

DOI: 10.1002/ange.200600361

Die Bildung von Zirconocenfluoriden – keine Desaktivierung in der Olefinpolymerisation mit den Kontaktionenpaar-Katalysatoren
 $[\text{Cp}'_2\text{ZrR}]^+[\text{RB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{-}$** *Perdita Arndt,* Ulrike Jäger-Fiedler, Marcus Klahn, Wolfgang Baumann, Anke Spannenberg, Vladimir V. Burlakov und Uwe Rosenthal***In memoriam Erhard Kurras*

Bestimmte Ionenpaare $[\text{Cp}'_2\text{MMe}]^+[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$; Cp' = substituiertes oder unsubstituiertes η^5 -Cyclopentadienyl), die durch formale Abstraktion von Methyl-Anionen aus Dimethylkomplexen $[\text{Cp}'_2\text{MMe}_2]$ mit Metallzentren der 4. Nebengruppe durch starke Lewis-Säuren wie $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ gebildet werden, sind hoch aktive Katalysatoren für die Polymerisation von α -Olefinen.^[1] Später wurden auch Zirconocen-Komplexe von Olefinen, Alkinen und Butadien auf ähnliche Weise für die katalytische Olefinpolymerisation aktiviert.^[2]

Kürzlich haben wir Reaktionen solcher Komplexe, die ebenfalls zwei M-C- σ -Bindungen enthalten, mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ beschrieben. Dabei setzten wir die Zirconacyclopropene $[\text{Cp}'_2\text{Zr}(\eta^2\text{-RC}_2\text{R})]$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$)^[3a] und mehrere fünfgliedrige Zirconacyclen ein.^[3b,c] Als typisches Beispiel ist der Komplex $[\text{rac}(\text{ebthi})\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**A**; $\text{ebthi} = 1,2$ -Ethylen-1,1'-bis(η^5 -tetrahydroindenyl)) zu nennen,^[4a] der mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ unter elektrophiler Substitution am Indenyl-Fünfring der *rac*-(*ebthi*)-Liganden zu einer Alkenyl-Verbindung **B** reagierte [Gl. (1)].^[4b] In diesem Komplex ist der Fünfring in 3-Position durch das Boranat substituiert, und ein *ortho*-Fluoratom koordiniert an das Zirconiumzentrum. Die σ -gebundene Alke-

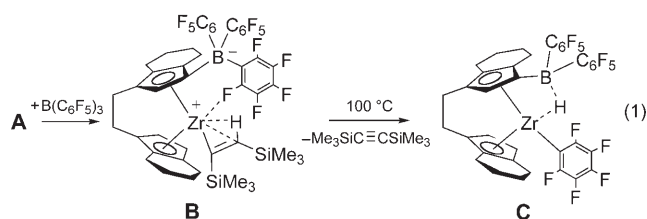
[*] Dr. P. Arndt, U. Jäger-Fiedler, M. Klahn, Dr. W. Baumann, Dr. A. Spannenberg, Prof. Dr. U. Rosenthal
Leibniz-Institut für Katalyse e. V.
an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-1281-51176
E-mail: perdita.arndt@ifok-rostock.de
uwe.rosenthal@ifok-rostock.de

Dr. V. V. Burlakov
Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds
Russian Academy of Sciences
Vavilov Street 28, 117813 Moskau (Russland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg 1213 und SPP 1118, Projekt-Nr RO 1269/6) und der Russian Foundation for Basic Research (Projekt-Nr. 05-03-32515) für die finanzielle Unterstützung. Weiterhin danken wir besonders Petra Bartels und Regina Jesse für die Durchführung experimenteller Arbeiten. Cp' = substituiertes oder unsubstituiertes η^5 -Cyclopentadienyl; $\text{R} = \text{Me}, \text{H}$.



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



nylgruppe am Zr zeigt eine zusätzliche agostische Wechselwirkung.^[4b]

Bei der Thermolyse von **B** [Gl. (1)] wurde Bis(trimethylsilyl)acetylen eliminiert, und unter Spaltung einer B-C-Bindung wanderte eine C₆F₅-Gruppe vom Bor zum Zirkonium, wobei Komplex **C** mit einem verbrückenden H-Atom zwischen Bor und Zirkonium resultierte.^[4b]

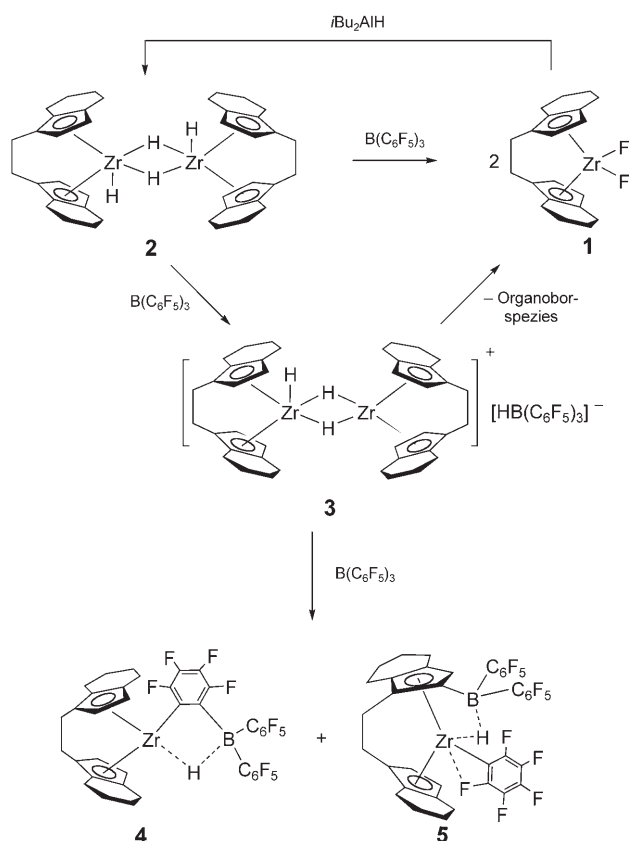
Die Komplexe **B** und **C** dienen als Modellverbindungen für die beiden häufigsten Reaktionen, die zur Vergiftung solcher Katalysatoren und zum Produktivitätsabfall führen.^[5a] Die erste Desaktivierung ist die C₆F₅-Übertragung zum kationischen Metallzentrum (**C**),^[4b,5] die zweite besteht in einer Fluorid-Übertragung zum Metallzentrum (über Komplexe wie **B**). Dabei wurde herausgestellt, dass die Bildung katalytisch inaktiver Zirkonocenfluoride ein wichtiger Desaktivierungsprozess sei.^[5a]

Dennoch haben wir kürzlich gefunden, dass das Difluorid [*rac*-(ebthi)ZrF₂] (**1**)^[6b,c] im Unterschied zum entsprechenden Dichlorid^[6a] nach Aktivierung mit *i*Bu₃Al (oder *i*Bu₂AlH) einen effizienten Katalysator für die Ethen-Polymerisation ergibt.^[7a-c] In der Literatur findet sich des Weiteren eine Reihe empirischer Hinweise auf Ti-F- und Zr-F-Katalysatoren für die Olefin-Polymerisation.^[7d-f] Um diese Ergebnisse zu verstehen, hatten wir bereits die Reaktion von **1** mit zwei Äquivalenten *i*Bu₂AlH untersucht und die Substitution von Fluorid durch Hydrid zum Komplex [*rac*-(ebthi)ZrH(μ-H)]₂ (**2**) gefunden (Schema 1).^[8a,b] Interessanterweise führte die Reaktion des Dichlorids [*rac*-(ebthi)ZrCl₂] mit *i*Bu₂AlH unter analogen Bedingungen nicht zu einem Hydrid, sondern es wurde lediglich die Ausgangsverbindung isoliert.^[8a] Offensichtlich ist Fluorid in diesem System ein labilerer Ligand als Chlorid, was seine leichtere Entfernung unter Bildung aktiver Systeme erklärt. Die Spaltung der Zr-F-Bindungen durch Al-H-Gruppen unter Bildung von Zr-H- und Al-F-Bindungen ist demnach als Ursache für den „Fluorid-Effekt“ anzunehmen.^[7,8]

Zirkonocenydrate sind vielfach für die Aktivierung von C-F-Bindungen eingesetzt worden. In einer Reihe herausragender Arbeiten haben Jones und Mitarbeiter die Spaltung von C-F-Bindungen in Alkanen, Arenen und Olefinen unter Verwendung von [Cp*₂ZrH₂] (Cp* = η⁵-C₅Me₅) beschrieben.^[9]

Aus Sicht der oben genannten überraschenden Ergebnisse mit Zirkonocen-Fluoriden in der katalytischen Olefinpolymerisation beschreiben wir hier die effektive Spaltung von C-F-Bindungen in B(C₆F₅)₃ durch den Komplex **2**, der durch die Reaktion von Zr-F- mit Al-H-Spezies gebildet wurde.

Wir haben gefunden, dass die Reaktion von **2** mit B(C₆F₅)₃ nach 14 Tagen bei 90 °C in Toluol fast quantitativ zu **1** führt (Schema 1). Dabei entstehen nur geringe Mengen an Kom-



Schema 1. Elementarschritte der C-F-Bindungsaktivierung.

plex **5** als Nebenprodukt. Um den Reaktionsweg aufzuklären, wurden sowohl das Intermediat **3** als auch die Verbindungen **4** und **5** untersucht, die allerdings alle wegen ihrer Instabilität schwer zu isolieren oder zu charakterisieren waren. Es ist erwähnenswert, dass das System extrem empfindlich hinsichtlich kleiner Veränderungen der Reaktionsbedingungen ist. Solche Variationen können die Produktzusammensetzung ändern oder zu nicht trennbaren Mischungen anderer Komplexe führen, die bisher nicht charakterisiert werden konnten.

Orangefarbene Kristalle von Komplex **3** bilden sich schnell bei 20 °C in Toluol, *n*-Hexan oder Benzol. Die Unlöslichkeit und Instabilität dieser Verbindung verhinderten NMR-Untersuchungen sowie ein Umkristallisieren. Deshalb konnten für die Röntgenkristallstrukturanalyse lediglich Kristalle geringer Qualität erhalten werden. Dennoch ist es gelungen, für **3**^[14] das Vorliegen eines Ionenpaares [*rac*-(ebthi)Zr(μ-H)]₂⁺[HB(C₆F₅)₃]⁻ zu bestätigen. In Analogie zum Ionenpaar [Cp*₂ZrH]⁺[HB(C₆F₅)₃]⁻^[10] wurde ein terminales H-Atom postuliert (Schema 1), das aber nicht lokalisiert werden konnte.

Komplex **3** reagiert langsam (60 °C, 5–7 h) mit weiterem B(C₆F₅)₃ zum gelben Einkernkomplex [*rac*-(ebthi)Zr(μ-H){*o*-C₆F₄B(C₆F₅)₂}] (**4**) und unterschiedlichen Mengen an Komplex **5**.

Die Molekülstruktur von **4**^[15] zeigt die typische [*rac*-(ebthi)Zr]-Einheit, an deren Zirkoniumzentrum ein *ortho*-metallierter Phenylring des Boranats gebunden ist (Abbildung 1). Position und Temperaturfaktor für H1 konnten nicht

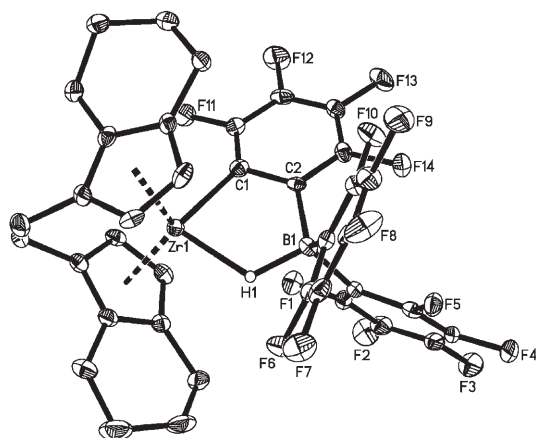


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von **4**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind außer H1 keine H-Atome gezeigt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Zr1-C1 2.222(4), C1-C2 1.414(6), B1-C2 1.647(7); Zr1-C1-C2 103.4(3), C1-C2-B1 121.9(4).

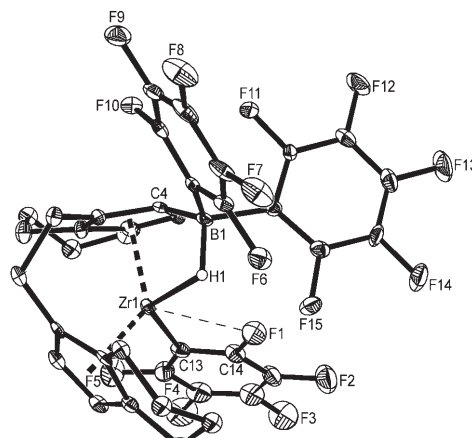


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung von **5**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind außer H1 keine H-Atome gezeigt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Zr1-C13 2.319(8), Zr1-F1 2.604(5), F1-C14 1.389(8), B1-C4 1.593(10); C13-C14-F1 114.0(7).

verfeinert werden, doch im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum wurde diesem Hydridliganden ein Signal im Bereich der *rac*-(ebthi)-Protonen zugeordnet ($\delta = 1.27$ ppm). Weitergehende NMR-Untersuchungen scheiterten daran, dass **4** in Lösung nicht ausreichend stabil ist. Dennoch erhält man bei der Umsetzung von **2** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und auch bei der Thermolyse von Komplex **3** hohe Ausbeuten an **1**.

Bisher ist erst eine Fluorid-Übertragung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ auf Zirkonium beschrieben worden. Marks et al. erhielten dabei ausgehend von $[\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}]^+[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ den Komplex $[\text{Cp}^*_2(\text{Me})\text{Zr}(\mu\text{-F})\text{Zr}(\text{Me})\text{Cp}^*_2]^+[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$.^[5c] Diese Verbindung kann als Addukt von $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{Me})]^+[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ und $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{Me})\text{F}]$ angesehen werden. Sie entsteht vermutlich durch Übertragung der C_6F_5 -Gruppe auf das Metallzentrum unter Bildung von $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{Me})\text{C}_6\text{F}_5]$ und $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit anschließender *ortho*-Fluor-Abstraktion zu $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{Me})\text{F}]$ und Organoborverbindungen oder aber durch eine direkte Fluorid-Übertragung auf Zirkonium.

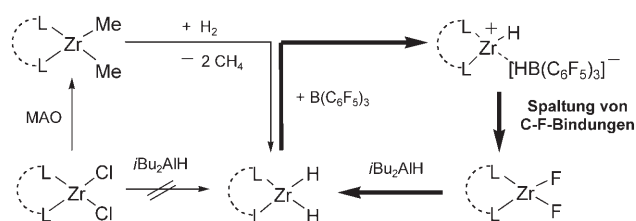
Komplex **5**, der je nach Reaktionsdauer und -temperatur in 10–30% Ausbeute gebildet wird, erwies sich in einer Röntgenstrukturanalyse^[16] als ein Isomer von Komplex **C**.^[4b] Während in **5** der *rac*-(ebthi)-Ligand in 2-Position durch das Boranat substituiert ist, liegt bei **C** diese Substitution in 3-Position vor. Zusätzlich koordiniert in **5** ein *ortho*-Fluoratom schwach an das Zirkoniumzentrum (Abbildung 2).^[4b]

Die Bildung des Difluorids **1** (durch nucleophile aromatische Substitution an $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) sowie der Komplexe **C** und **5** (durch C_6F_5 -Übertragung) ist relevant für die katalytische Polymerisation von Olefinen: Die Komplexe **5** und **C** sind vollständig inaktiv, und ihre Bildung ist eindeutig als Desaktivierungsprozess einzustufen. Die Entstehung von **1** aus **2** und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ durch Spaltung einer C-F-Bindung wird zwar oft als Desaktivierung bezeichnet, ist dies aber nicht, da **1**, wie in Schema 1 gezeigt, mit $i\text{Bu}_2\text{AlH}$ wieder in **2** umgewandelt werden kann!

Diese Ergebnisse, die durch schrittweise Reaktionen an isolierten Komplexen erhalten wurden, haben wichtige Konsequenzen für die katalytische Olefinpolymerisation im All-

gemeinen: Oft werden Mischungen von Zirconocendihalogeniden wie $[\text{Cp}'_2\text{ZrCl}_2]$, MAO (Methylalumoxan; als Aktivator und Radikalfänger) und fluorierten Arylboranen wie $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ eingesetzt, um katalytisch aktive Systeme zu erhalten. Zusätzlich fügt man Wasserstoff hinzu, um die Molmasse der gebildeten Polymere zu steuern. Marks und Mitarbeiter zeigten, dass der Methylkomplex $[\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}_2]$ mit Wasserstoff unter Eliminierung von Methan zum Hydrid $[\text{Cp}^*_2\text{ZrH}_2]$ reagiert, das anschließend mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ein aktives Ionenpaar $[\text{Cp}^*_2\text{ZrH}]^+[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ bildet.^[10]

Die Bildung von Fluoriden durch C-F-Bindungsspaltung im Anschluss an diese Schritte wurde lediglich als Desaktivierung diskutiert.^[5] Unsere Untersuchungen zeigen nunmehr, dass Zr-F-Komplexe durch Al-H-Gruppen erneut in Zr-H-Komplexe umgewandelt werden, die sehr aktive Katalysatoren sind (Schema 2).



Schema 2. Mechanismen für Aktivierung und Desaktivierung. L-----L = Cp'_2 .

Der Umstand, dass Organometallfluoride oft unerwartet durch Fluorabstraktion bei der Zersetzung von Komplexen mit fluorierten Anionen entstehen,^[11] wurde im Falle der fluorierten Arylborane $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und Boranate $[\text{RB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{H}$) bisher lediglich als Randproblem betrachtet und ausschließlich als Desaktivierung interpretiert.

Es gibt zwar viele Beispiele, in denen $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ elektrophile Substitutionen an Cyclopentadienylliganden bewirkt (die zu Komplexen wie **B** führen),^[3] aber nur wenige für die nucleophile aromatische Substitution. Erker et al.^[12a,b] und

andere^[12c] beschrieben, dass der positive induktive Effekt von Bor in $B(C_6F_5)_3$ manchmal durch die Fluorsubstituenten überkompensiert wird, wodurch diese spezielle Lewis-Säure empfänglich für einen nucleophilen Angriff an den elektronenarmen Arenringen wird.^[12]

Die unerwartete Bildung von **1** und seine hier erklärte Aktivität als Präkatalysator in der Olefinpolymerisation bestätigen die Aussage, dass Fluoridkomplexe früher Übergangsmetalle für Katalysen nicht grundsätzlich ungeeignet sind.^[13] In diesem Zusammenhang ermöglichen es unsere Ergebnisse, die Desaktivierung von Olefinpolymerisationskatalysatoren aus einem neuen Blickwinkel zu betrachten.

Eingegangen am 27. Januar 2006

Online veröffentlicht am 16. Mai 2006

Stichwörter: Boratliganden · C-F-Aktivierung · Homogene Katalyse · Polymerisationen · Zirconocenfluoride

- [1] Aufsatz: H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1171, zit. Lit.
- [2] Übersichtsartikel: a) W. E. Piers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 13–18; b) G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 309–317, zit. Lit.
- [3] a) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. B. Shur, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4739–4749, zit. Lit.; b) V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2004**, *23*, 5188–5192; c) M. A. Bach, T. Beweries, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, W. Bonrath, *Organometallics* **2005**, *24*, 5916–5918.
- [4] a) C. Lefebvre, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe, H. Görls, U. Rosenthal, *Organometallics* **1996**, *15*, 3486–3490; b) P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1455–1458; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1414–1418.
- [5] Beispiele: a) T. Wondimagegn, Z. Xu, K. Vanka, T. Ziegler, *Organometallics* **2005**, *24*, 2076–2085, zit. Lit.; b) T. Wondimagegn, Z. Xu, K. Vanka, T. Ziegler, *Organometallics* **2004**, *23*, 3847–3852; c) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015–10031.
- [6] a) F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233–247; b) D. Thomas, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Organometallics* **1998**, *17*, 2096–2102; c) A. Spannenberg, P. Arndt, W. Baumann, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, S. Becke, T. Weiß, *Organometallics* **2004**, *23*, 3819–3825.
- [7] a) S. Becke, U. Rosenthal, (Bayer AG), DE 199 32 409A1 (18.01., **2001**); b) S. Becke, U. Rosenthal, (Bayer AG), US 6,303,718 B1 (16. 10., **2001**); c) S. Becke, U. Rosenthal, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, (Bayer AG), DE 101 10 227A1 (05.09., **2002**); d) J. N. Pedetour, H. Cramail, A. Deffieux, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *174*, 81–87; e) C. Schwecke, W. Kaminsky, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 508–512; f) Y. Qian, H. Zhang, X. Qian, J. Huang, C. Shen, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *192*, 25–33.
- [8] a) A. Spannenberg, P. Arndt, W. Baumann, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, S. Becke, T. Weiß, *Organometallics* **2004**, *23*, 4792–4795; b) R. B. Grossmann, R. A. Doyle, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1991**, *10*, 1501–1505.
- [9] a) B. L. Edelbach, B. M. Kraft, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10327–10331; b) B. M. Kraft, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8559–8560; c) B. M. Kraft, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10973–10979; d) B. M. Kraft, W. D. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *658*, 132–140; e) B. M. Kraft, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8681–8689; f) B. M. Kraft, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 727–731; g) W. D. Jones, *Dalton Trans.* **2003**, 3991–3995.
- [10] T. J. Marks, X. Yang, C. L. Stern, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1406–1408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1375–1377.
- [11] E. F. Murphy, R. Murugavel, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3425–3468: „In many instances organometallic fluorides have been the unexpected products of fluorine abstraction in the decomposition of complexes of fluorinated anions.“
- [12] Beispiele: a) S. Döring, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, K. Bergander, *Organometallics* **1998**, *17*, 2183–2187; b) D. Vagedes, G. Kehr, D. König, K. Wedeking, R. Fröhlich, G. Erker, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2015–2021; c) A. N. Chernega, A. J. Graham, M. L. H. Green, J. Haggitt, J. Lloyd, C. P. Mehnert, N. Metzler, J. Souter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2293–2303.
- [13] J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1805–1806: „... early transition metal fluoride complexes do not preclude catalytic chemistry.“
- [14] Kristallstrukturanalyse von **3**: $C_{58}H_{51}BF_{15}Zr_2$, $M_r = 1226.24$, Kristallabmessungen $0.2 \times 0.2 \times 0.1$ mm, orangefarbene Prismen, Raumgruppe $P2_1/n$, monoklin, $a = 10.946(2)$, $b = 20.243(4)$, $c = 22.602(5)$ Å, $\beta = 100.86(3)^\circ$, $V = 4918.5(17)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.656$ g cm⁻³, 17564 gemessene, 5159 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 3562 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R1 = 0.057$, $wR2(\text{alle Daten}) = 0.141$, 696 Parameter. Terminale Hydridatome konnten nicht gefunden werden.
- [15] Kristallstrukturanalyse von **4**: $C_{38}H_{25}BF_{14}Zr$, $M_r = 849.61$, Kristallabmessungen $0.4 \times 0.3 \times 0.2$ mm, gelbe Prismen, Raumgruppe $P2_12_12_1$, orthorhombisch, $a = 11.562(2)$, $b = 12.493(2)$, $c = 22.206(4)$ Å, $V = 3207.5(10)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.759$ g cm⁻³, 17145 gemessene, 5104 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 3749 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R1 = 0.034$, $wR2(\text{alle Daten}) = 0.061$, 487 Parameter.
- [16] Kristallstrukturanalyse von **5**: $C_{39.67}H_{24}BF_{15}Zr$, $M_r = 887.62$, Kristallabmessungen $0.3 \times 0.2 \times 0.1$ mm, farblose Prismen, Raumgruppe $P3$, trigonal, $a = 23.082(3)$, $c = 12.474(3)$ Å, $V = 5755.5(16)$ Å³, $Z = 6$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.537$ g cm⁻³, 16976 gemessene, 5992 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2908 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R1 = 0.053$, $wR2(\text{alle Daten}) = 0.153$, 507 Parameter. CCDC-295535 (**3**), -295534 (**4**), -295536 (**5**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.