, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1981**, *77*, 1621-1633.
- [226] H. Shorafa, D. Mollenhauer, B. Paulus, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5845-5847.

- [227] M. J. Molski, D. Mollenhauer, S. Gohr, B. Paulus, M. A. Khanfar, H. Shorafa, S. H. Strauss, K. Seppelt, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 6644-6654.
- [228] M. K. Patel, Diss. thesis, (Nashville, USA), **1993**.
- [229] D. J. Sagl, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5827-5833.
- [230] J. B. Chestnut, R. D. Rogers, J. S. Thrasher, A. Waterfeld, in *15th International Symposium on Fluorine Chemistry*, Vancouver, Kanada, **1997**.
- [231] J. Jašík, D. Gerlich, J. Roithová, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2960-2962.
- [232] H. Hogeveen, P. W. Kwant, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 413-420.
- [233] H. Hogeveen, P. W. Kwant, J. Postma, P. T. v. Duynen, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 4351-4354.
- [234] H. Hogeveen, P. W. Kwant, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2208-2214.
- [235] H. Hogeveen, P. W. Kwant, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 1665-1670.
- [236] A. Kekulé, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1857**, *104*, 129-150.
- [237] A. Kekulé, *Bull. Soc. Chim. Paris* **1865**, *3*, 98-110.
- [238] A. Ladenburg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 140-142.
- [239] J. Dewar, *P. Roy. Soc. Edinb.* **1867**, *6*, 82-86.
- [240] E. E. v. Tamelen, S. P. Pappas, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3297-3298.
- [241] T. J. Katz, E. J. Wang, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3782-3783.
- [242] T. J. Katz, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2738-2739.
- [243] W. E. Billups, M. M. Haley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1711-1712.
- [244] A. H. Schmidt, *Chem. Unserer Zeit* **1977**, *11*, 118-128.
- [245] G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1393-1405.
- [246] G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5943-5957.
- [247] G. A. Olah, R. H. Schlosberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2726-2727.
- [248] G. A. Olah, G. Rasul, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 245-250.
- [249] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1544-1546.
- [250] F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 463-465.
- [251] K. M. Lancaster, M. Roemelt, P. Ettenhuber, Y. Hu, M. W. Ribbe, F. Neese, W. Bergmann, S. DeBeer, *Science* **2011**, *334*, 974-977.
- [252] K.-y. Akiba, M. Yamashita, Y. Yamamoto, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10644-10645.
- [253] T. Yamaguchi, Y. Yamamoto, D. Kinoshita, K.-y. Akiba, Y. Zhang, C. A. Reed, D. Hashizume, F. Iwasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6894-6895.
- [254] F. Scholz, D. Himmel, F. W. Heinemann, P. v. R. Schleyer, K. Meyer, I. Krossing, *Science* **2013**, *341*, 62-64.
- [255] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, M. Saunders, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 440-448.
- [256] T. Laube, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 560-562.
- [257] W. Schäfer, in *British Patent 1152776*, Jan. 4, 1967.
- [258] W. Schäfer, H. Hellmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 518-525.

- [259] C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *78*, 69-74.
- [260] H. Hogeveen, H. Jorritsma, P. A. Wade, F. v. Rantwijk, J. B. Koster, J. J. Prooi, A. Sinnema, H. v. Bekkum, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 3915-3918.
- [261] T. Laube, C. Lohse, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9001-9008.
- [262] L. A. Paquette, G. R. Krow, J. M. Bollinger, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7147-7149.
- [263] H. N. Junker, W. Schäfer, H. Niedenbrück, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2508-2514.
- [264] C. Dohmeier, R. Köppe, C. Robl, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 127-130.
- [265] J. P. Pasinski, R. A. Beaudet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 928-929.
- [266] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, *NBO 5.9 ed.*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, **2009**.
- [267] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.
- [268] E. D. Jemmis, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4781-4788.
- [269] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317-6318.
- [270] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842-3888.
- [271] W. A. Schenk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 98-109.
- [272] I.-P. Lorenz, W. Hiller, M. Conrad, *Z. Naturforsch.* **1985**, *B40*, 1383-1389.
- [273] G. Jander, *Naturwissenschaften* **1938**, *26*, 793-799.
- [274] S. N. Nabi, A. Hussain, N. N. Ahmed, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1974**, 1199-1205.
- [275] W. Go, M. Sakai, T. Zawoszinski, J. Osteryoung, R. A. Osteryoung, *J. Phys. Chem. A.* **1988**, *92*, 6125-6133.
- [276] A. Kornath, R. Seelbinder, R. Minkwitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 973-975.
- [277] N. Trinajstić, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 1529-1532.
- [278] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 2074-2085.
- [279] A. B. Houria, Z. B. Lakhdar, M. Hochlaf, F. Kemp, I. R. McNab, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 054303.
- [280] S. Brownstein, E. Gabe, F. Lee, A. Piotrowski, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 1661-1667.
- [281] E. K. Kim, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4962-4974.
- [282] P. L. Maguères, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *Organometallics* **2001**, *20*, 115-125.
- [283] X. Zhang, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 667-670.
- [284] V. P. Reddy, D. R. Bellew, G. K. S. Prakash, *J. Fluorine Chem.* **1992**, *56*, 195-197.
- [285] T. Kottge, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615-619.
- [286] Bruker, APEX2, SAINT, SADABS2014/15., *Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA.*

- [287] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112-122.
- [288] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **2006**, 39, 453-457.
- [289] K. Brandenburg, H. Putz, *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Bonn, Germany.
- [290] S. P. Westrip, *J. Appl. Cryst.* **2010**, 43, 920-925.
- [291] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision E.01 ed.*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [292] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. Cheminformatics* **2012**, 4, 17.
- [293] G. A. Zhurko, *ChemCraft*, <http://www.chemcraftprog.com>.
- [294] D. R. Aris, C. Knapp, J. Passmore, X. Wang, *J. Fluorine Chem.* **2005**, 126, 1368-1372.
- [295] J. G. Malm, H. Selig, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 20, 189-197.
- [296] J. Shamir, J. Binenboym, *Inorg. Chim. Acta* **1968**, 2, 37-38.
- [297] D. E. McKee, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2738-2740.
- [298] M. Tramšek, B. Žemva, *Acta Chim. Slov.* **2006**, 53, 105-116.
- [299] A. J. Edwards, J. H. Holloway, R. D. Peacock, *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 275-276.
- [300] D. S. Choi, D. H. Kim, U. S. Shin, R. R. Deshmukh, S.-G. Lee, C. E. Song, *Chem. Commun.* **2007**, 3467-3469.