



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
COMPUESTOS TIPO PINZA CON TIOLATOS  
FLUORADOS**

**TESIS  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA**

**P R E S E N T A  
LORENA BERENICE DÍAZ SÁNCHEZ**

**DIRECTOR DE TESIS  
Dr. David Morales Morales**



Ciudad Universitaria, CDMX, 2020.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# JURADO ASIGNADO

**PRESIDENTE:** M. en C. Jorge Luis López Zepeda

**VOCAL:** Dr. David Morales Morales

**SECRETARIO:** Dr. Juan Manuel German Acacio

**1er. SUPLENTE:** M. en C. Oscar Guzmán Méndez

**2do. SUPLENTE:** M. en C. Zurisadai Padilla Gómez

## SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 3, Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Química,  
Universidad Nacional Autónoma de México.

### ASESOR DEL TEMA:

Dr. David Morales Morales

---

### SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Hugo Christian Valdés Rivas

---

### SUSTENTANTE:

Lorena Berenice Díaz Sánchez

---

## **Agradecimientos**

A la Universidad Nacional Autónoma de México-Programa de apoyo: Titulación para egresados Extemporáneos y al programa de apoyo nutricional.

# Contenido

Abreviaturas .....	7
COMPUESTOS PINZA CON TIOLATOS FLUORADOS .....	8
CAPÍTULO 1 .....	9
1.1 INTRODUCCIÓN.....	9
CAPÍTULO 2 .....	11
2.1 ANTECEDENTES.....	11
2.1.1 Compuestos tipo pinza .....	12
2.1.2 Complejos tipo pinza POCOP .....	13
2.1.3 Aplicaciones de complejos POCOP de níquel.....	18
2.1.3.1 Catálisis.....	18
2.1.3.2. Materiales .....	22
2.1.4 Funcionalización de compuestos pinza .....	24
2.1.5 Ligantes tiolatos fluorados .....	29
CAPÍTULO 3 .....	31
3.1 OBJETIVO .....	31
3.1.1 Objetivos particulares.....	31
CAPÍTULO 4 .....	32
4.1 HIPÓTESIS.....	32
CAPÍTULO 5 .....	33
5.1 DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	33
5.1.1 Caracterización de los complejos por RMN de $^1\text{H}$ .....	34
5.1.2 Caracterización de los complejos por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .....	36
5.1.3 Caracterización de los complejos por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ .....	38
5.1.4 Espectrometría de masas y análisis elemental de los complejos .....	40
<i>Espectrometría de masas y análisis elemental de 1F</i> .....	40
<i>Espectrometría de masas y análisis elemental de 2F</i> .....	40
<i>Espectrometría de masas y análisis elemental de 4F</i> .....	40
<i>Espectrometría de masas y análisis elemental de 5F</i> .....	41
5.1.5 Difracción de rayos X de <b>1F</b> y <b>2F</b> .....	46
<i>Estructura molecular de 1F</i> .....	46

Estructura molecular de <b>2F</b> .....	48
CAPITULO 6 .....	51
6.1 CONCLUSIONES .....	51
CAPÍTULO 7 .....	52
7.1 PARTE EXPERIMENTAL .....	52
Síntesis general de los complejos. ....	52
Síntesis de <b>1F</b> .....	53
Síntesis de <b>2F</b> .....	53
Síntesis de <b>4F</b> .....	54
Síntesis de <b>5F</b> .....	54
ANEXOS .....	55
Anexo I. Datos cristalográficos de <b>1F</b> . ....	55
Anexo II. Datos cristalográficos de <b>2F</b> . ....	65
Anexo III. Tabla periódica de los elementos químicos. ....	78

## Índice de esquemas

Esquema 1. Estructura general de un complejo pinza. ....	9
Esquema 2. Estructuras de complejos tipo pinza. ....	13
Esquema 3. Posibles vías de reacción para la activación de enlace C(sp <sup>2</sup> )-H <sub>2</sub> . ..	15
Esquema 4. Síntesis de compuestos pinza POCOP descrita por Uozumi. ....	16
Esquema 5. Mecanismo de reacción para la síntesis de complejos POCOP de Ni(II). ....	16
Esquema 6. Síntesis de complejo POCOP y PNCNP. ....	17
Esquema 7. Aplicaciones catalíticas de complejos POCOP de Ni(II). ....	19
Esquema 8. Mecanismo de reacción propuesto para el acoplamiento C-S. ....	20
Esquema 9. Ejemplos de compuestos tipo pinza con níquel, usados como catalizadores en la reacción de acoplamiento cruzado C-S. ....	20
Esquema 10. Acoplamiento cruzado C-C del tipo Suzuki-Miyaura catalizada por un complejo POCOP de Ni. ....	21
Esquema 11. Interruptor molecular derivado de Ru(II). ....	22
Esquema 12. Reacción reversible de SO <sub>2</sub> con compuestos pinza NCN de Pt(II). ....	23
Esquema 13. Sensores colorimétricos derivados de complejos pinza POCOP de Ni(II). ....	24
Esquema 14. Posibles sitios de funcionalización de compuestos tipo pinza. ....	25
Esquema 15. Preparación de una serie de complejos pinza para sustituidos. ....	26

Esquema 16. Preparación de una serie de complejos pinza para-OPR <sub>2</sub> sustituidos. ....	26
Esquema 17. Síntesis de complejos pinza POCOP para-hidroxi sustituidos. ....	27
Esquema 18. Síntesis de complejos heterobimetálicos. ....	28
Esquema 19. Funcionalización de un compuesto pinza SCS de Pd(II). ....	28
Esquema 20. Ruta de síntesis de los complejos tipo pinza de Ni(II) con ligantes tiolato fluorados. ....	34

## Índice de tablas

Tabla 1. Distancias y ángulos más relevantes de <b>1F</b> . ....	47
Tabla 2. Distancias y ángulos más relevantes de <b>2F</b> . ....	50
Tabla 3. Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura <b>1F</b> . ....	55
Tabla 4. Coordenadas atómicas (x 10 <sup>4</sup> ) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico (Å <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup> ) para <b>1F</b> . U (eq) se define como un tercio de la traza del tensor U <sub>ij</sub> ortogonalizado. ....	56
Tabla 5. Parámetros de desplazamiento anisotrópico (Å <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup> ) para <b>1F</b> . El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico toma la forma: $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2}U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$ . ....	57
Tabla 6. Longitudes de enlace para <b>1F</b> . ....	59
Tabla 7. Ángulos de enlace para <b>1F</b> . ....	60
Tabla 8. Ángulos de torsión para <b>1F</b> . ....	61
Tabla 9. Enlaces de hidrógeno para <b>1F</b> . ....	62
Tabla 10. Coordenadas de hidrógeno (Å x 10 <sup>4</sup> ) y parámetros de desplazamiento isotrópico (Å <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup> ) para <b>1F</b> . ....	63
Tabla 11. Ocupación atómica para <b>1F</b> . ....	65
Tabla 12. Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura <b>2F</b> . ....	65
Tabla 13. Coordenadas atómicas (x 10 <sup>4</sup> ) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico (Å <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup> ) para <b>2F</b> . U (eq) se define como un tercio de la traza del tensor U <sup>ij</sup> ortogonalizado. ....	66
Tabla 14. Longitud de enlace [Å] y ángulos [°] para <b>2F</b> . ....	68
Tabla 15. Parámetros de desplazamiento anisotrópico (Å <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup> ) para <b>2F</b> . El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico toma la forma: $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2}U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$ . ....	73
Tabla 16. Coordenadas de hidrógeno (Å x 10 <sup>4</sup> ) y parámetros de desplazamiento isotrópico (Å <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup> ) para <b>2F</b> . ....	75
Tabla 17. Enlaces de hidrógeno para <b>2F</b> . ....	77

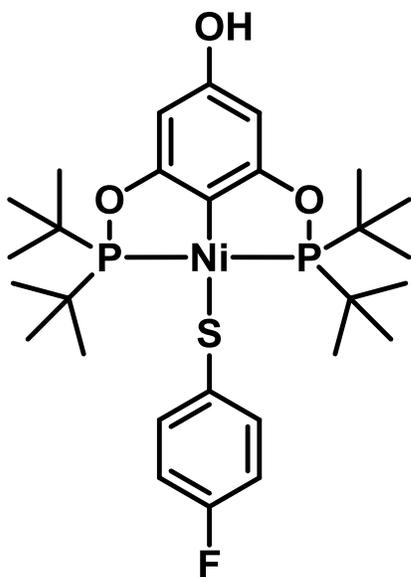
## Índice de figuras

Figura 1. Espectros de RMN de $^1\text{H}$ de los complejos. 500 MHz, $\text{CDCl}_3$ , $24^\circ\text{C}$ .....	35
Figura 2. Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos. 125 MHz, $\text{CDCl}_3$ , $24^\circ\text{C}$ . .....	37
Figura 3. Espectros de RMN de a) $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ y b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos. a) 471 MHz, b) 202 MHz, $\text{CDCl}_3$ , $24^\circ\text{C}$ .....	39
Figura 4. Espectro de masas $\text{FAB}^+$ de <b>1F</b> . .....	42
Figura 5. Espectro de masas $\text{FAB}^+$ de <b>2F</b> . .....	43
Figura 6. Espectro de masas $\text{FAB}^+$ de <b>4F</b> . .....	44
Figura 7. Espectro de masas $\text{FAB}^+$ de <b>5F</b> . .....	45
Figura 8. Estructura molecular de <b>1F</b> . .....	46
Figura 9. Celda cristalina de <b>1F</b> . .....	47
Figura 10. Interacciones a distancia corta en <b>1F</b> .....	48
Figura 11. Estructura molecular de <b>2F</b> . .....	49
Figura 12. Interacciones borde-cara y puente de hidrógeno presentes en <b>2F</b> . .....	50

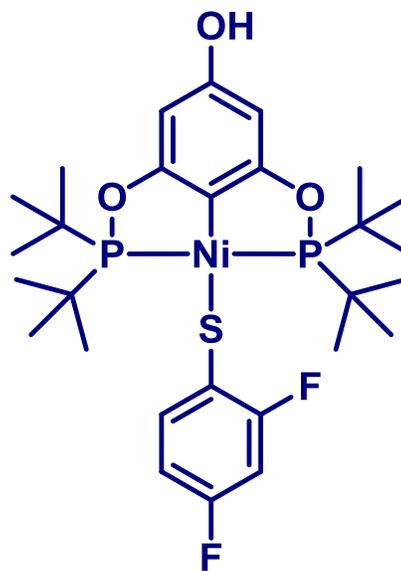
# Abreviaturas

°	Grado	<b>M</b>	Molar (mol/L)
°C	Grado Celsius	<b>m</b>	Multiplete en RMN, medio en IR
<b>Arom.</b>	Aromático	<b>MeOH</b>	Metanol
<b>Å</b>	Armstrong	<b>MHz</b>	Mega-Hertz
<b>Cat.</b>	Catalizador	<b>p.f.</b>	Punto de fusión
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo deuterado	<b>Ph</b>	Fenilo
<b>cm</b>	Centímetro	<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>d</b>	Doblete	<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>DART</b>	Direct analysis in real time (Análisis directo en tiempo real)	<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno
<b>DCM</b>	Diclorometano	<b>RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}</b>	Resonancia Magnética Nuclear de carbono
<b>K</b>	Kelvin	<b>RMN <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}</b>	Resonancia Magnética Nuclear de flúor
<b>dd</b>	Doble de dobles	<b>RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}</b>	Resonancia Magnética Nuclear de fósforo
<b>Hex</b>	Hexano	<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>h</b>	Hora	<b>s</b>	Singulete
<b>FAB<sup>+</sup></b>	Bombardeo de átomos rápidos	<b>DMF</b>	N,N-dimetilformamida
<b>Hz</b>	Hertz	<b>J</b>	Constante de acoplamiento
<b>iPr</b>	Isopropilo		
<b>tBu</b>	Terbutilo		
<b>COD</b>	1,5-ciclooctadieno		
<b>t</b>	Triplete		

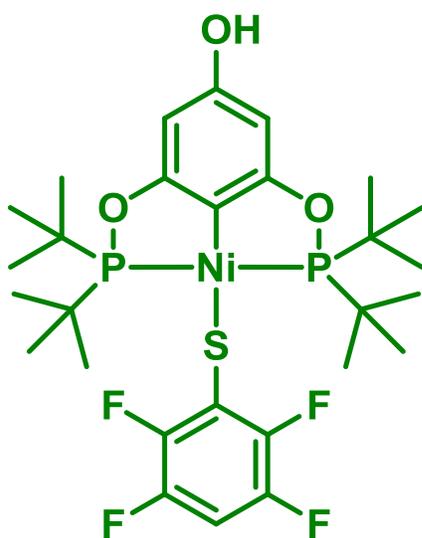
# COMPUESTOS PINZA CON TIOLATOS FLUORADOS



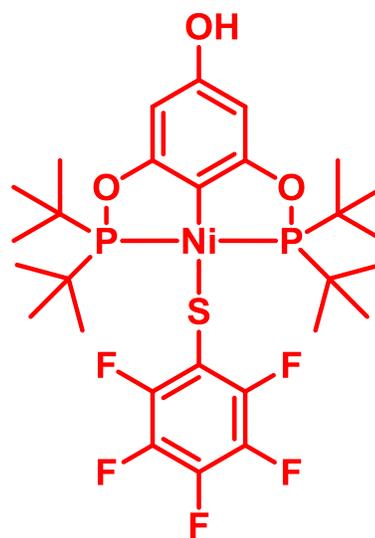
1F



2F



4F



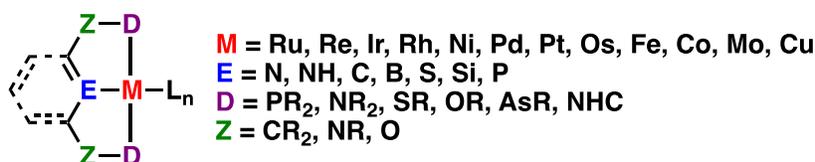
5F

# CAPÍTULO 1

---

## 1.1 INTRODUCCIÓN

Actualmente, los complejos que contienen ligantes tipo pinza son de gran interés para la química, ya que son usados en las áreas de catálisis homogénea y materiales. Los complejos pinza pueden ser fácilmente obtenidos y funcionalizados, permitiendo la generación de una gran variedad topológica. En el **Esquema 1** se muestra la estructura general de un complejo tipo pinza, en donde D y E se refieren a átomos donadores, Z son los átomos espaciadores, M es el centro metálico y  $L_n$  son los ligantes que completan la esfera de coordinación del metal. **(Esquema 1)** Mediante la selección adecuada de los sustituyentes de los átomos donadores se pueden modular las propiedades electrónicas y estéricas. Estos factores son fundamentales para el diseño de catalizadores altamente activos.<sup>1</sup>



*Esquema 1. Estructura general de un complejo pinza.*

---

<sup>1</sup> a) Serrano-Becerra, J-M.: Morales-Morales, D. *Curr. Org. Synth.* 2009. 6.169. b) Morales-Morales, D. *Mini Rev. Org. Chem.* 2008. 5. 141. c) Morales-Morales, D.: Jensen, C. M. Eds. *The Chemistry of Pincer Compounds*. Elsevier. Amsterdam, 2007. d) Szabó, K. J. *Synlett*, 2006. 811. e) Singleton, J. T. *Tetrahedron* 2003, 59. 1837. f) Morales-Morales, D. *Rev. Soc. Quim. Mex.* 2004, 48, 338. g) Albretch, M., van Koten, G. *Angew. Chem. Int. Ed* 2001, 40. 3750. h) Jensen C. M. *Chem. Commun* 1999, 2343.

En lo que respecta al área de catálisis, los complejos pinza son ampliamente empleados como catalizadores, siendo capaces de promover un gran número de reacciones, como por ejemplo acoplamientos cruzados, reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, etc. Muchas de estas reacciones son importantes para la síntesis de medicamentos, polímeros, agroquímicos, etcétera. Por lo que adicionalmente los compuestos pinza pueden resultar fundamentales para el desarrollo del campo de la catálisis.<sup>2</sup>

La facilidad para preparar y funcionalizar los complejos pinza ha permitido el desarrollo de compuestos con propiedades únicas, que pueden ser aprovechadas en el área de materiales. En 2017, los profesores Morales y Dorazco describieron la aplicación de un complejo pinza POCOP *para*-hidroxi sustituido como sensor colorimétrico de iones. El cambio de color producido por la sustitución del ligante cloro por otro ion, permitió la detección de iones cianuro, fluoruros, cloruros y fosfatos en escala micromolar.<sup>3</sup>

Teniendo en cuenta el gran potencial de los complejos pinza en las áreas de catálisis y materiales, se propuso la síntesis y caracterización de una serie de complejos POCOP *para*-hidroxi sustituidos que contengan distintos ligantes tiofenol-fluorados. Estos ligantes difieren en el número de átomos de flúor, y por lo tanto, su capacidad electrodonadora es distinta.

---

<sup>2</sup> Lide, D. R. (Ed). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 71 st Ed. CRC Press. U.S.A. 1991, 376.

<sup>3</sup> Salomón-Flores, M. K., Bazany-Rodríguez, I. J., Martínez-Otero, D., García-Eleno M. A., Guerra-García, J. J., Morales-Morales, D., Dorazco-González, A. Dalton Trans., 2017, 46, 4950.

# CAPÍTULO 2

---

## 2.1 ANTECEDENTES

La química de los compuestos tipo pinza comenzó hace unas décadas. En 1976, Moulton y Shaw<sup>4</sup> describieron los primeros complejos de este tipo, sin embargo fue hasta años después que se les empezó a llamar compuestos tipo pinza o simplemente complejos pinza. Estos han tenido una multitud de aplicaciones en distintas áreas que van desde catálisis<sup>5</sup> hasta materiales,<sup>6</sup> e inclusive han sido usados en el área farmacéutica.<sup>7</sup> Debido a toda esta plétora de usos, los complejos pinza han sido estudiados desde prácticamente todos los puntos de vista, incluyendo su preparación, estabilidad, propiedades electrónicas, estrategias sintéticas, aplicaciones en catálisis, entre otras.<sup>1</sup>

---

<sup>4</sup> Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976. 1020.

<sup>5</sup> K. Szabó. *Pincer complexes as catalysts in organic chemistry* in: G. van Koten, D. Milstein (Eds), *Organometallic Pincer Chemistry*. Springer. Berlin/Heidelberg., 2013. 203-241.

<sup>6</sup> (a) P. A. Chase, R. J. M. K. Gebbink, G. van Koten. *J. Organomet. Chem.*, 2004, 689, 4016. (b) A. Berger, R. J. M. K. Gebbink, G. van Koten. *Top. Organomet. Chem.*, 2006. 20, 1.

<sup>7</sup> (a) C. A. Kruithof, M. A. Casado, G. Guillena, M. R. Egmond, A. van der Kerk-van Hoof, A. J. R. Heck, R. J. M. K. Gebbink, G. van Koten. *Chem. Eur. J.*, 2005, 11, 6869. (b) D. Beccati, K. M. Halkes, G. D. Barema, G. Guillena, A. Carvalho de Souza, G. van Koten, J. P. Kamerling. *Chem. Bio. Chem.*, 2005, 6, 1196.

### 2.1.1 Compuestos tipo pinza

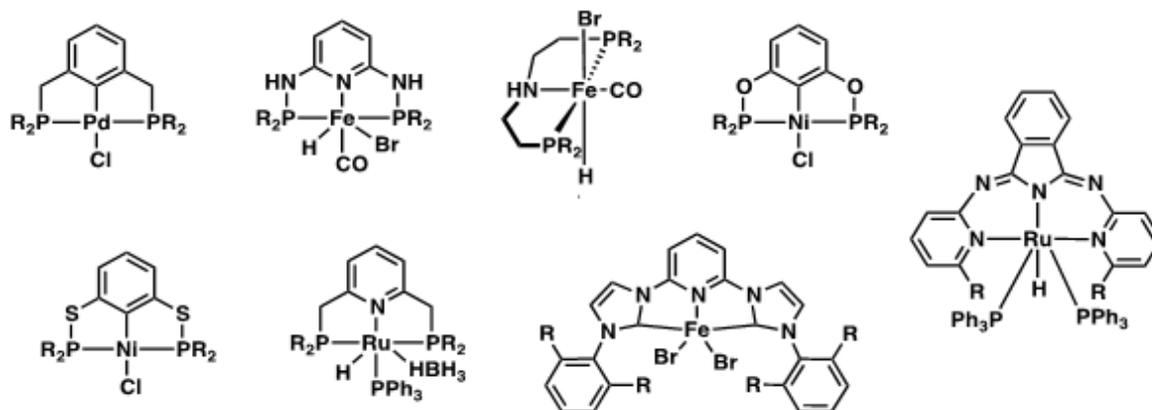
Inicialmente, el término 'pinza' se refería a un ligante tridentado, el cual contenía un átomo central de carbono aniónico y dos ligantes adjuntos, que fuerzan a una coordinación meridional alrededor del metal, de tal manera que se forman dos metalociclos fusionados de cinco o seis miembros cada uno. Actualmente el término se ha extendido, por lo que un ligante pinza se refiere a cualquier ligante tricoordinado que ocupa tres sitios de coordinación adyacentes en un complejo metálico, adoptando una geometría meridional en la mayoría de los casos.

La coordinación tridentada del ligante pinza genera una unión muy fuerte al centro metálico, resultando en un complejo muy estable. La mayoría de los complejos pinza se descompone a temperaturas mayores a 100 °C y pueden tolerar condiciones de reacción drásticas como algunos ácidos y bases, agentes oxidantes y reductores fuertes. Estas características hacen que sean ampliamente usados como catalizadores o para activar enlaces fuertes.<sup>1</sup>

Debido a que los ligantes pinza pueden ser fácilmente preparados en el laboratorio, se han descrito un sin fin de topologías distintas. En el **Esquema 2** se muestran solo algunos ejemplos. Por lo general, el átomo central es un átomo de carbono o nitrógeno, que pertenece a un ciclo aromático, aunque también puede ser parte de una cadena alifática. Los dos ligantes laterales pueden ser de naturaleza distinta, como por ejemplo carbenos N-heterocíclicos, azufre, nitrógeno, selenio, entre otros. Sin embargo, los más estudiados son los que contienen fósforo como átomo donador, el cual puede estar unido con la parte central del ligante mediante átomos de C, N, O o S. Dependiendo de qué átomos sean los que se encuentran alrededor del metal, los ligantes pueden ser llamados como PCP (fósforo), PNCNP (nitrógeno), POCOP (oxígeno), PSCSP (azufre), etc.<sup>8</sup>

---

<sup>8</sup> Kimura. T.; Uozumi, Y. *Organometallics* 2006, 25, 4883.



Esquema 2. Estructuras de complejos tipo pinza.

### 2.1.2 Complejos tipo pinza POCOP

Los ligantes pinza tipo POCOP se encuentran coordinados al metal mediante dos átomos de fósforo y un átomo de carbono. Los átomos de fósforo se encuentran unidos al fragmento central del ligante a través de un oxígeno, de tal manera que se forman dos grupos fosfinito. La estrategia más común de síntesis de complejos POCOP consiste en hacer reaccionar un derivado de resorcinol con una base. Posteriormente se añade la clorofosfina correspondiente. De esta manera se forma el precursor de ligante pinza bis-fosfinito, el cual usualmente no es aislado debido a su inestabilidad al aire. La fuerza motriz de esta reacción es la formación de una sal que precipita en el medio de reacción, generalmente es cloruro de sodio o cloruro de trimetilamina.<sup>9</sup>

<sup>9</sup> Vabre, B; Lindeperg, F.; Zargarian, D. Green Chem., 2013.

En el paso siguiente se añade el precursor metálico, dando lugar a la formación del complejo correspondiente. Durante la coordinación de metal es necesario calentar a reflujo de tolueno o xileno para favorecer la activación del enlace C-H. Esta ruta sintética ha permitido la formación de complejos derivados de Ru<sup>10</sup>, Ir<sup>11</sup>, Rh, Ni, Pd, Pt,<sup>1, 12, 13, 14</sup>etc.

El mecanismo de reacción de la activación del enlace C-H para C(sp<sup>3</sup>) y C(sp<sup>2</sup>) de precursores de ligantes PCP y POCOP fue estudiado desde el punto de vista teórico y experimental. Se determinó que la reacción ocurre preferentemente a través de un mecanismo disociativo en lugar de un mecanismo de adición oxidativa/eliminación reductiva o un mecanismo a través de metátesis de enlace  $\sigma$  (**Esquema 3**). De acuerdo con los cálculos teóricos la reacción sigue tres pasos. El primero corresponde a la coordinación de los átomos de fósforo al metal, dando lugar al compuesto (**I**). Posteriormente, ocurre una disociación iónica, formando el complejo iónico (**IV**). Finalmente, el átomo de bromo asiste la activación del enlace C-H, generando el producto deseado (**V**). Cabe resaltar que durante todo el mecanismo de reacción el metal no cambia de estado de oxidación. Además, la coordinación de C(sp<sup>2</sup>) a níquel está más favorecida que a C(sp<sup>3</sup>), debido a que su estabilización es mejor y el enlace es más efectivo.<sup>18</sup>

---

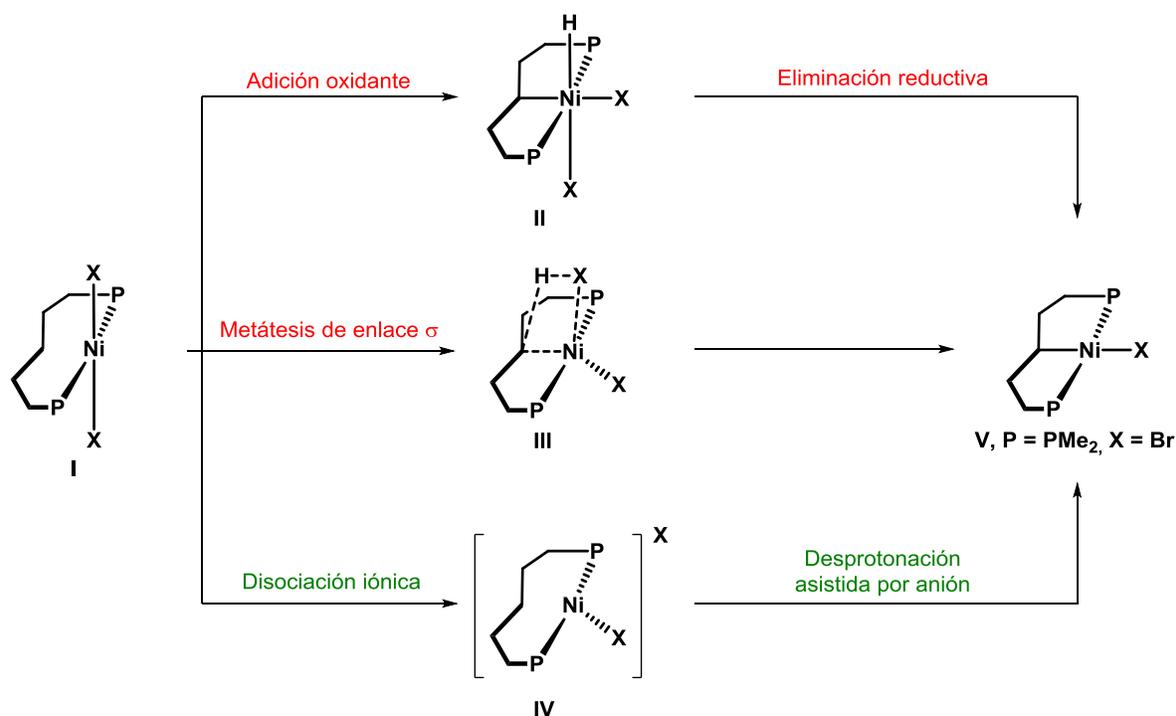
<sup>10</sup> Bedford, R. b.; Betham, M.; Blake, M. E.; Coles, S. J.; Draper, S. M.; Hursthouse, M. B.; Scully, P. N. *Inorg. Chim. Acta* 2006, 359, 1870.

<sup>11</sup> Gottker-Schnetmann, I.; White, P. S.; Brookhart, M. *Organometallics* 2004, 23, 1766.

<sup>12</sup> Gómez-Benítez, V.; Baldovino-Pantaleón, O.; Herrera-Álvarez, C.; Toscano, R. A.; Morales-Morales, D. *Tetrahedron Lett.* 2006, 47, 5059.

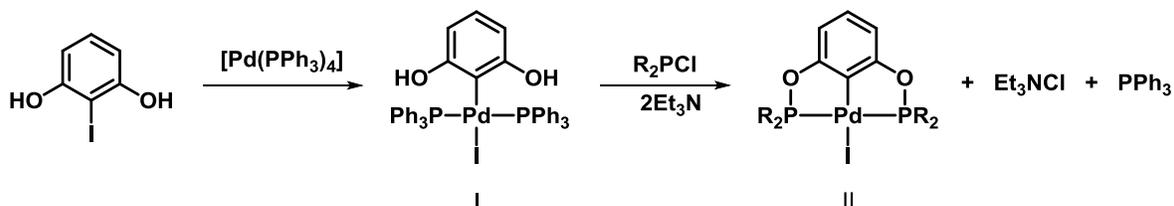
<sup>13</sup> Wang, Z.; Sugiarti, S.; Morales, C. M.; Jensen, C. M.; Morales-Morales, D. *Inorg. Chim. Acta* 2006, 359, 1923.

<sup>14</sup> Espinosa-Jalapa, N. À.; Hernández-Ortega, S.; Morales-Morales, D.; Le Lagadec, R. J. *Organomet. Chem.* 2012, 716, 103.



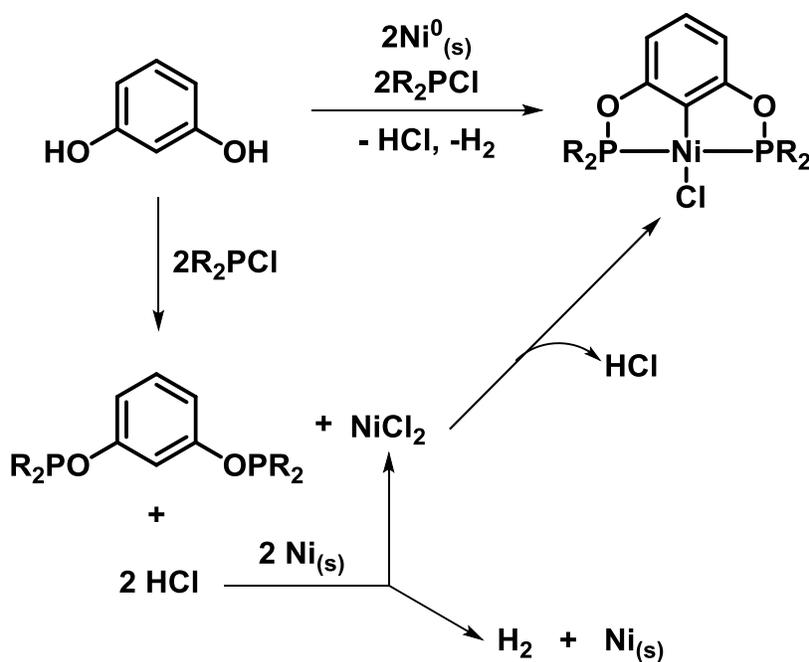
Esquema 3. Posibles vías de reacción para la activación de enlace  $C(sp^2)-H_2$ .

Otra estrategia sintética para la síntesis de complejos pinza POCOP fue descrita por Uozumi<sup>8</sup> (**Esquema 4**). Aprovechando la facilidad con la cual las especies de  $Pd^0$  se adicionan oxidativamente a enlaces  $C(sp^2)$ -halógeno, hizo reaccionar 2-yodoresorcinol con  $[Pd(PPh_3)_4]$ , generando el intermediario (I). Posteriormente, los ligantes trifenilfosfina son intercambiados por los cloruros de fosfina correspondientes. En presencia de una base y a temperatura ambiente la reacción da lugar a la formación del complejo pinza deseado (II). Con este procedimiento se obtienen rendimientos que van desde el 82 % hasta el 95 %.



*Esquema 4. Síntesis de compuestos pinza POCOP descrita por Uozumi.*

El grupo de investigación de Zargarian<sup>15</sup> describió una ruta de síntesis nueva para preparar compuestos pinza POCOP (**Esquema 5**). La metodología consistió en mezclar resorcinol, dos equivalentes de clorofosfina y níquel metálico. De esta manera es posible la síntesis del complejo POCOP respectivo de Níquel(II). Cabe destacar que no es necesario emplear base alguna durante el procedimiento, representando una estrategia más verde de síntesis. El mecanismo de reacción propuesto empieza con la reacción de resorcinol con clorofosfina, generando HCl y el bisfosfinito correspondiente. La formación de HCl es fundamental para que la reacción proceda, ya que éste reacciona con el níquel metálico, formando NiCl<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. Posteriormente, el NiCl<sub>2</sub> reacciona con el bisfosfinito formando el complejo pinza deseado.



*Esquema 5. Mecanismo de reacción para la síntesis de complejos POCOP de Ni(II).*

<sup>15</sup> Abret B.; Lambert M.L.; Petit A.; Ess H. D.; Zargarian D. Organometallics, 2012, 31, 6041.



## 2.1.3 Aplicaciones de complejos POCOP de níquel

### 2.1.3.1 Catálisis

Los complejos POCOP de níquel han sido ampliamente usados como catalizadores en las reacciones de acoplamiento cruzado Mizoroki-Heck,<sup>17</sup> Suzuki-Miyaura<sup>18</sup> y Negishi,<sup>19</sup>  $\alpha$ -arilación de cetonas,<sup>20</sup> carboxilación de alil-estranos<sup>21</sup>, deshidrogenación de alcanos,<sup>22</sup> ariltiolación,<sup>23</sup> reducción de glucosa a hexano,<sup>24</sup> entre otras (**Esquema 7**). Recientemente han aparecido revisiones excelentes en donde se describen los últimos avances en el área de catálisis de los complejos pinza<sup>25</sup>, incluyendo los complejos POCOP de Ni(II)<sup>26</sup>.

---

<sup>17</sup> Morales-Morales, D.; Gause, C.; Kasaoka, K.; Rendon, R.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *Inorg. Chim. Acta* 2000, 958, 300.

<sup>18</sup> Estudiante- Negrete, F.; Hernández-Ortega, S.; Morales-Morales, D. *Inorg. Chim. Acta* 2012, 387, 58.

<sup>19</sup> Eberhard, M. R.; Z. Wang, Z.; Jensen, C. M. *Chem. Commun.* 2002, 818.

<sup>20</sup> Churruca, F.; San Martín, R.; Tellitu, I.; Domínguez, E. *Tetrahedron Lett.* 2006, 47, 3233.

<sup>21</sup> Johansson, R.; Wendt, O. F.; *Dalton Trans.* 2007, 488.

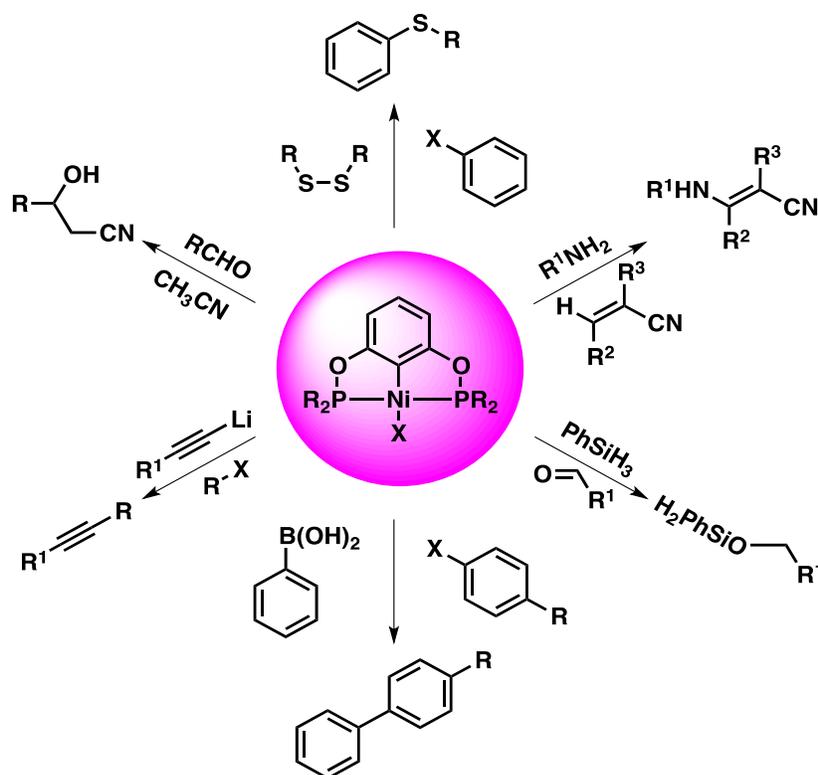
<sup>22</sup> Goldman, A. S.; Roy, A. H.; Huang, Z.; Ahuja, R.; Schinski, W.; Brookhart, M. *Science* 2006, 312, 257.

<sup>23</sup> Gómez-Benítez, V.; Baldovino- Pantaleón, O.; Herrera-Álvarez, C.; Toscano, R. A.; Morales-Morales, D. *Tetrahedron Lett.* 2006, 47, 5059.

<sup>24</sup> McLaughlin, M. P.; Adduci, L. L.; Becker, J. J.; Gagné, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 1225.

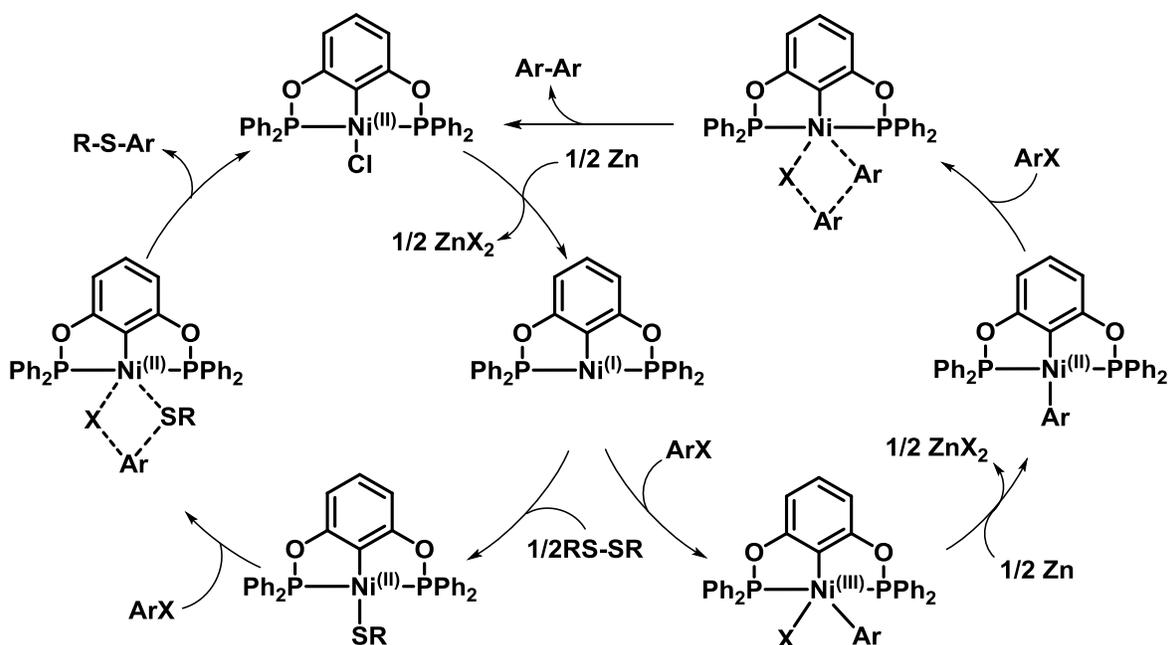
<sup>25</sup> a) D. Morales-Morales, H. Valdés, M. A. García-Eleno and D. Canseco-González, *ChemCatChem*, 2018, 10, 3136. b) D. Morales-Morales, Ed., *Pincer Compounds Chemistry and Applications*, Elsevier, 2018. c) E. Peris and R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 61, 250. d) A. Kumar, T. M. Bhatti and A. S. Goldman, *Chem. Rev.*, 2017, 117, 12357

<sup>26</sup> M. Asay and D. Morales-Morales, *Top. Organomet. Chem.*, 2016, 54, 239.



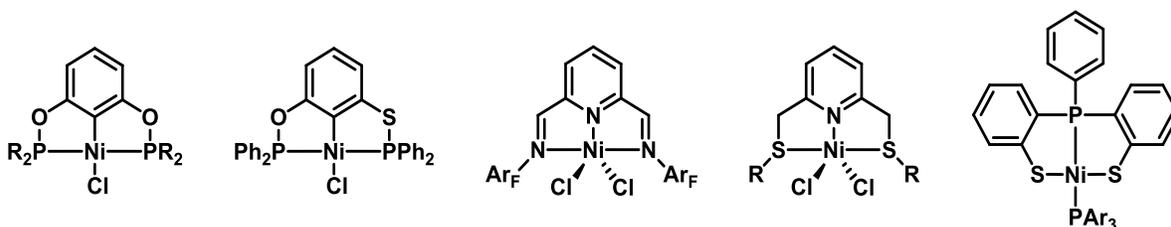
Esquema 7. Aplicaciones catalíticas de complejos POCOP de Ni(II).

Uno de los procesos catalíticos que más ha llamado la atención es la reacción de tiolación o acoplamiento cruzado C-S. Esta reacción es muy importante, ya que permite la preparación de productos con relevancia biológica y farmacéutica, como herbicidas y medicamentos. La reacción de tiolación consiste en la formación de un enlace C-S, y generalmente mediante el empleo de yoduros de arilos, disulfuros de arilo o alquilo, zinc metálico y un catalizador. El mecanismo de reacción empieza con la reducción del centro metálico del catalizador, pasando de una especie de Ni(II) a Ni(I) que se muestra en el esquema 8. Posteriormente, la reacción del disulfuro con la especie de Ni(I) da lugar a la formación de un enlace Ni-S y la oxidación del níquel. En el paso siguiente el halogenuro reacciona con el catalizador y el tiol para producir el producto deseado y regenerar el catalizador (Esquema 8).



Esquema 8. Mecanismo de reacción propuesto para el acoplamiento C-S.<sup>27</sup>

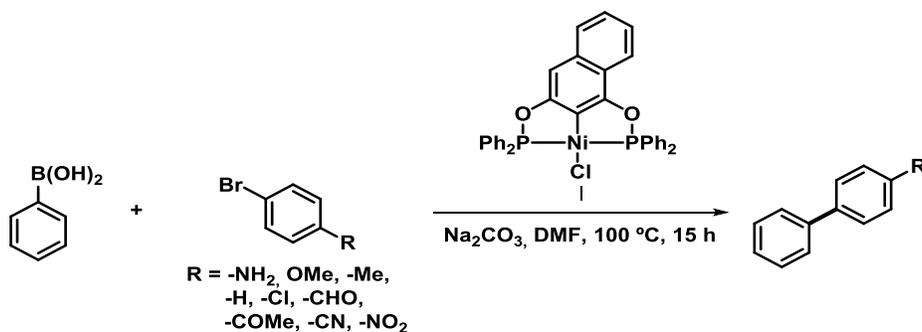
Algunos ejemplos de catalizadores con níquel que se han empleado para la reacción de tiolación se muestran en el **Esquema 9**. Como se puede observar se han usado ligantes pinza del tipo POCOP, PSCOP, NNN, SNS y SPS.



Esquema 9. Ejemplos de compuestos tipo pinza con níquel, usados como catalizadores en la reacción de acoplamiento cruzado C-S.

<sup>27</sup> Chakraborty, S.; Zhang, J.; Krause, J. A.; Guan, H. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 8872.

Otra aplicación catalítica importante de los compuestos pinza POCOP de Ni, es en la reacción de acoplamiento cruzado C-C del tipo Suzuki-Miyaura, la cual permite de una manera sencilla la síntesis de biarilos asimétricos. Esta reacción ha sido muy importante a nivel industrial y académico, ya que los biarilos son compuestos orgánicos que se encuentran en numerosos compuestos de interés farmacéutico y de materiales. De hecho, en el 2010 le fue otorgado el premio Nobel al Profesor Suzuki por el desarrollo de esta reacción, la cual consiste en el acoplamiento de un arilo funcionalizado con un ácido borónico con un halogenuro de arilo. Tradicionalmente se han empleado complejos de paladio como catalizadores; sin embargo, recientemente se han descrito algunos ejemplos de complejos de níquel para promoverla. El níquel es más barato que el paladio, permitiendo que los costos de su implementación sean más económicas. A pesar de lo atractivo de usar compuestos de Ni como catalizadores, hay sólo un ejemplo de un complejo POCOP de Ni(II) (I) capaz de promover la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura (**Esquema 10**). Esta especie catalizó eficientemente el acoplamiento de una serie de bromobencenos activados y desactivados bajo condiciones relativamente suaves de reacción, obteniendo rendimientos buenos, especialmente cuando los *para*-sustituyentes en el bromobenceno son grupos electro-atractores.<sup>28</sup>



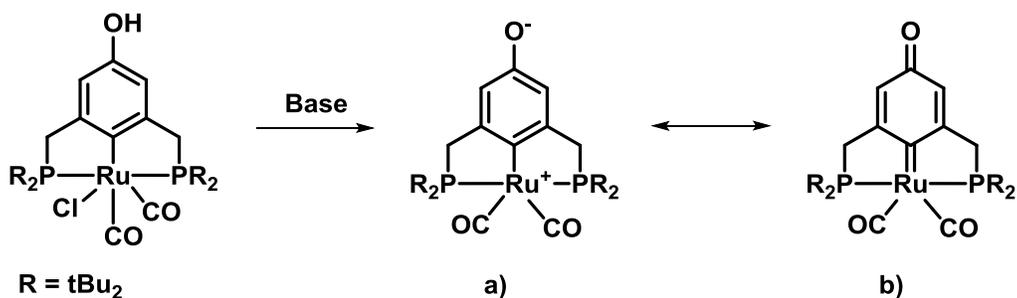
*Esquema 10. Acoplamiento cruzado C-C del tipo Suzuki-Miyaura catalizada por un complejo POCOP de Ni.*

<sup>28</sup> Estudiante-Negrete, F.; Hernández-Ortega, S.; Morales-Morales, D. Inorg. Chim. Acta 2012, 387, 58.

### 2.1.3.2. Materiales

Un campo de los materiales que ha tomado muchísima importancia es el diseño de interruptores moleculares, también conocidos como “*molecular switch*”. Estas moléculas son capaces de alternar entre dos o más estados estables dependiendo de los distintos estímulos, los cuales pueden ser cambios de pH, luz, temperatura, presencia de iones, disolvente, entre otros. Este tipo de moléculas encuentran aplicaciones para el diseño de computadoras moleculares o sensibilidad para la administración de fármacos.

En el 2000, Martin y Milstein<sup>29</sup> describieron un complejo pinza PCP de rutenio *para*-hidroxi sustituido, capaz de alternar entre dos estados dependiendo del disolvente en el cual se encuentre (**Esquema 11**). El protón fenólico juega un papel importante; su abstracción con una base puede generar dos estructuras resonantes, las cuales poseen distintos colores. En disolventes polares, como metanol y acetona, el complejo es amarillo, y se favorece la especie zwitterionica (**a**), mientras que en disolventes menos polares, como benceno o THF, el complejo es rojo y se favorece la estructura de metaloquinona (**b**).



Esquema 11. Interruptor molecular derivado de Ru(II).

<sup>29</sup> a) Van der Boom, M. E.; Milstein, D. Chem. Rev. 2003, 103, 1759. b) A. C. Albéniz, p. Espinet, B. Martín-Ruiz, D. Milstein. Organomet. 24(2005) 3679.

Los compuestos pinza han sido empleados para preparar sensores químicos. En 1986, van Koten<sup>30</sup> describió la reacción de SO<sub>2</sub> con una serie de complejos pinza NCN de Pt(II) (**Esquema 12**). La reacción puede ocurrir en estado sólido o en disolución, además es completamente reversible. Después de la coordinación de SO<sub>2</sub> a Pt(II), el complejo adquiere color, pasando de incoloro a un color anaranjado brillante, lo cual es diagnóstico de la presencia de SO<sub>2</sub>. El sistema es tan sensible que puede detectar concentraciones de ppm de este gas. Posteriormente, esta aplicación se extendió a sistemas dendriméricos y derivados de aminoácidos provenientes de compuestos pinza de Pt(II). Todo esto permitió ampliar aún más sus aplicaciones, ya que su uso es posible en química analítica, ciencias forenses y ambientales.



*Esquema 12. Reacción reversible de SO<sub>2</sub> con compuestos pinza NCN de Pt(II).*

A pesar de los ejemplos anteriores, los complejos pinza POCOP han sido poco empleados en el área de materiales. Un ejemplo sobresaliente fue descrito por Morales y Dorazco en 2017<sup>3</sup>. Ellos emplearon una serie de complejos pinza POCOP de Ni(II) *para*-hidroxi sustituidos como sensores colorimétricos de diferentes iones (**Esquema 13**): como Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CN<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

---

<sup>30</sup> Terheijden, J.; Van Koten, G.; Mul, W. P.; Stufkens, D. J.; Muller, F.; Stam, C. H. *Organometallics* 1986, 5, 519.

La respuesta frente a  $\text{CN}^-$  y  $\text{F}^-$  fue muy buena, logrando su detección a escala micromolar. De acuerdo con los autores el sitio de unión del ion ocurre en el Ni(II), mediante el intercambio del ligante cloro por el ion correspondiente.

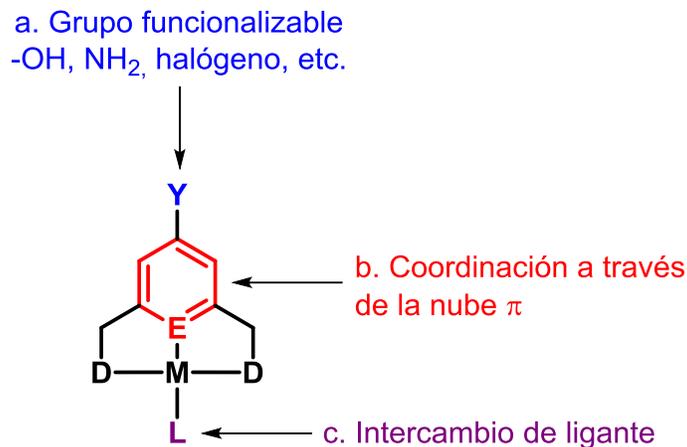


*Esquema 13. Sensores colorimétricos derivados de complejos pinza POCOP de Ni(II).*

#### 2.1.4 Funcionalización de compuestos pinza

La funcionalización de los compuestos pinza proporciona la posibilidad de expandir sus aplicaciones.<sup>1</sup> Ésta se puede realizar a través de diferentes estrategias (**Esquema 14**). Dependiendo de la estructura del complejo se pueden distinguir tres tipos:

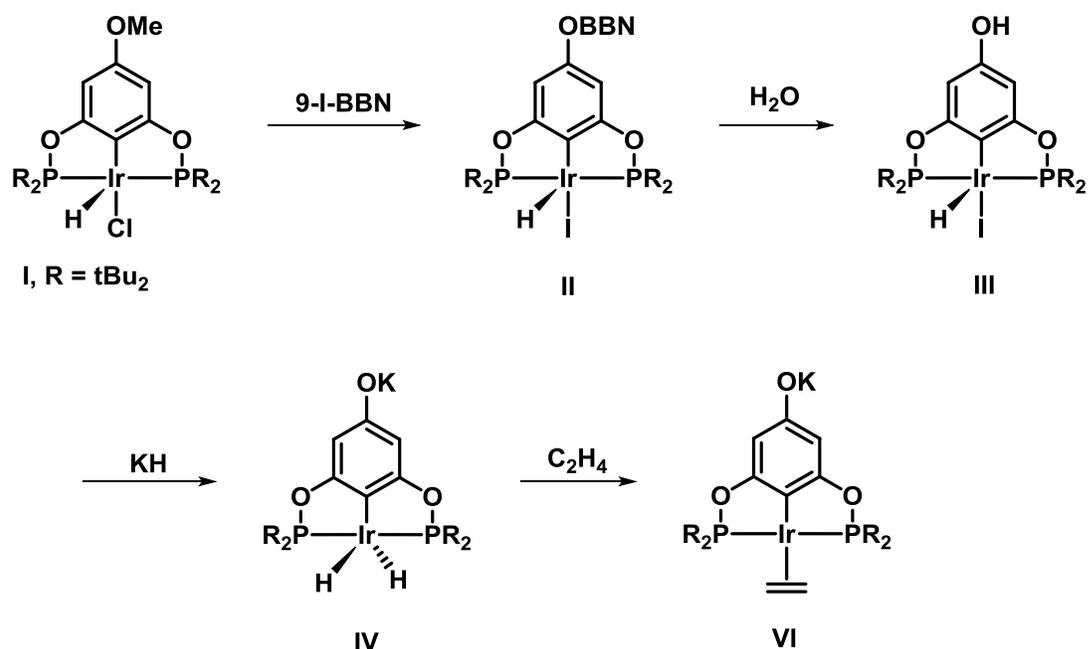
- a. Presencia de un grupo que pueda ser fácilmente funcionalizable, como por ejemplo  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ , entre otros.
- b. Coordinación del fragmento aromático de la nube  $\pi$  como ligantes con otros metales.
- c. Intercambio de ligante.



Esquema 14. Posibles sitios de funcionalización de compuestos tipo pinza.

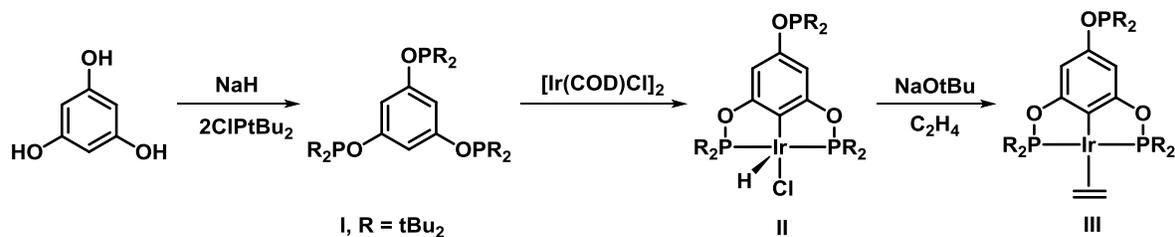
Los distintos grupos funcionales que se incorporen al complejo pinza modificarán las propiedades químicas y físicas del compuesto resultante. Por ejemplo Brookhart y colaboradores<sup>31</sup> describieron la preparación de una serie de complejos pinza POCOP de Ir *para*-sustituidos, en los cuales los ligantes incorporaban los fragmentos  $-OPR_2$ . La síntesis de los derivados fue lograda en pocos pasos de reacción, empezando con la desprotección del grupo metoxi de (I) con 9-yodo-9-boraciclo-[3.3.1]nonano (9-I-BBN) (**Esquema 15**). Posteriormente, el grupo 9-I-BBN fue hidrolizado con agua generando (III). La especie di-hidruro (IV) fue sintetizada por la adición de dos equivalente de KH a una disolución de (III). Finalmente, (IV) reacciona con etileno para formar (V).

<sup>31</sup> Huang, Z.; Brookhart, M.; Goldman, A. S.; Kundu, S.; Ray, A.; Scott, S. L.; Vicente, B. C. *Adv. Synth. And Catal.* 2009, 351, 188.



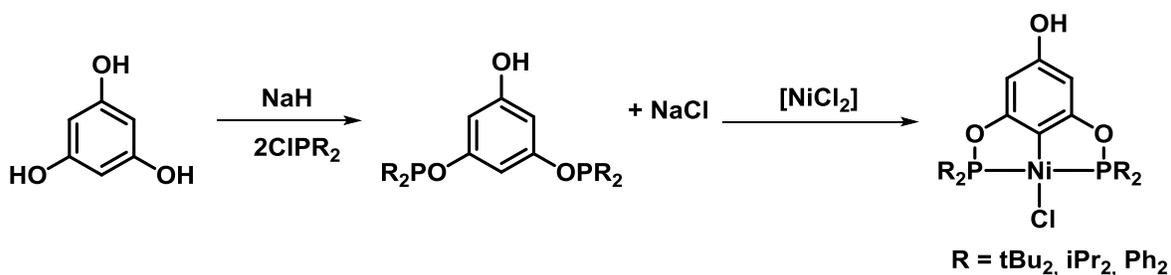
Esquema 15. Preparación de una serie de complejos pinza para sustituidos.

Por otro lado, la preparación de los derivados  $\text{-OPR}_2$  fue realizada en tres pasos (**Esquema 16**). El primer paso consiste en la formación del ligante POCOP (I) a partir del floroglucinol y tres equivalentes de cloruro de fosfina. De esta manera, el grupo hidroxilo es 'protegido' con el fragmento  $\text{-OPR}_2$ , permitiendo la coordinación y formación del complejo hidruro de iridio (II). Posteriormente, el complejo es tratado con una base fuerte en presencia de etileno para formar el complejo (III).



Esquema 16. Preparación de una serie de complejos pinza para  $\text{-OPR}_2$  sustituidos.

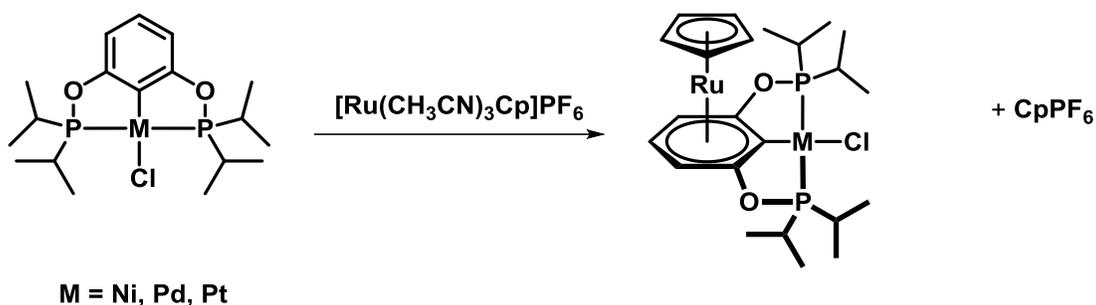
Nuestro grupo de investigación también ha contribuido al desarrollo de complejos pinza *para*-funcionalizados. En el 2015 se desarrolló una ruta sencilla para una serie de complejos *para*-hidroxi sustituidos. Los complejos fueron preparados como se muestra en el **Esquema 17**. El primer paso consiste en la desprotonación de floroglucinol con NaH seguido de la adición de dos equivalentes de la cloro fosfina correspondiente. En este paso es muy importante controlar la estequiometría, ya que de esta manera se evita proteger uno de los tres grupos –OH. Después, se añade NiCl<sub>2</sub>, obteniendo el complejo deseado.<sup>32</sup>



*Esquema 17. Síntesis de complejos pinza POCOP para-hidroxi sustituidos.*

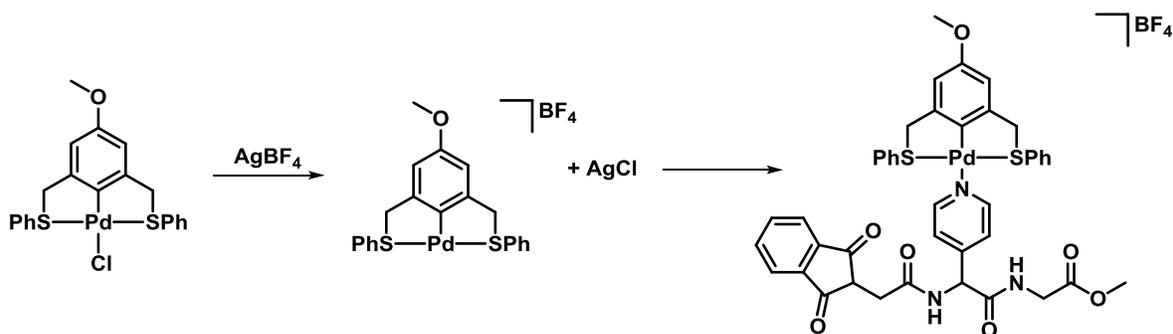
La presencia de anillos aromáticos en la estructura de los ligantes pinza abre la posibilidad de coordinar un metal extra a través de la nube electrónica  $\pi$ . La coordinación se puede realizar una vez formado el compuesto pinza. Como se muestra en el **Esquema 18** la reacción entre [Ru(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Cp]PF<sub>6</sub> con el complejo de Ni, Pd o Pt genera la especie bimetálica tipo sándwich correspondiente.

<sup>32</sup> García-Eleno M. A.; Padilla-Mata E.; Estudiante-Negrese F.; Pichal-Cerda F.; Hernández-Ortega S.; Toscano R. A.; Morales-Morales D. *New J. Chem.*, 2015, 3361.



*Esquema 18. Síntesis de complejos heterobimetálicos.*

Finalmente, si se intercambia el ligante restante por un fragmento adecuado, permite la formación de metalodendrimeros, funcionalización de superficies, cadenas poliméricas, entre otros. El grupo de investigación de van Koten logró incorporar un ligante derivado de aminoácido a un complejo tipo pinza de Pd(II). El **Esquema 19** muestra su ruta de síntesis. El primer paso consiste en la formación de una especie iónica mediante la remoción del ligante cloro con  $\text{AgBF}_4$ . De esta manera se crea un sitio de coordinación vacante que puede ser ocupado por otro ligante, en este caso un aminoácido.<sup>33</sup>



*Esquema 19. Funcionalización de un compuesto pinza SCS de Pd(II).*

<sup>33</sup> Gerhardt, W. W.; Weck, M. J. *Org. Chem.* 2006, 71, 6333.

### 2.1.5 Ligantes tiolatos fluorados

Los compuestos que contienen azufre son excelentes ligantes que forman complejos con prácticamente todos los metales de transición. Los tiolatos fluorados son llamados mercaptanos, debido a que se enlazan muy fuerte con el mercurio y por lo tanto 'lo captura'. Esta capacidad ha resultado útil para preparar antidotos contra envenenamiento por metales pesados. Sin embargo, esta gran afinidad puede resultar contraproducente para diseñar catalizadores, ya que el azufre 'envenena' a la mayoría de catalizadores.

Los ligantes tiolato (R-S) tienen una carga negativa en el azufre y son de los mejores nucleófilos existentes comparados con los de carbono, oxígeno y nitrógeno, por lo que son excelentes ligantes. Entre todos los ligantes conocidos, los tiolatos fluorados han llamado mucho la atención, ya que en química de coordinación se asocian principalmente con procesos de catálisis, como acoplamientos C-C tipo Heck, y Suzuki-Miyaura, y en procesos de desulfuración e hidroformilación<sup>34</sup>, entre otras aplicaciones. Esto principalmente se debe a la alta polaridad de los enlaces C-F de estos tiolatos, que modifican la densidad electrónica del centro metálico y favorece mayores porcentajes de conversión. Por esta razón el número de átomos de flúor enlazados al anillo aromático afecta de manera considerable la reactividad catalítica del centro metálico,<sup>35</sup> obteniéndose una mejor actividad catalítica para compuestos casi o totalmente fluorados ( $-\text{SR}_{\text{F}_4}$  y  $-\text{SR}_{\text{F}_5}$ ).

---

<sup>34</sup> Morales-Morales D., Redón R., Zheng Y., Dilworth J. R., *Inorg. Chim. Acta.*, 2002, 328, 39.

<sup>35</sup> Fierro-Arias J., Morales-Morales D. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 2005, 233, 17.

Además, los tiolatos fluorados presentan propiedades muy interesantes desde el punto de vista del área de materiales, ya que estos fragmentos tienden a formar interacciones  $\pi$ - $\pi$ , lo que ha permitido el desarrollo de estructuras supramoleculares.

Por otro lado, los tiolatos son componentes muy importantes para el desarrollo de nuevos fármacos; en particular se han desarrollado algunas moléculas derivadas de este grupo con propiedades antibióticas y antifúngicas.<sup>36 37</sup>

---

<sup>36</sup> Wang, H. K.; Bastow, K. F.; Consentino, L. M.; Lee, K. H. J. Med. Chem. 1996, 39, 1975

<sup>37</sup> Lawrencw, L. W.; Lightowler, M.; Purohit, A.; Reed, M. J.; Potter, B. V. J. Steroid Biochem. Mol, 1996, 57, 79.

# CAPÍTULO 3

---

## 3.1 OBJETIVO

Sintetizar y caracterizar una serie de complejos POCOP de Ni(II) que contengan ligantes tiolato fluorados. Además, estudiar las interacciones supramoleculares que presenten en estado sólido.

### 3.1.1 Objetivos particulares

- Analizar cada uno de los compuestos mediante resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas, análisis elemental y rayos X.
- Mejorar la metodología experimental.
- Realizar el análisis estructural en estado sólido de los complejos.

# CAPÍTULO 4

---

## 4.1 HIPÓTESIS

Será posible la síntesis de compuestos tipo pinza POCOP de Ni(II) con tiolatos fluorados. La presencia de anillos aromáticos fluorados favorecerán las interacciones no covalentes en estado sólido.

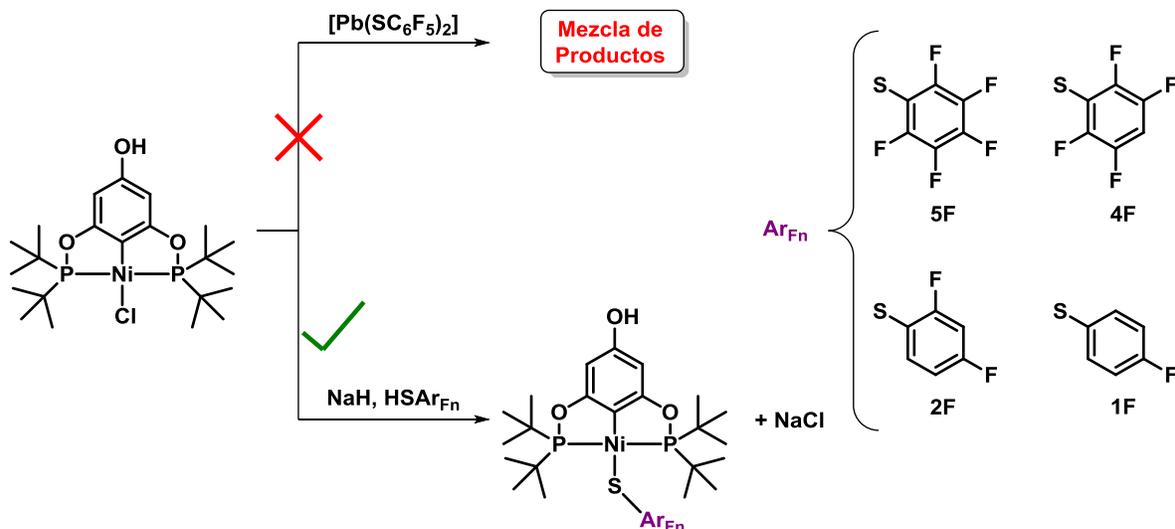
# CAPÍTULO 5

---

## 5.1 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para realizar nuestro estudio se decidió emplear el complejo (**compuesto I, R=tBu<sub>2</sub> del esquema 13**) como compuesto inicial, ya que los grupos terbutilos le proporcionan una excelente solubilidad en la mayoría de disolventes orgánicos. Inicialmente, para el intercambio del ligante cloro por tiolatos arílicos fluorados (2,3,4,5,6-pentafluorobencenotiol, 2,3,5,6-tetrafluorobencenotiol, 2,4 difluorobencenotiol y 4-fluorobencenotiol) se intentaron dos metodologías distintas (**Esquema 20**). En primer lugar, se hizo reaccionar el compuesto pinza (**compuesto I, R=tBu<sub>2</sub> del esquema 13**) con [Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]. En nuestro grupo de investigación esta metodología es ampliamente usada para realizar reacciones de metátesis de ligante, ya que la precipitación del halogenuro de plomo proporciona la fuerza motriz para que la reacción ocurra. Sin embargo, empleando esta metodología se obtienen mezclas de productos inseparables, por lo cual se decidió emplear otra estrategia: Hacer reaccionar el tiol correspondiente con una base (NaH) y posteriormente añadir el complejo (**compuesto I, R=tBu<sub>2</sub> del esquema 13**) así se genera el producto deseado con rendimientos excelentes, yendo de 85 % al 95 %. En este caso la precipitación de cloruro de sodio favorece que la reacción ocurra de una manera sencilla y rápida.

Todos los complejos fueron caracterizados mediante RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , espectrometría de masas y análisis elemental. A continuación se describe con detalle la caracterización de todos los complejos.



Esquema 20. Ruta de síntesis de los complejos tipo pinza de Ni(II) con ligantes tiolato fluorados.

### 5.1.1 Caracterización de los complejos por RMN de $^1\text{H}$

Como era de esperarse, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos fueron muy similares entre sí. Se puede observar en la **Figura 1** que todos los complejos muestran la señal asignada a  $\text{H}^1$  y al fragmento tBu en 6.0 y 1.5 ppm, respectivamente. Interesantemente, la señal del  $-\text{OH}$  solamente se observa en los complejos **5F**, **2F** y **1F** en 4.6 ppm. Las señales características de los ligantes tiolato fluorados se exhiben como multipletes en la zona de hidrógenos aromáticos. El complejo **4F** mostró una señal multiplete en 6.67 – 6.55 ppm para el hidrógeno asignado al ligante tiolato, mientras que para **2F** (7.54 – 7.39 y 6.70 – 6.55 ppm) y **1F** (7.43 – 7.35 y 6.79 – 6.68 ppm) aparecen dos señales. Todo lo anterior es congruente con las estructuras propuestas para los complejos.

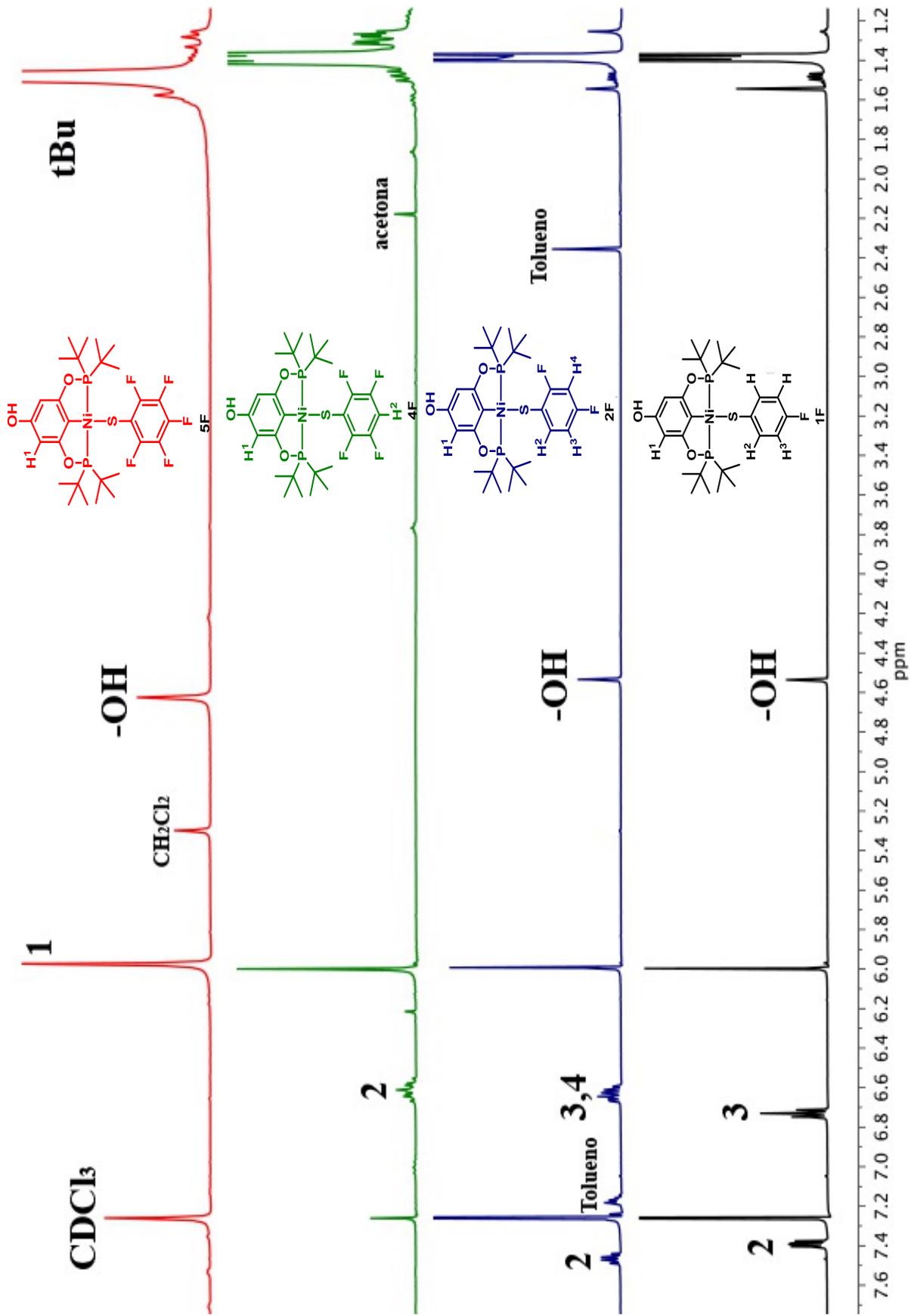


Figura 1. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos. 500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $24^\circ\text{C}$ .

### 5.1.2 Caracterización de los complejos por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Al igual que en el caso anterior, los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos son muy similares entre sí. En la **Figura 2** se muestra una comparativa de los espectros obtenidos. Como se puede observar la señal asignada al carbono metalado (d) se desplaza hacia campo bajo conforme el ligante tiolato contiene menos átomos de flúor. Las señales de los ligantes tiolato fluorados aparecen en la región de carbonos aromáticos. Debido al acoplamiento del átomo de flúor con carbono, las señales de los carbonos fluorados aparecen como señales de baja intensidad y múltiples. Un ejemplo representativo es el compuesto **1F**; en este caso el carbono fluorado (h) se observa como una señal doble, con una constante de acoplamiento C-F a un enlace ( $^1J_{\text{C-F}}$ ) de 241.5 Hz. Como era de esperarse la constante de acoplamiento C-F va disminuyendo conforme aumenta la distancia de los carbonos con el átomo de flúor. Los átomos de carbono (f) y (g) aparecen como señales dobles en 135.5 y 114.8 ppm, con una constante de acoplamiento C-F de ( $^3J_{\text{C-F}}$ ) 7.1 y ( $^2J_{\text{C-F}}$ ) 20.9 Hz, respectivamente. Finalmente, las señales del grupo tertbutilo se muestran en 40 y 25 ppm. El resto de señales se encuentran convenientemente asignadas en la **Figura 2**, las cuales son congruentes con las estructuras propuestas.

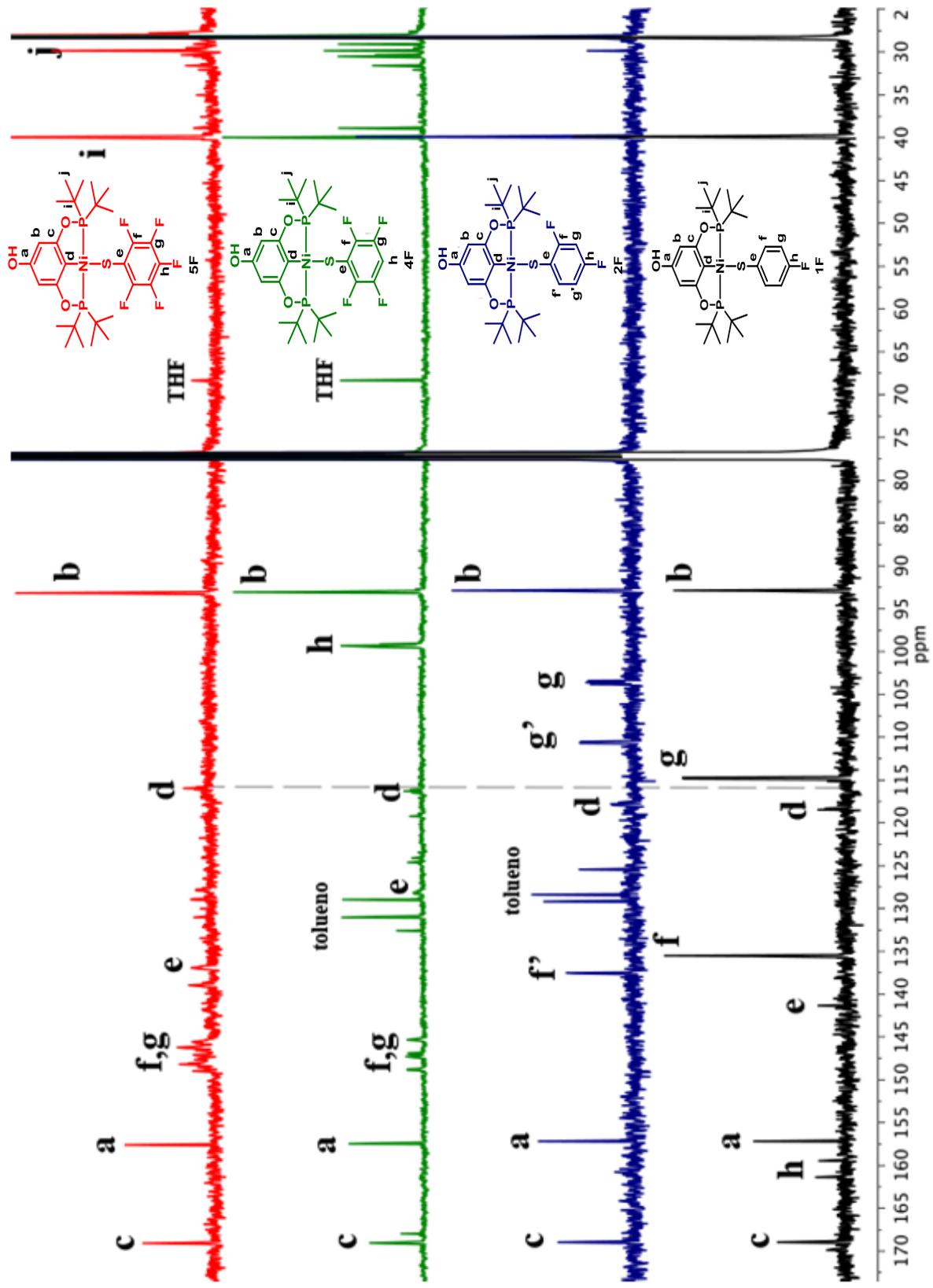


Figura 2. Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos. 125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 24°C.

### 5.1.3 Caracterización de los complejos por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$

Los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  de los complejos confirman la presencia de los ligantes tiolatos fluorados (**a**, **Figura 3**). El complejo **5F** muestra tres señales; un doblete en -131.2 ppm ( $^3J_{\text{F-F}} = 20.6$  Hz), un triplete en -147.6 ( $^3J_{\text{F-F}} = 20.9$  Hz) y un multiplete en el intervalo -158.7 – -159.9 ppm. Debido a la simetría que presentan los complejos **4F** y **2F**, ambos exhiben dos señales múltiples. Como era de esperarse el complejo **1F**, el cual posee un átomo de flúor, muestra una sola señal múltiple en -121.7 – -121.8 ppm.

Finalmente, los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los complejos (**b**, **Figura 3**) confirman que los ligantes fosfinitos toleraron las condiciones de reacción. Interesantemente, conforme se disminuye el número de átomos de flúor, la señal se desplaza muy ligeramente hacia campo bajo. Sin embargo, el complejo que solamente contiene un flúor (**1F**) no sigue esta tendencia, y el desplazamiento químico observado es menor en comparación con **5F** (189.9 ppm (**5F**) vs 189.7 ppm (**1F**)). Todo lo anterior es congruente con las estructuras propuestas para los complejos.

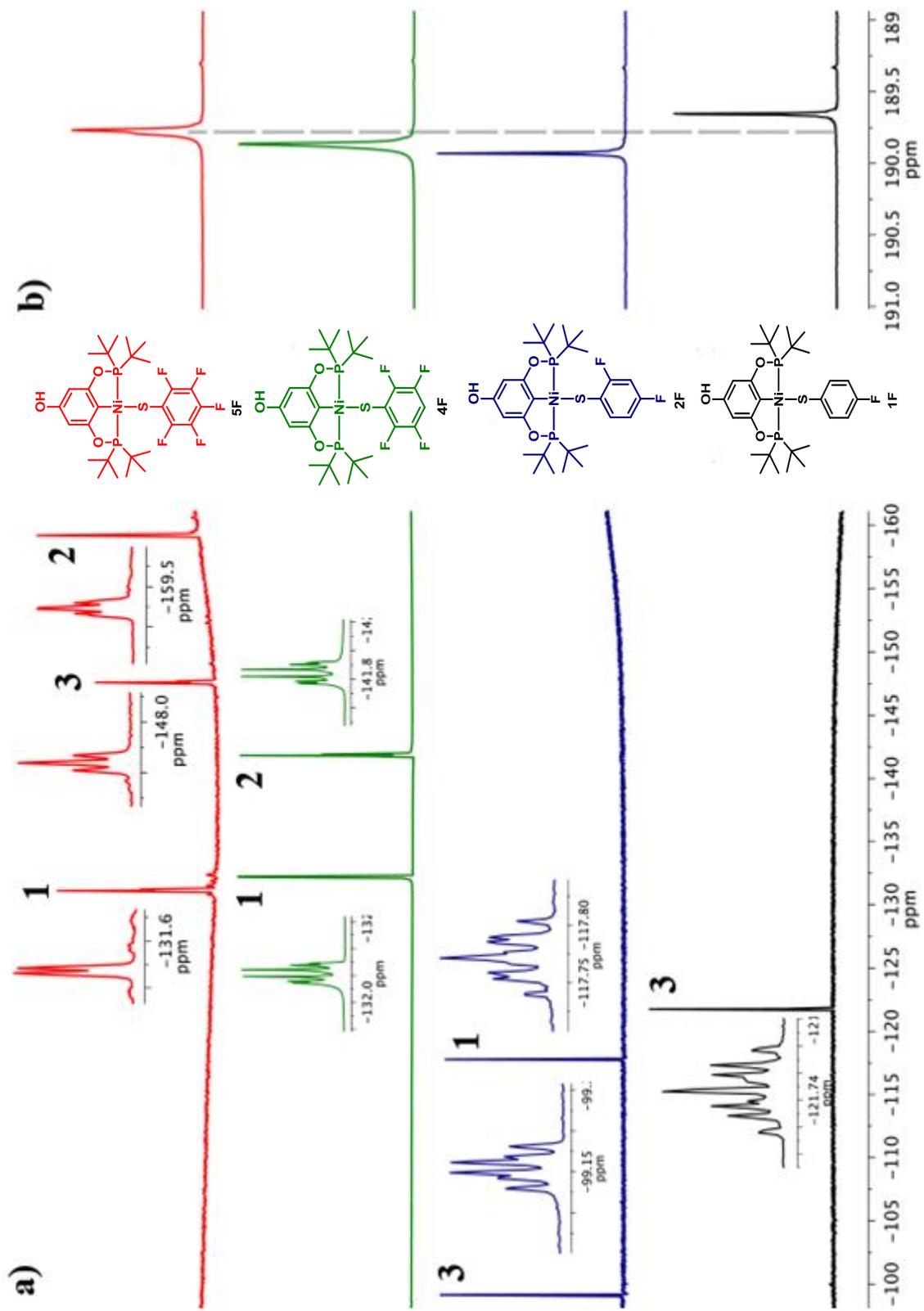


Figura 3. Espectros de RMN de a)  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  y b)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los complejos. a) 471 MHz, b) 202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $24^\circ\text{C}$ .

## 5.1.4 Espectrometría de masas y análisis elemental de los complejos

### *Espectrometría de masas y análisis elemental de 1F*

El espectro de masas FAB<sup>+</sup> se muestra en la **Figura 4**, en el cual el ion molecular se encuentra en 598 m/z, coincidiendo el patrón de abundancia isotópica experimental con el calculado. (FAB<sup>+</sup> MS: 598 m/z).

Por otro lado, las composiciones porcentuales experimentales de C, H y S fueron de 56.16, 7.18 y 5.32 %, respectivamente. Estos valores coinciden con los valores calculados para el complejo **1F**, siendo de 56.11, 7.23 y 5.35 %, para de C, H y S, correspondientemente.

### *Espectrometría de masas y análisis elemental de 2F*

En la **Figura 5** se muestra el espectro de masas FAB<sup>+</sup> de **2F**, en donde se observa el ion molecular [M-H]<sup>+</sup> en 615 m/z. Se observa un patrón de abundancia isotópica experimental análoga al calculado. (FAB<sup>+</sup> MS: 615 m/z)

En lo que respecta al análisis elemental, los valores que se obtiene experimentalmente para C, H y S, coinciden con los valores teóricos. Los valores calculados fueron 54.48, 6.86 y 5.19 %, mientras que los experimentales fueron de 54.61, 6.89 y 5.15 %, para los elementos antes mencionados.

### *Espectrometría de masas y análisis elemental de 4F*

La **Figura 6** muestra el espectro de masas en la técnica FAB<sup>+</sup> del complejo **4F**, en donde el ion molecular [M]<sup>+</sup> se muestra en 652 m/z, se ve un patrón de abundancia isotópica experimental similar al calculado. (FAB<sup>+</sup> MS: 652.15 m/z)

Las composiciones porcentuales teóricas para este compuesto (C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>F<sub>4</sub>NiO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>S) son de 51.48, 6.17 y 4.91 %, para C, H y S, respectivamente. Estos concuerdan con los valores experimentales encontrados, los cuales fueron 51.71, 6.10 y 4.81 %.

### ***Espectrometría de masas y análisis elemental de 5F***

El espectro de masas con la técnica FAB<sup>+</sup> del complejo **5F** se muestra en la **Figura 7** en donde el ion molecular se ubica en 670 m/z, mostrando un patrón de abundancia isotópica experimental similar al calculado. (FAB<sup>+</sup> MS: 670 m/z)

En el análisis elemental se obtuvo una composición porcentual experimental de 50.18, 5.94 y 4.79 %, para C, H y S, respectivamente. Estos valores concuerdan con los calculados teóricamente, los cuales son 50.10, 5.86 y 4.78 %, para cada uno de los elementos antes mencionados.

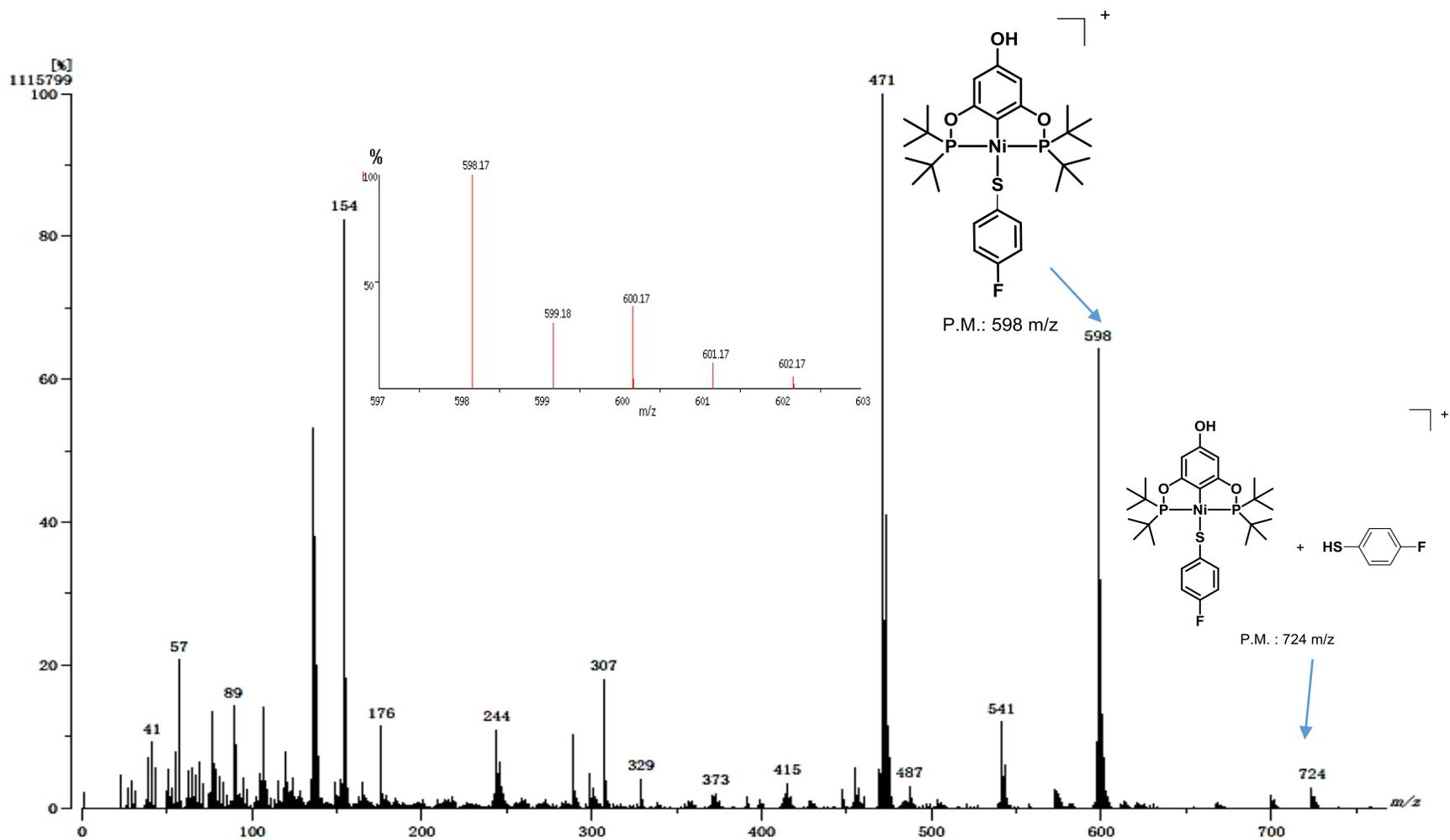


Figura 4. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de 1F.

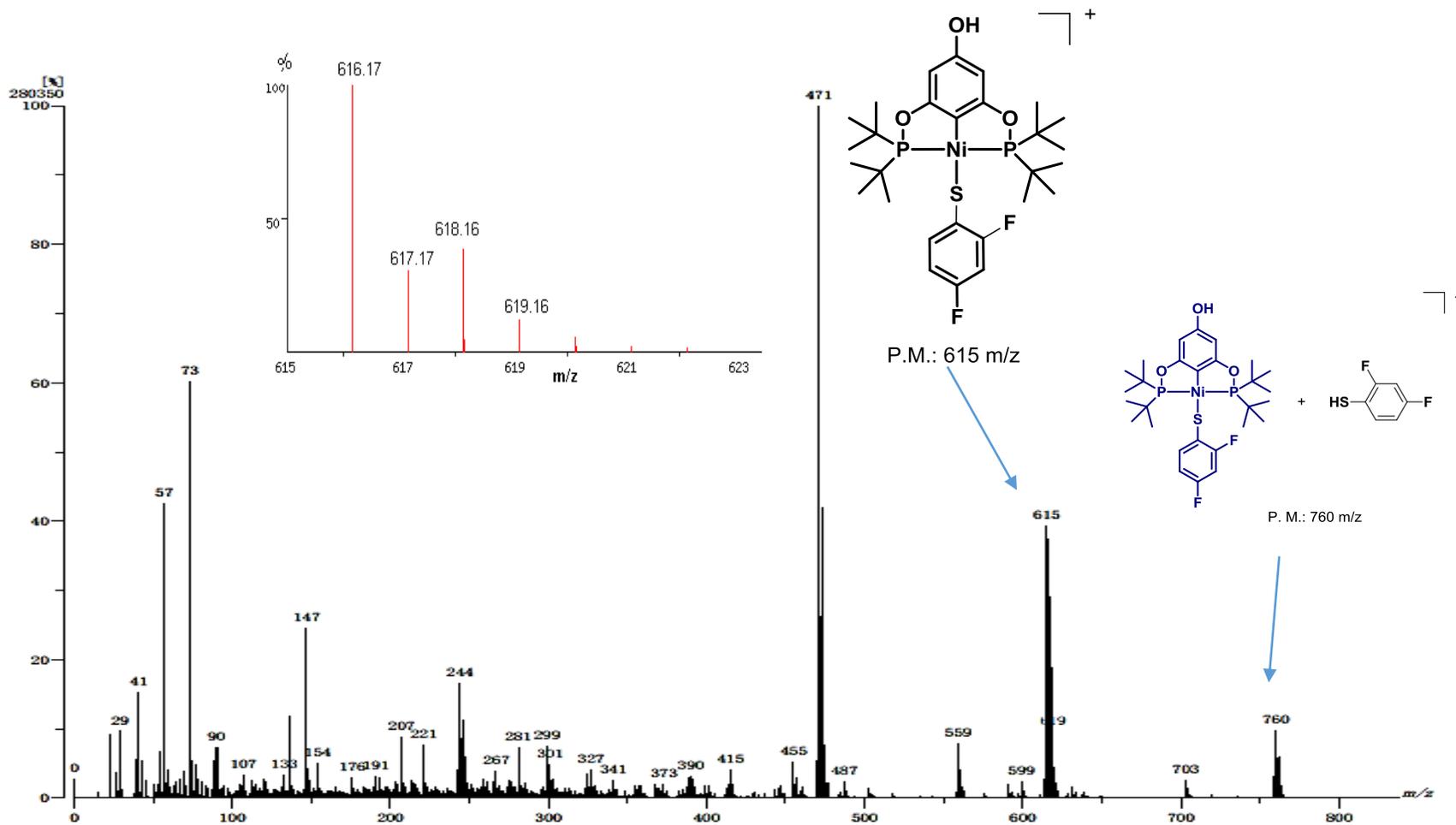


Figura 5. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de 2F.

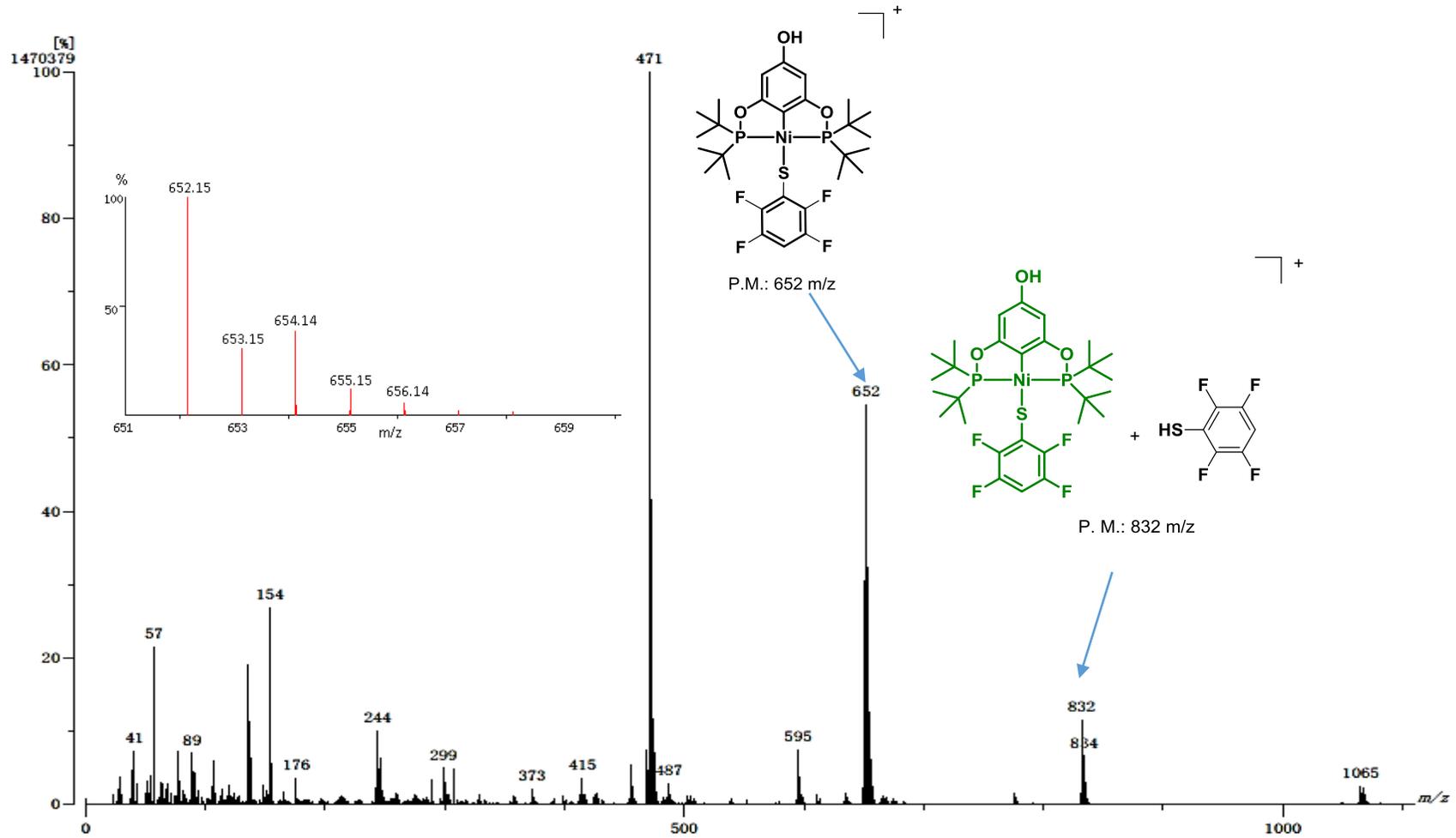


Figura 6. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de 4F.

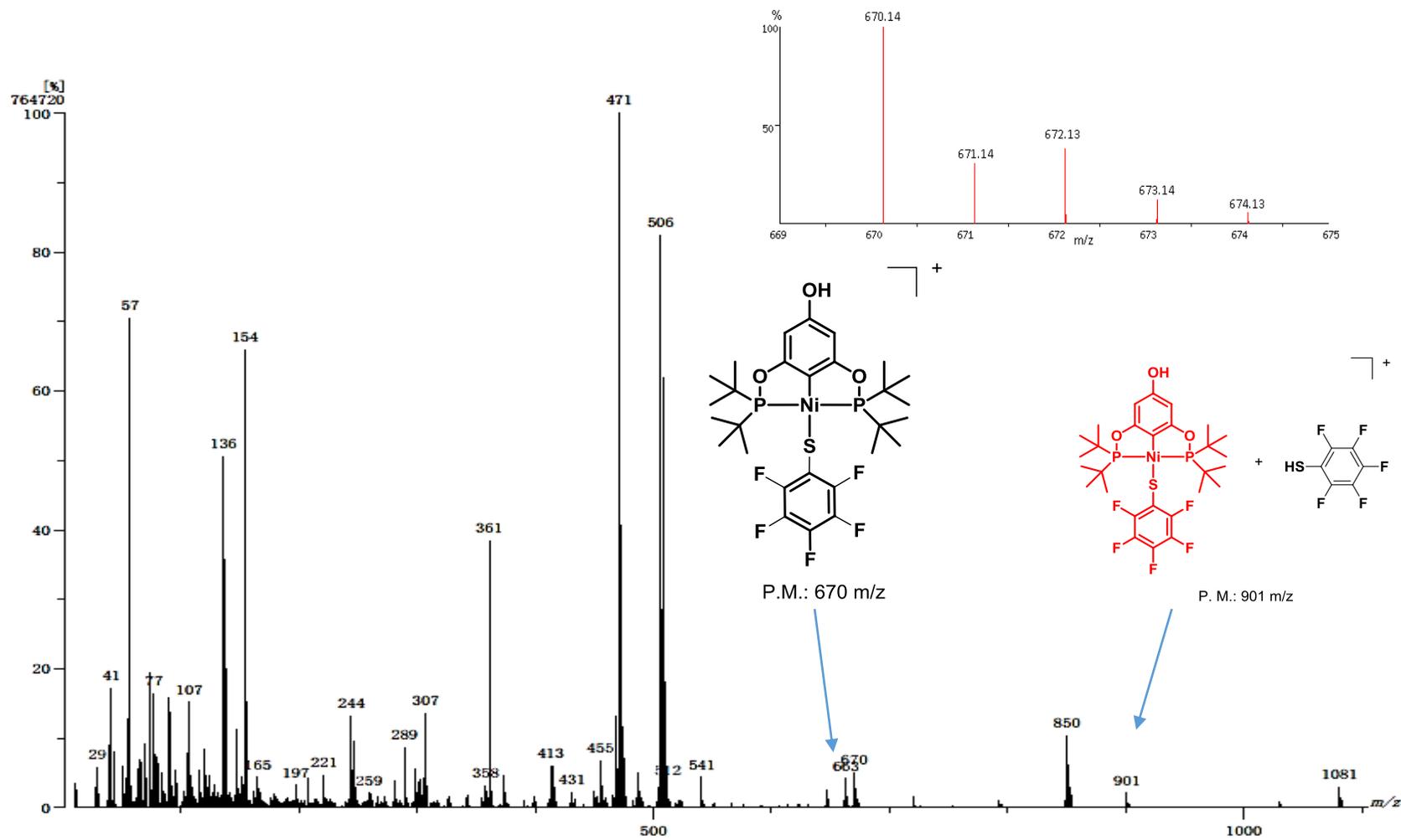
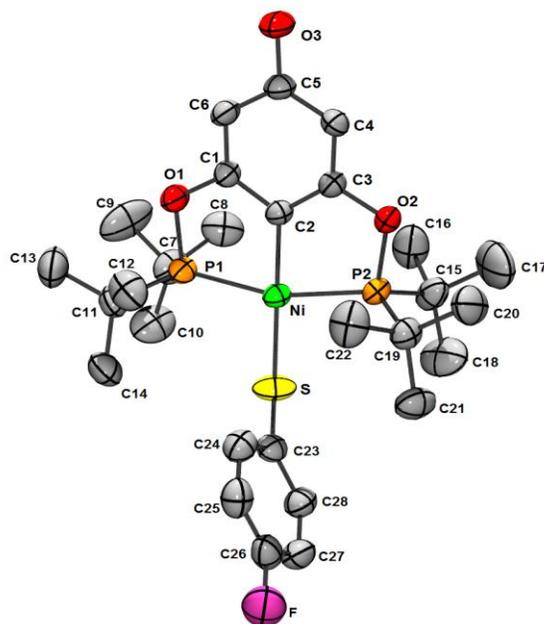


Figura 7. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de 5F.

## 5.1.5 Difracción de rayos X de 1F y 2F

### *Estructura molecular de 1F*

Los cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X de monocristal para **1F**, fueron obtenidos por difusión lenta de hexano en una disolución concentrada del complejo en etanol/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. En la **Figura 8**, se muestra la estructura molecular de **1F**; como se puede observar el átomo de níquel se encuentra coordinado al ligante tipo pinza a través de dos átomos de fósforo y un carbono, y un ligante tiolato completa su esfera de coordinación, generando una geometría de cuadrado ligeramente distorsionado alrededor del metal. Esta geometría queda más evidenciada si se considera que el ángulo que forman los átomos de C2-Ni-P2 es de 81.62(6)° (**Tabla 1**). En este mismo sentido, la distancia de enlace Ni-P2 es ligeramente más corta en comparación con Ni-P1 (2.195(6) Å vs 2.211(6) Å). Además, la distancia Ni-S1 (2.244(6) Å) es más larga que la encontrada para Ni-C2 (1.896 (2) Å).



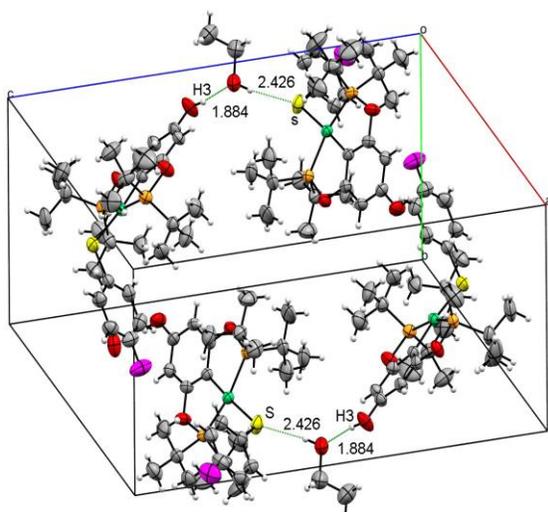
*Figura 8. Estructura molecular de 1F.*

Tabla 1. Distancias y ángulos más relevantes de **1F**.

Átomos	Longitud de enlace (Å)	Átomos	Ángulo (°)
Ni-C2	1.896(2)	C2-Ni-P2	81.62(6)
Ni-P2	2.195(6)	C2-Ni-P1	81.24(6)
Ni-P1	2.211(6)	P2-Ni-P1	162.56(2)
Ni-S1	2.244(6)	C2-Ni-S	174.31(7)
		P2-Ni-S	96.49(3)
		P1-Ni-S	100.27(3)

El complejo **1F** cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial  $P2_1/c$ . En la celda cristalina se pueden observar cuatro moléculas del complejo (**A, Figura 9**), las cuales interaccionan mediante puentes de hidrógeno que forman una molécula de etanol con dos moléculas de **1F**. La distancia  $S \cdots H-O-CH_2CH_3$  es de 2.426 Å, mientras que la distancia de  $O \cdots H-O$ -arilo es de 1.884 Å. Los ángulos encontrados para estas mismas intereracciones son de  $172.52^\circ$  y  $167.84^\circ$ , respectivamente. (**B, Figura 9**)

A)



B)

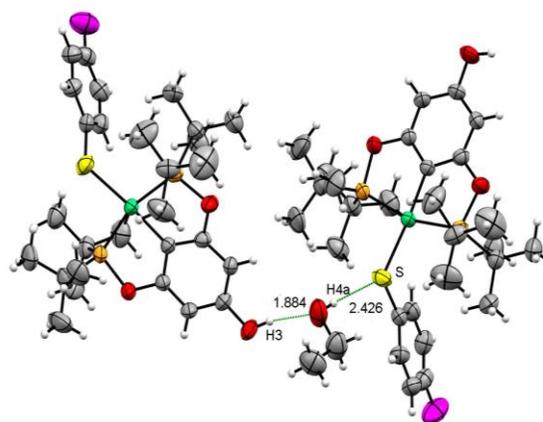
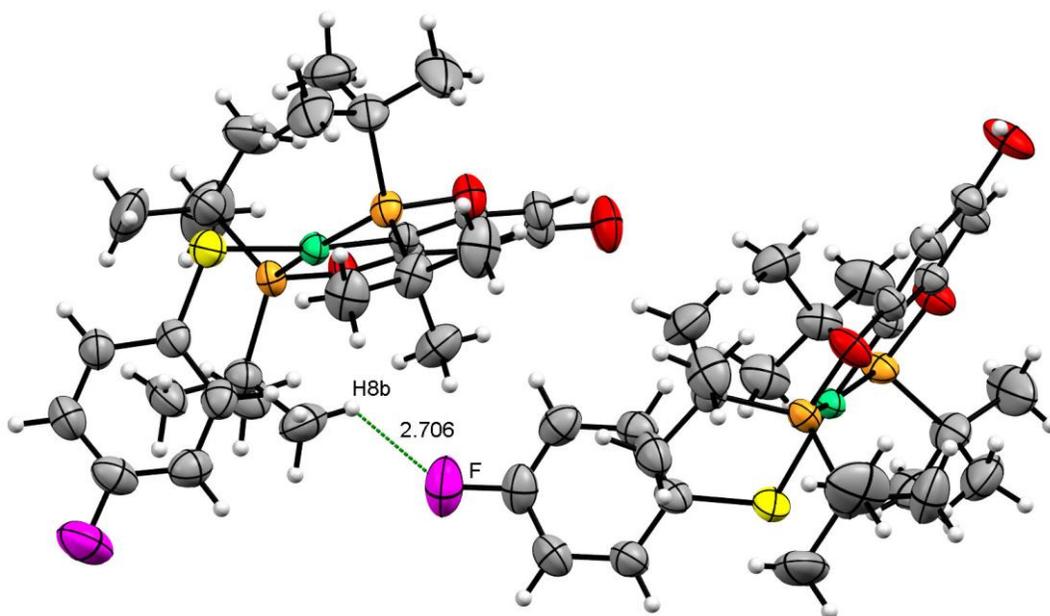


Figura 9. Celda cristalina de **1F**.

Adicionalmente, el empaquetamiento molecular revela una interacción a corta distancia entre pares de moléculas a través de un átomo de flúor e hidrógeno perteneciente al grupo tertbutilo (**Figura 10**). La distancia y ángulo de  $F\cdots H-C_{tBu}$  es de 2.706 Å y  $102.87^\circ$ , respectivamente. En el **Anexo 1**, se presenta la información cristalográfica completa.



*Figura 10. Interacciones a distancia corta en 1F.*

### **Estructura molecular de 2F**

De manera similar, cristales adecuados del complejo **2F** para su análisis por difracción de rayos X de monocristal, fueron obtenidos por difusión lenta de hexano en una disolución del complejo en  $CH_2Cl_2$ . La estructura molecular de **2F** se muestra en la **Figura 11**; como se puede observar, el átomo de níquel se encuentra coordinado al ligante tipo pinza, y un tiolato completa su esfera de coordinación, generando una geometría cuadrada plana ligeramente distorsionada, como demuestran los ángulos y distancias de enlace (**Tabla 2**).

El complejo **2F** cristalizó en un sistema triclinico con un grupo espacial P-1. En el **Anexo 2** se detalla la información cristalográfica obtenida a partir de la resolución de la estructura. Las distancias y ángulos más representativos se encuentran descritos en la **tabla 2**. Como en el caso anterior, existe un enlace Ni-P ligeramente más corto, 2.2028(12) Å para Ni-P1 vs 2.195(11) Å para Ni-P2. Asimismo, la distancia de enlace Ni-C4 y Ni-S es de 1.904(4) y 2.2432(1) Å, respectivamente.

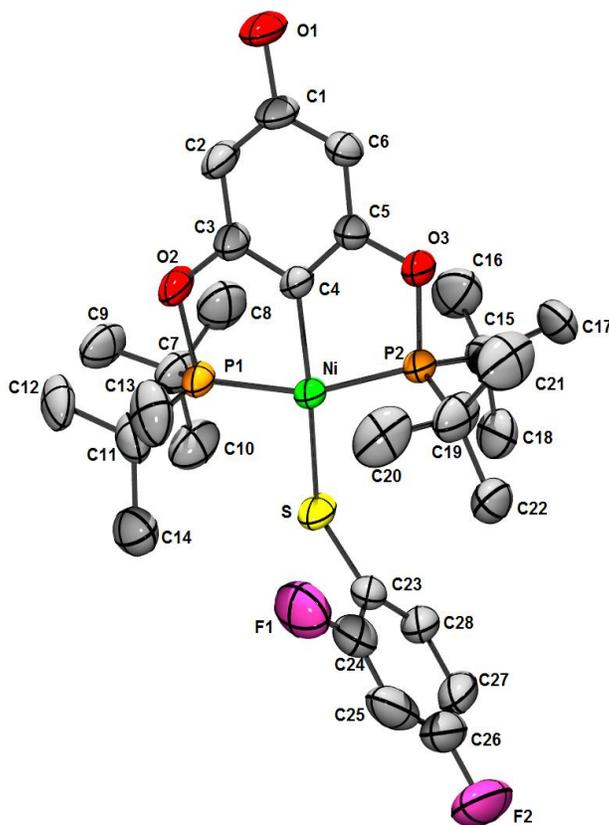


Figura 11. Estructura molecular de **2F**.

Tabla 2. Distancias y ángulos más relevantes de **2F**.

Átomos	Longitud de enlace (Å)	Átomos	Ángulo (°)
Ni-C4	1.904(4)	C4-Ni-P2	81.11(12)
Ni-P2	2.195(11)	C4-Ni-P1	80.42(12)
Ni-P1	2.2028(12)	P2-Ni-P1	161.53(4)
Ni-S	2.2432(1)	C4-Ni-S	170.03(12)
		P2-Ni-S	92.92(4)
		P1-Ni-S	105.38(4)

El empaquetamiento molecular de **2F** revela algunas interacciones supramoleculares interesantes (**Figura 12**). La primera se observa entre S...H-O-arilo, la distancia y ángulo de esta interacción es de 2.495 Å y 168.06°, respectivamente, por lo que se considera una interacción de puente de hidrógeno de fuerza débil. Otra interacción ocurre entre un C-H aromático con la nube  $\pi$  del anillo del tiolato, generando una interacción cara-borde, siendo la distancia C-H...centroide de 2.853 Å.

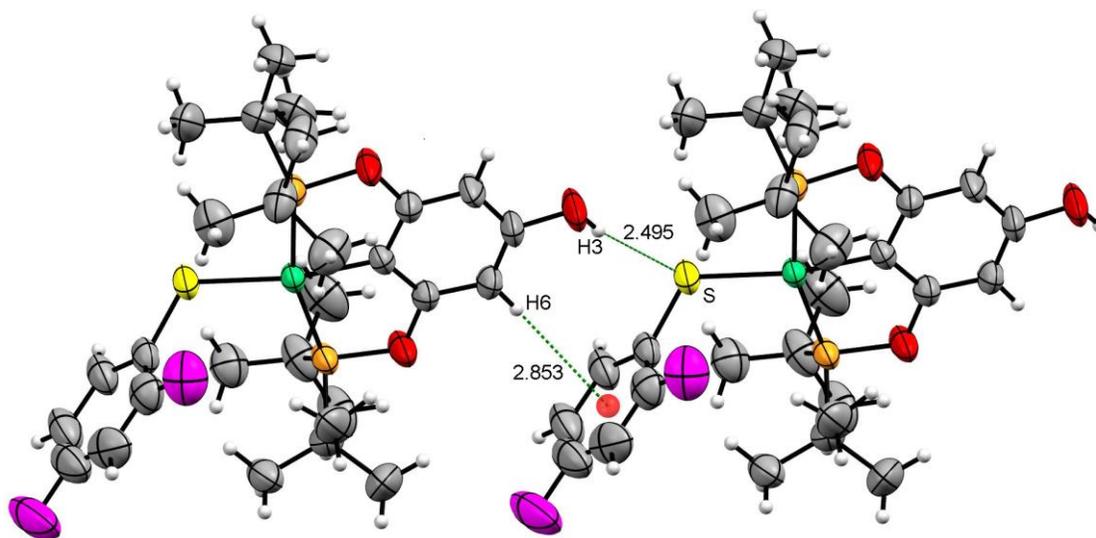


Figura 12. Interacciones borde-cara y puente de hidrógeno presentes en **2F**.

# CAPITULO 6

---

## 6.1 CONCLUSIONES

- Se logró sintetizar una serie de cuatro complejos nuevos del tipo POCOP de Ni(II) con ligantes tiolatos fluorados.
- Fue posible la caracterización completa de los compuestos sintetizados mediante técnicas convencionales RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , MS-FAB<sup>+</sup> y análisis elemental.
- La estructura molecular de dos complejos (**1F** y **2F**), fueron elucidadas de manera inequívoca mediante difracción de rayos X de monocristal, confirmando que el tiolato fluorado se encuentra coordinado al centro metálico.
- Adicionalmente, se desarrolló y optimizó la metodología experimental para obtener rendimientos altos (82-98%) de los diferentes compuestos pinza.

Trabajo a futuro:

- Se realizara catálisis con los compuestos elaborados.
- Estos son importantes para la industria de materiales y fármacos.

# CAPÍTULO 7

---

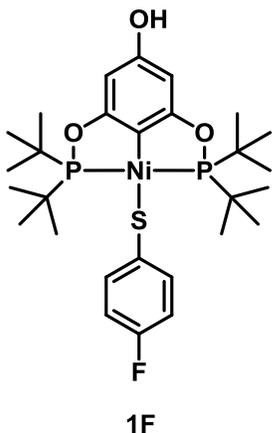
## 7.1 PARTE EXPERIMENTAL

Todos los reactivos y disolventes fueron obtenidos de Sigma Aldrich, y fueron empleados como se recibieron. Los espectros de RMN fueron obtenidos en un equipo Bruker-Avance de 300 MHz para  $^1\text{H}$ , a 282 MHz para  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ , 75 MHz para  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y a 121 MHz para  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Los disolventes utilizados fueron  $\text{CDCl}_3$  y  $\text{DMSO-d}_6$ . La determinación por medio de difracción de rayos X de monocristal fueron realizadas en un difractómetro Bruker SMART APEX. Para la obtención de los puntos de fusión de todos los compuestos se utilizó un aparato BARNSTEAD ELECTROTHERMAL 9300. Se utilizó una balanza analítica modelo EXPLORER PRO de la marca OHAUS, con resolución de 0.0001 g. El equipo de resonancia magnética nuclear utilizado fue un Bruker-Avance de 300MHz, se usó  $\text{DMSO-d}_6$  y  $\text{CDCl}_3$  como disolvente y TMS como estándar interno. Se utilizó un equipo JOEL JMS-SX 102A para el análisis de las masas de todos los compuestos por el método de bombardeo rápido de átomos ( $\text{FAB}^+$ ).

### Síntesis general de los complejos.

A una suspensión de NaH (12 mg, 0.5 mmol) en THF se le añadió el tiol fluorado (0.42 mmol) correspondiente. La mezcla se dejó en agitación durante 20 min a temperatura ambiente. Pasado este tiempo se le añadió el complejo (**compuesto I, R=tBu<sub>2</sub> del esquema 13**, 210 mg, 0.42 mmol). La mezcla se dejó reaccionar durante 24 h a temperatura ambiente. Después, todos los volátiles fueron removidos al alto vacío. El sólido obtenido fue purificado mediante columna cromatográfica empleando tolueno como eluyente.

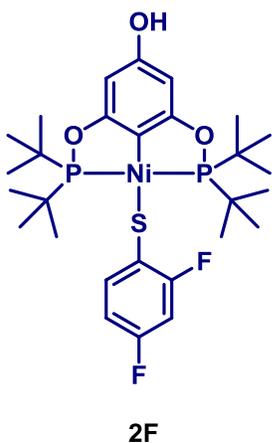
### Síntesis de 1F



Para la síntesis de **1F** se empleó 4-fluorobencenotiol (53.8 mg, 0.42 mmol). Rendimiento: 239 mg (95%). <sup>1</sup>H RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.43 – 7.35 (m, 2H), 6.79 – 6.68 (m, 2H), 6.00 (s, 2H), 4.54 (s, 1H), 1.44 – 1.31 (m, 36H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.0 (t, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 9.2 Hz), 160.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 241.5 Hz), 157.2, 141.3, 135.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-F</sub> = 7.1 Hz), 118.8 – 118.0 (m), 114.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 20.9 Hz), 92.9 (t, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5.9 Hz), 39.9, 28.3. <sup>19</sup>F RMN (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -121.68 – -121.80 (m). <sup>31</sup>P RMN (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 189.66. FAB<sup>+</sup> MS: 698 m/z.

Análisis elemental: calculado (C<sub>28</sub>H<sub>43</sub>FNiO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>S) C, 56.11; H, 7.23; S, 5.35. Experimental: C, 56.16; H, 7.18; S, 5.32. Punto de fusión: 236 – 237 °C.

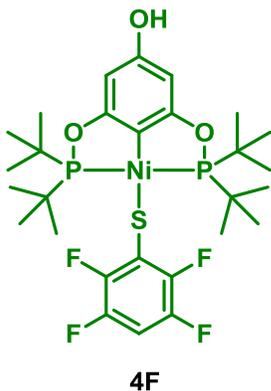
### Síntesis de 2F



Para la síntesis de **2F** se empleó 2,4-difluorobencenotiol (61.4 mg, 0.42 mmol). Rendimiento: 244 mg (94 %). <sup>1</sup>H RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.54 – 7.39 (m, 1H), 6.70 – 6.55 (m, 2H), 5.99 (s, 2H), 4.53 (s, 1H), 1.43 – 1.33 (m, 36H). <sup>13</sup>C RMN (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 169.0 (t, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 8.9 Hz), 157.2, 137.8 – 137.2 (m), 118.72 – 116.79 (m), 110.61 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 20.8 Hz), 105.85 – 102.06 (m), 93.64 – 91.77 (m), 40.29 – 39.69 (m), 28.26. <sup>19</sup>F RMN (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -98.76 – -99.52 (m), -

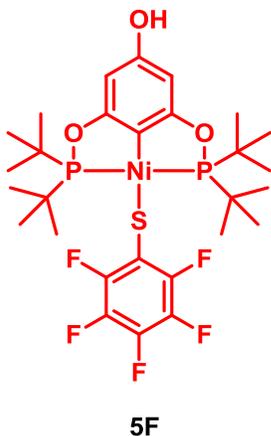
117.55 – -118.07 (m). <sup>31</sup>P RMN (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 189.93. FAB<sup>+</sup> MS: 615 m/z. Análisis elemental: calculado (C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>F<sub>2</sub>NiO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>S) C, 54.48; H, 6.86; S, 5.19. Experimental: C, 54.61; H, 6.89; S, 5.15. Punto de fusión: 185 – 186 °C.

### Síntesis de 4F



Para la síntesis de **4F** se empleó 2,3,5,6-tetrafluorobencenotiol (76.5 mg, 0.42 mmol). Rendimiento: 244 (89 %).  $^1\text{H}$  RMN (301 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.70 – 6.51 (m, 1H), 6.00 (s, 2H), 1.54 – 1.28 (m, 36H).  $^{13}\text{C}$  RMN (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.1 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 8.9$  Hz), 157.5, 149.0 – 148.5 (m), 147.5 – 147.1 (m), 147.2 – 146.7 (m), 145.6 – 144.9 (m), 128.5 – 127.8 (m), 116.3 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 20.9$  Hz), 99.32 (t,  $^2J_{\text{C-F}} = 23.3$  Hz), 93.06 (t,  $^3J_{\text{C-P}} = 6.1$  Hz), 39.98 (t,  $^1J_{\text{C-P}} = 7.1$  Hz), 28.19.  $^{19}\text{F}$  RMN (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -131.5 – -132.5 (m), -141.5 – -142.1 (m).  $^{31}\text{P}$  NMR (122 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  189.87. FAB<sup>+</sup> MS: 652 m/z. Análisis elemental: calculado ( $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{F}_4\text{NiO}_3\text{P}_2\text{S}$ ) C, 51.48; H, 6.17; S, 4.91. Experimental: C, 51.71; H, 6.10, S, 4.81. Punto de fusión: 238 – 239 °C.

### Síntesis de 5F



Para la síntesis de **5F** se empleó 2,3,4,5,6-pentafluorobencenotiol (84.1 mg, 0.42 mmol). Rendimiento: 245.2 (87 %).  $^1\text{H}$  RMN (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.97 (s, 2H), 4.63 (s, 1H), 1.48 (t,  $^3J_{\text{H-P}} = 6.9$  Hz, 36H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.1 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 8.7$  Hz), 157.6, 149.6 – 145.0 (m), 136.8, 116.0 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 21.0$  Hz), 93.2 (t,  $^3J_{\text{C-P}} = 6.1$  Hz), 40.0 (t,  $^1J_{\text{C-P}} = 7.2$  Hz), 28.17.  $^{19}\text{F}$  RMN (471 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -131.2 (d,  $^3J_{\text{F-F}} = 20.6$  Hz), -147.6 (t,  $^3J_{\text{F-F}} = 20.9$  Hz), -158.7 – -159.9 (m).  $^{31}\text{P}$  RMN (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  189.9. FAB<sup>+</sup> MS: 670 m/z. Análisis elemental: calculado ( $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{F}_5\text{NiO}_3\text{P}_2\text{S}$ ) C, 50.10; H, 5.86; S, 4.78. Experimental: C, 50.18; H, 5.94; S, 4.79. Punto de fusión: 183 – 184 °C.

# ANEXOS

## Anexo I. Datos cristalográficos de 1F.

Tabla 3. Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura 1F.

Código de identificación	209MMD17	
Fórmula empírica	C <sub>30</sub> H <sub>43</sub> F Ni O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S	
Peso de la fórmula	645.40	
Temperatura	298(2) K	
Sistema de cristal	monoclínico	
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub> /c	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 13.3520(7) Å b = 12.5681(6) Å c = 20.5086(10) Å	a = 90°. b = 12.5681(6)°. g = 90°.
Volumen	3322.8(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.290 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	0.780 mm <sup>-1</sup>	
F (000)	1376	
Tamaño de cristal	0.268 x 0.229 x 0.069 mm <sup>3</sup>	
γ y θ para la recopilación de datos	4.526-50.712	
Rangos de índice	-16 ≤ h ≤ 15, -14 ≤ k ≤ 15, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflexiones recogidas	22317	
Reflexiones independientes	6055 [R <sub>int</sub> = 0.0434, R <sub>sigma</sub> = 0.0398]	
Datos / restricciones / parámetros	6055/97/413	
Bondad de ajuste en F2	1.044	
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0357, wR <sub>2</sub> = 0.0948	
Índices R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.0433, wR <sub>2</sub> = 0.1020	
Mayor dif. pico y agujero	0.26/-0.28 Å <sup>-3</sup>	

Tabla 4. Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para **1F**.  $U$  (eq) se define como un tercio de la traza del tensor  $U_{ij}$  ortogonalizado.

Átomo	x	y	z	U(eq)
Ni1	2592.8(2)	1482.3(2)	3056.4(2)	35.27(10)
S1	2586.1(6)	97.6(5)	3746.3(3)	57.93(19)
P1	1485.0(4)	904.9(4)	2125.4(3)	39.41(15)
P2	3593.8(5)	2516.3(5)	3816.7(3)	40.06(15)
F1	4924.8(14)	-3689.5(14)	3310.3(11)	89.9(6)
O1	1343.5(13)	1908.1(12)	1587.2(8)	51.8(4)
O2	3621.8(14)	3668.2(12)	3435.7(7)	48.3(4)
O3	2515.1(16)	5448.4(15)	1348.8(9)	65.6(5)
C1	1938.8(17)	2790.8(17)	1856.4(11)	39.3(5)
C2	2516.7(16)	2725.0(16)	2521.4(10)	35.0(4)
C3	3057.8(17)	3658.0(16)	2765(1)	36.7(5)
C4	3064.9(18)	4558.9(17)	2384.6(11)	42.8(5)
C5	2491.8(18)	4548.9(18)	1714.5(11)	42.2(5)
C6	1913.7(18)	3661.1(17)	1444.1(11)	40.8(5)
C7	1886.7(19)	-131.4(19)	1590.7(11)	46.5(5)
C8	3010(2)	187(3)	1615.6(15)	70.9(8)
C9	1884(3)	-1250(2)	1874.1(15)	64.4(7)
C10	1247(3)	-112(2)	852.8(14)	72.8(8)
C11	125.6(19)	741(2)	2186.6(15)	57.2(7)
C14	-159(9)	1793(12)	2456(10)	82(3)
C14A	41(10)	1490(11)	2791(11)	76(3)
C12	-670(2)	815(4)	1495(2)	109.9(14)
C13	-27(3)	-315(3)	2504(2)	94.9(12)
C15	5011.1(19)	2233(2)	4079.8(12)	52.3(6)
C16	5639(3)	3166(3)	4463.8(16)	81.8(10)
C17	5309(2)	2080(3)	3412.0(14)	67.6(8)
C18	5258(2)	1216(2)	4507.9(15)	69.6(8)
C19	3054(2)	2952(2)	4526.0(12)	59.2(7)

C22	1858(4)	2895(11)	4242(4)	79(2)
C22A	1980(20)	3390(40)	4163(13)	69(5)
C20	3422(4)	4069(3)	4780.5(19)	104.9(14)
C21	3304(3)	2171(3)	5108.0(14)	84.6(10)
C23	3290.8(18)	-1015.5(18)	3587.8(11)	43.7(5)
C24	4191(2)	-935(2)	3365.9(12)	52.2(6)
C25	4740(2)	-1827(2)	3268.8(13)	57.6(6)
C26	4388(2)	-2804(2)	3397.1(14)	58.0(7)
C27	3513(2)	-2926(2)	3611.7(14)	57.5(7)
C28	2965(2)	-2031.6(19)	3706.1(13)	52.0(6)
O4	8412.9(18)	445.8(19)	4997.1(9)	76.2(6)
C29	9001(10)	1430(10)	5224(6)	87(2)
C30	9602(8)	1736(9)	4747(5)	91(2)

Tabla 5. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para **1F**. El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico toma la forma:  $-2\pi^2 [h^2 a^* 2U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

Átomo	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ni1	41.95(17)	31.22(16)	34.32(16)	2.32(11)	12.92(12)	-1.98(11)
S1	84.8(5)	43.5(3)	57.0(4)	15.3(3)	39.1(4)	10.1(3)
P1	41.5(3)	31.9(3)	44.3(3)	-1.2(2)	10.2(2)	-5.8(2)
P2	50.8(4)	40.0(3)	29.3(3)	2.1(2)	10.6(2)	-5.6(2)
F1	73.6(12)	72.7(11)	119.1(16)	-24.1(11)	17.1(11)	20.6(9)
O1	59.8(11)	37.9(9)	46.6(9)	4.1(7)	-6.2(7)	-13.9(7)
O2	66.4(11)	40.9(9)	32.5(8)	1.2(7)	3.4(7)	-13.2(7)
O3	91.0(14)	47.5(10)	49.2(10)	17.0(9)	1.8(10)	-20.4(9)
C1	39.7(12)	33.7(11)	43.2(12)	-2.0(9)	8.2(9)	-3.4(9)
C2	38.9(11)	32.1(11)	35.2(10)	1.5(8)	11.8(9)	-1.4(8)
C3	41.3(12)	37.1(11)	32.2(10)	-1.1(9)	10.3(9)	-3.8(9)
C4	53.9(14)	32.5(11)	41.2(12)	-0.7(9)	10.9(10)	-9.4(10)
C5	50.2(13)	35.6(11)	42.1(11)	7.3(10)	14.1(10)	-2.7(10)

C6	46.4(13)	39.7(12)	33.3(11)	4.0(9)	4.8(9)	0(1)
C7	53.7(14)	45.1(13)	42.0(12)	-4.9(10)	15(1)	-1.8(11)
C8	61.3(17)	91(2)	69.3(18)	-16.2(16)	32.2(14)	-7.3(15)
C9	92(2)	43.7(14)	59.5(16)	-5.9(12)	23.3(15)	3.5(14)
C10	94(2)	68.2(19)	47.8(15)	-9.6(14)	4.0(14)	0.2(16)
C11	42.2(13)	47.3(14)	83.7(19)	-7.9(13)	19.0(12)	-3.5(11)
C14	59(4)	87(6)	99(8)	-33(5)	18(5)	12(4)
C14A	56(5)	66(6)	116(8)	-20(5)	42(6)	6(4)
C12	45.8(18)	137(4)	133(3)	24(3)	-1.7(19)	-11(2)
C13	66(2)	91(2)	140(3)	29(2)	51(2)	-12.7(18)
C15	48.6(14)	61.4(16)	42.8(13)	7.5(11)	4.5(10)	-7.7(11)
C16	72(2)	90(2)	69.9(19)	4.0(18)	-6.4(16)	-29.9(17)
C17	55.2(16)	89(2)	63.8(17)	10.7(16)	25.1(13)	2.3(15)
C18	60.3(17)	76.5(19)	62.5(17)	19.1(15)	-0.7(13)	1.5(15)
C19	82.0(18)	60.1(16)	41.7(13)	-9.7(12)	27.3(12)	-7.1(14)
C22	82(2)	90(5)	77(3)	-11(3)	43(2)	11(3)
C22A	86(8)	76(12)	55(9)	3(10)	39(7)	9(9)
C20	183(4)	69(2)	83(2)	-32.5(19)	72(3)	-27(2)
C21	131(3)	88(2)	45.6(15)	3.1(15)	42.1(18)	-15(2)
C23	54.0(14)	42.9(13)	33.2(11)	4.3(9)	9.5(10)	-0.6(10)
C24	60.7(16)	51.6(15)	46.0(13)	0.5(11)	17.2(11)	-7.7(12)
C25	48.6(15)	70.0(18)	54.7(15)	-11.1(13)	14.3(11)	-3.8(13)
C26	50.7(15)	56.3(16)	59.7(15)	-14.5(13)	1.5(12)	7.3(12)
C27	67.6(18)	41.0(14)	61.5(16)	-1.6(12)	12.3(13)	-4.2(12)
C28	55.6(15)	45.0(14)	56.3(14)	2.4(12)	16.0(12)	-5.3(11)
O4	85.8(15)	97.8(16)	48.5(11)	-6.7(11)	23.8(10)	-27.5(12)
C29	95(5)	96(5)	73(4)	-12(5)	29(4)	-28(4)
C30	86(5)	92(5)	101(5)	18(4)	36(4)	-11(4)

Tabla 6. Longitudes de enlace para 1F.

Átomo	Átomo	Longitud/Å	Átomo	Átomo	Longitud/Å
Ni1	C2	1.896(2)	C7	C8	1.540(4)
Ni1	P2	2.1956(6)	C11	C13	1.515(4)
Ni1	P1	2.2111(6)	C11	C14	1.519(10)
Ni1	S1	2.2444(6)	C11	C12	1.537(5)
S1	C23	1.763(2)	C11	C14A	1.584(13)
P1	O1	1.6538(6)	C15	C17	1.534(4)
P1	C11	1.863(3)	C15	C16	1.535(4)
P1	C7	1.869(2)	C15	C18	1.536(4)
P2	O2	1.6501(6)	C19	C21	1.514(4)
P2	C15	1.862(3)	C19	C22A	1.533(16)
P2	C19	1.867(3)	C19	C20	1.534(4)
F1	C26	1.361(3)	C19	C22	1.552(6)
O1	C1	1.392(2)	C23	C28	1.391(3)
O2	C3	1.386(3)	C23	C24	1.396(3)
O3	C5	1.362(3)	C24	C25	1.383(4)
C1	C6	1.377(3)	C25	C26	1.364(4)
C1	C2	1.384(3)	C26	C27	1.360(4)
C2	C3	1.399(3)	C27	C28	1.382(4)
C3	C4	1.377(3)	O4	C29A	1.336(13)
C4	C5	1.388(3)	O4	C29	1.474(10)
C5	C6	1.388(3)	C29	C30	1.468(15)
C7	C9	1.521(3)	C29A	C30A	1.51(2)
C7	C10	1.532(3)			

Tabla 7. Ángulos de enlace para 1F.

Átomo			Ángulo de enlace/°	Átomo			Ángulo de enlace/°
C2	Ni1	P2	81.62(6)	C10	C7	P1	113.41(19)
C2	Ni1	P1	81.24(6)	C8	C7	P1	103.02(17)
P2	Ni1	P1	162.56(2)	C13	C11	C14	122.1(8)
C2	Ni1	S1	174.31(7)	C13	C11	C12	108.1(3)
P2	Ni1	S1	96.49(3)	C14	C11	C12	96.0(8)
P1	Ni1	S1	100.27(3)	C13	C11	C14A	98.0(8)
C23	S1	Ni1	114.15(8)	C12	C11	C14A	120.9(8)
O1	P1	C11	100.67(11)	C13	C11	P1	111.6(2)
O1	P1	C7	98.05(10)	C14	C11	P1	105.6(5)
C11	P1	C7	113.32(11)	C12	C11	P1	112.5(2)
O1	P1	Ni1	105.11(6)	C14A	C11	P1	104.8(4)
C11	P1	Ni1	114.99(9)	C17	C15	C16	108.6(2)
C7	P1	Ni1	120.38(8)	C17	C15	C18	109.8(2)
O2	P2	C15	99.13(10)	C16	C15	C18	109.6(2)
O2	P2	C19	99.94(11)	C17	C15	P2	104.19(17)
C15	P2	C19	113.59(12)	C16	C15	P2	112.4(2)
O2	P2	Ni1	105.53(6)	C18	C15	P2	112.04(18)
C15	P2	Ni1	118.50(9)	C21	C19	C22A	127.1(16)
C19	P2	Ni1	116.10(9)	C21	C19	C20	109.9(3)
C1	O1	P1	112.87(13)	C22A	C19	C20	90.7(19)
C3	O2	P2	112.86(13)	C21	C19	C22	105.1(6)
C6	C1	C2	124.8(2)	C20	C19	C22	112.2(5)
C6	C1	O1	117.98(19)	C21	C19	P2	111.9(2)
C2	C1	O1	117.22(19)	C22A	C19	P2	103.2(11)
C1	C2	C3	113.91(19)	C20	C19	P2	112.3(2)
C1	C2	Ni1	123.49(16)	C22	C19	P2	105.2(3)
C3	C2	Ni1	122.59(16)	C28	C23	C24	117.3(2)
C4	C3	O2	118.22(18)	C28	C23	S1	119.34(19)

C4	C3	C2	124.47(19)	C24	C23	S1	123.29(18)
O2	C3	C2	117.30(18)	C25	C24	C23	121.5(2)
C3	C4	C5	118.1(2)	C26	C25	C24	118.7(3)
O3	C5	C6	122.5(2)	C27	C26	F1	118.4(3)
O3	C5	C4	116.9(2)	C27	C26	C25	122.2(3)
C6	C5	C4	120.6(2)	F1	C26	C25	119.4(3)
C1	C6	C5	118.1(2)	C26	C27	C28	119.0(2)
C9	C7	C10	109.6(2)	C27	C28	C23	121.4(3)
C9	C7	C8	109.1(2)	C30	C29	O4	110.4(9)
C10	C7	C8	108.4(2)	O4	C29A	C30A	107.3(12)
C9	C7	P1	112.95(17)				

Tabla 8. Ángulos de torsión para 1F.

A	B	C	D	Ángulo/°	A	B	C	D	Ángulo/°
C11	P1	O1	C1	120.17(17)	O1	P1	C11	C14	-60.4(9)
C7	P1	O1	C1	-124.14(17)	C7	P1	C11	C14	-164.1(9)
Ni1	P1	O1	C1	0.42(17)	Ni1	P1	C11	C14	51.9(9)
C15	P2	O2	C3	121.32(17)	O1	P1	C11	C12	43.0(2)
C19	P2	O2	C3	-122.60(17)	C7	P1	C11	C12	-60.7(3)
Ni1	P2	O2	C3	-1.79(16)	Ni1	P1	C11	C12	155.4(2)
P1	O1	C1	C6	177.54(17)	O1	P1	C11	C14A	-90.1(9)
P1	O1	C1	C2	-2.3(3)	C7	P1	C11	C14A	166.2(9)
C6	C1	C2	C3	2.9(3)	Ni1	P1	C11	C14A	22.2(9)
O1	C1	C2	C3	-177.31(19)	O2	P2	C15	C17	-65.63(19)
C6	C1	C2	Ni1	-176.23(18)	C19	P2	C15	C17	-170.75(18)
O1	C1	C2	Ni1	3.6(3)	Ni1	P2	C15	C17	47.7(2)
P2	Ni1	C2	C1	-179.30(19)	O2	P2	C15	C16	51.8(2)
P1	Ni1	C2	C1	-2.52(18)	C19	P2	C15	C16	-53.3(2)
P2	Ni1	C2	C3	1.67(17)	Ni1	P2	C15	C16	165.10(17)
P1	Ni1	C2	C3	178.45(19)	O2	P2	C15	C18	175.68(19)
P2	O2	C3	C4	-176.87(17)	C19	P2	C15	C18	70.6(2)

P2 O2 C3 C2	3.2(3)	Ni1 P2 C15 C18	-71.0(2)
C1 C2 C3 C4	-2.5(3)	O2 P2 C19 C21	-158.5(2)
Ni1 C2 C3 C4	176.67(18)	C15 P2 C19 C21	-53.9(3)
C1 C2 C3 O2	177.49(19)	Ni1 P2 C19 C21	88.7(2)
Ni1 C2 C3 O2	-3.4(3)	O2 P2 C19C22A	62(2)
O2 C3 C4 C5	-179.5(2)	C15 P2 C19C22A	167(2)
C2 C3 C4 C5	0.5(4)	Ni1 P2 C19C22A	-51(2)
C3 C4 C5 O3	-179.8(2)	O2 P2 C19 C20	-34.4(3)
C3 C4 C5 C6	1.3(4)	C15 P2 C19 C20	70.2(3)
C2 C1 C6 C5	-1.3(4)	Ni1 P2 C19 C20	-147.3(2)
O1 C1 C6 C5	178.9(2)	O2 P2 C19 C22	87.9(6)
O3 C5 C6 C1	-179.8(2)	C15 P2 C19 C22	-167.5(6)
C4 C5 C6 C1	-0.9(4)	Ni1 P2 C19 C22	-24.9(6)
O1 P1 C7 C9	-168.52(19)	Ni1 S1 C23 C28	-147.97(16)
C11 P1 C7 C9	-63.2(2)	Ni1 S1 C23 C24	34.1(2)
Ni1 P1 C7 C9	78.6(2)	C28C23C24 C25	-0.2(3)
O1 P1 C7 C10	-43.0(2)	S1 C23 C24 C25	177.83(19)
C11 P1 C7 C10	62.3(2)	C23C24C25 C26	-0.3(4)
Ni1 P1 C7 C10	-155.86(17)	C24C25C26 C27	0.5(4)
O1 P1 C7 C8	73.98(18)	C24C25C26 F1	-179.4(2)
C11 P1 C7 C8	179.32(18)	F1 C26 C27 C28	179.6(2)
Ni1 P1 C7 C8	-38.86(19)	C25C26C27 C28	-0.3(4)
O1 P1 C11 C13	164.8(2)	C26C27C28 C23	-0.1(4)
C7 P1 C11C13	61.1(3)	C24C23C28 C27	0.4(4)
Ni1 P1 C11 C13	-82.9(2)	S1 C23 C28 C27	-177.7(2)

Tabla 9. Enlaces de hidrógeno para 1F.

D	H	A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	d(D-H-A)°
O3	H3	O4 <sup>1</sup>	0.845(10)	1.885(12)	2.715(3)	168(3)
O4	H4A	S1 <sup>2</sup>	0.847(10)	2.426(11)	3.268(2)	172(3)

Tabla 10. Coordenadas de hidrógeno ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para **1F**.

Átomo	x	y	z	U(eq)
H3	2220(20)	5350(20)	936(6)	79
H4	3443	5157	2571	51
H6	1520	3654	997	49
H8A	3433	127	2071	106
H8B	3022	908	1464	106
H8C	3275	-277	1328	106
H9A	1181	-1477	1824	97
H9B	2248	-1250	2344	97
H9C	2220	-1728	1633	97
H10A	1569	-562	588	109
H10B	1212	603	684	109
H10C	559	-366	824	109
H14A	-873	1775	2468	123
H14B	-59	2361	2166	123
H14C	273	1908	2903	123
H14D	-666	1513	2817	114
H14E	264	2195	2715	114
H14F	474	1218	3206	114
H12A	-571	230	1217	165
H12B	-576	1473	1281	165
H12C	-1359	788	1555	165
H13A	-684	-314	2614	142
H13B	519	-419	2908	142
H13C	-15	-880	2191	142
H16A	5498	3237	4898	123
H16B	5446	3810	4211	123
H16C	6366	3035	4523	123
H17A	6023	1871	3504	101

H17B	5209	2736	3164	101
H17C	4880	1538	3150	101
H18A	4750	681	4323	104
H18B	5243	1370	4964	104
H18C	5934	963	4504	104
H22A	1529	3234	4551	118
H22B	1645	2164	4184	118
H22C	1660	3252	3813	118
H22D	1626	3612	4491	103
H22E	1587	2847	3881	103
H22F	2062	3990	3890	103
H20A	3059	4298	5103	157
H20B	3285	4555	4407	157
H20C	4154	4053	4991	157
H21A	4032	2205	5330	127
H21B	3129	1464	4940	127
H21C	2911	2349	5424	127
H24	4427	-265	3281	63
H25	5338	-1763	3119	69
H27	3287	-3601	3694	69
H28	2365	-2111	3852	62
H4A	8110(20)	270(30)	5296(13)	91
H29A	8525	1998	5257	104
H29B	9466	1320	5668	104
H30A	9137	1885	4314	136
H30B	10057	1164	4705	136
H30C	10005	2359	4912	136
H29C	9874	661	5236	90
H29D	9308	1131	5756	90
H30D	9221	1979	4469	170
H30E	9659	2564	5160	170
H30F	8463	2368	4889	170

Tabla 11. Ocupación atómica para 1F

Átomo	Ocupación	Átomo	Ocupación	Átomo	Ocupación
C14	0.53(3)	H14A	0.53(3)	H14B	0.53(3)
H14C	0.53(3)	C14A	0.47(3)	H14D	0.47(3)
H14E	0.47(3)	H14F	0.47(3)	C22	0.83(3)
H22A	0.83(3)	H22B	0.83(3)	H22C	0.83(3)
C22A	0.17(3)	H22D	0.17(3)	H22E	0.17(3)
H22F	0.17(3)	C29	0.581(17)	H29A	0.581(17)
H29B	0.581(17)	C30	0.581(17)	H30A	0.581(17)
H30B	0.581(17)	H30C	0.581(17)	C29A	0.419(17)
H29C	0.419(17)	H29D	0.419(17)	C30A	0.419(17)
H30D	0.419(17)	H30E	0.419(17)	H30F	0.419(17)

## Anexo II. Datos cristalográficos de 2F.

Tabla 12. Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura 2F.

Código de identificación	472MMD18	
Formula empírica	C <sub>28.25</sub> H <sub>42.50</sub> Cl <sub>0.50</sub> F <sub>2</sub> Ni O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S	
Peso de la fórmula	638.55	
Temperatura	298(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema de cristal	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 10.7195(6) Å b = 12.5660(8) Å c = 13.9248(9) Å	a = 101.917(2) ° b = 97.434(2) ° g = 109.718(2) °.
Volumen	1686.82(18) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Densidad (calculada)	1.257 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	0.808 mm <sup>-1</sup>	
F (000)	673	
Tamaño de cristal	0.364 x 0.211 x 0.136 mm <sup>3</sup>	
γ y θ para la recopilación de datos	2.291 - 25.347°.	

Rangos de índice	-10 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16
Reflexiones recogidas	17319
Reflexiones independientes	6148 [R(int) = 0.0287]
Completado a theta = 25.242 °	99.6 %
Corrección de absorción	Semi-empíricos a partir de equivalentes.
Max. y min. transmisión	0.7452 y 0.6752
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de matriz completa en F2
Datos / restricciones / parámetros	6148 / 373 / 538
Bondad de ajuste en F2	1.144
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0630, wR2 = 0.1446
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0827, wR2 = 0.1578
Mayor dif. pico y agujero	0.607 y -0.359 e.Å <sup>-3</sup>

*Tabla 13. Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para **2F**.  $U$  (eq) se define como un tercio de la traza del tensor  $U^{ij}$  ortogonalizado.*

Átomo	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	7831(1)	4706(1)	7299(1)	39(1)
P(1)	7861(1)	3081(1)	6354(1)	49(1)
P(2)	8506(1)	6461(1)	8341(1)	47(1)
S(1)	5677(1)	4579(1)	6929(1)	58(1)
F(2)	872(4)	307(3)	6415(4)	156(2)
O(1)	9476(3)	3265(3)	6478(3)	68(1)
O(2)	10168(3)	6926(3)	8645(3)	71(1)
O(3)	13935(3)	6014(3)	8056(4)	95(1)
C(1)	10333(4)	4329(3)	7108(3)	46(1)
C(2)	9740(4)	5067(3)	7554(3)	42(1)
C(3)	10671(4)	6127(4)	8178(3)	52(1)
C(4)	12049(4)	6433(4)	8346(4)	66(1)
C(5)	12561(4)	5656(4)	7876(4)	61(1)
C(6)	11703(4)	4585(4)	7257(3)	54(1)
C(7)	7265(5)	1711(4)	6779(5)	74(1)
C(8)	7506(12)	2209(8)	7968(6)	85(3)

C(9)	8085(10)	922(9)	6635(12)	101(3)
C(10)	5775(7)	1013(18)	6396(13)	74(3)
C(8A)	8120(30)	1980(20)	7778(17)	102(5)
C(9A)	7620(20)	807(18)	5950(20)	94(6)
C(10A)	5754(14)	1200(40)	6600(30)	64(6)
C(11)	7402(5)	2829(5)	4972(4)	76(1)
C(12)	7725(9)	1749(9)	4429(7)	90(3)
C(13)	8356(11)	3880(10)	4758(8)	100(3)
C(14)	5936(8)	2638(12)	4597(16)	76(3)
C(12A)	8150(20)	2470(30)	4168(18)	106(6)
C(13A)	7800(30)	4168(14)	4917(19)	88(5)
C(14A)	5862(15)	2350(30)	4600(40)	63(5)
C(15)	8137(5)	6525(5)	9607(3)	67(1)
C(16)	8720(20)	5678(16)	9959(11)	84(4)
C(17)	9011(16)	7765(11)	10311(12)	74(4)
C(18)	6651(11)	6158(19)	9671(18)	79(4)
C(16A)	8060(30)	5319(17)	9780(20)	86(5)
C(17A)	9020(30)	7470(20)	10559(19)	97(7)
C(18A)	6652(15)	6460(30)	9510(20)	68(5)
C(19)	8377(5)	7675(4)	7822(4)	70(1)
C(20)	9169(19)	8855(13)	8603(15)	83(4)
C(21)	6933(12)	7510(20)	7385(19)	85(4)
C(22)	9140(20)	7606(17)	6970(15)	89(4)
C(20A)	9480(20)	8913(16)	8290(20)	92(5)
C(21A)	6959(13)	7720(20)	7830(20)	77(4)
C(22A)	8490(30)	7357(19)	6719(11)	92(4)
C(23)	4309(4)	3241(4)	6763(4)	54(1)
C(24)	4033(5)	2718(5)	7516(4)	71(1)
F(1)	4909(4)	3156(4)	8403(3)	101(2)
C(25)	2881(7)	1726(6)	7418(6)	94(2)
C(26)	2013(6)	1294(6)	6523(7)	97(2)
C(27)	2175(5)	1748(5)	5752(6)	89(2)
C(28)	3327(4)	2741(5)	5873(5)	70(1)
F(1A)	3490(30)	3330(30)	5200(20)	86(12)
C(29)	14920(20)	10650(40)	9700(70)	168(7)

Cl(1)	13274(15)	9893(19)	9610(20)	169(7)
Cl(2)	15980(17)	9960(20)	9880(20)	182(7)
C(29A)	14660(40)	9780(90)	10170(20)	166(7)
Cl(1A)	15120(30)	9540(20)	9064(19)	170(7)
Cl(2A)	15900(30)	10202(19)	11185(19)	163(7)

Tabla 14. Longitud de enlace [Å] y ángulos [°] para **2F**.

Átomos	Longitud Å	Átomo	ángulo °
Ni(1)-C(2)	1.907(4)	C(7)-C(9)-H(9C)	109.5
Ni(1)-P(2)	2.1950(11)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
Ni(1)-P(1)	2.2028(12)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
Ni(1)-S(1)	2.2432(11)	C(7)-C(10)-H(10A)	109.5
P(1)-O(1)	1.647(3)	C(7)-C(10)-H(10B)	109.5
P(1)-C(11)	1.856(5)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
P(1)-C(7)	1.869(5)	C(7)-C(10)-H(10C)	109.5
P(2)-O(2)	1.641(3)	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
P(2)-C(15)	1.848(5)	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
P(2)-C(19)	1.855(5)	C(7)-C(8A)-H(8A1)	109.5
S(1)-C(23)	1.767(5)	C(7)-C(8A)-H(8A2)	109.5
F(2)-C(26)	1.381(7)	H(8A1)-C(8A)-H(8A2)	109.5
O(1)-C(1)	1.371(5)	C(7)-C(8A)-H(8A3)	109.5
O(2)-C(3)	1.381(5)	H(8A1)-C(8A)-H(8A3)	109.5
O(3)-C(5)	1.359(5)	H(8A2)-C(8A)-H(8A3)	109.5
O(3)-H(3)	0.847(10)	C(7)-C(9A)-H(9A1)	109.5
C(1)-C(6)	1.371(5)	C(7)-C(9A)-H(9A2)	109.5
C(1)-C(2)	1.382(6)	H(9A1)-C(9A)-H(9A2)	109.5
C(2)-C(3)	1.388(5)	C(7)-C(9A)-H(9A3)	109.5
C(3)-C(4)	1.370(6)	H(9A1)-C(9A)-H(9A3)	109.5
C(4)-C(5)	1.368(6)	H(9A2)-C(9A)-H(9A3)	109.5
C(4)-H(4)	0.9300	C(7)-C(10A)-H(10D)	109.5
C(5)-C(6)	1.372(6)	C(7)-C(10A)-H(10E)	109.5
C(6)-H(6)	0.9300	H(10D)-C(10A)-H(10E)	109.5
C(7)-C(8A)	1.468(16)	C(7)-C(10A)-H(10F)	109.5
C(7)-C(10A)	1.492(16)	H(10D)-C(10A)-H(10F)	109.5
C(7)-C(10)	1.499(9)	H(10E)-C(10A)-H(10F)	109.5
C(7)-C(9)	1.532(9)	C(13)-C(11)-C(14)	112.2(9)
C(7)-C(8)	1.597(10)	C(14A)-C(11)-C(12A)	114(2)
C(7)-C(9A)	1.620(15)	C(13)-C(11)-C(12)	106.4(6)
C(8)-H(8A)	0.9600	C(14)-C(11)-C(12)	110.4(7)

C(8)-H(8B)	0.9600	C(14A)-C(11)-C(13A)	101.3(16)
C(8)-H(8C)	0.9600	C(12A)-C(11)-C(13A)	96.2(13)
C(9)-H(9A)	0.9600	C(13)-C(11)-P(1)	105.2(5)
C(9)-H(9B)	0.9600	C(14)-C(11)-P(1)	112.9(9)
C(9)-H(9C)	0.9600	C(14A)-C(11)-P(1)	111(2)
C(10)-H(10A)	0.9600	C(12A)-C(11)-P(1)	128.7(12)
C(10)-H(10B)	0.9600	C(12)-C(11)-P(1)	109.5(5)
C(10)-H(10C)	0.9600	C(13A)-C(11)-P(1)	99.5(10)
C(8A)-H(8A1)	0.9600	C(11)-C(12)-H(12A)	109.5
C(8A)-H(8A2)	0.9600	C(11)-C(12)-H(12B)	109.5
C(8A)-H(8A3)	0.9600	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(9A)-H(9A1)	0.9600	C(11)-C(12)-H(12C)	109.5
C(9A)-H(9A2)	0.9600	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
C(9A)-H(9A3)	0.9600	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(10A)-H(10D)	0.9600	C(11)-C(13)-H(13A)	109.5
C(10A)-H(10E)	0.9600	C(11)-C(13)-H(13B)	109.5
C(10A)-H(10F)	0.9600	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(11)-C(13)	1.487(9)	C(11)-C(13)-H(13C)	109.5
C(11)-C(14)	1.511(10)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
C(11)-C(14A)	1.528(16)	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(11)-C(12A)	1.542(15)	C(11)-C(14)-H(14A)	109.5
C(11)-C(12)	1.579(9)	C(11)-C(14)-H(14B)	109.5
C(11)-C(13A)	1.612(16)	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(12)-H(12A)	0.9600	C(11)-C(14)-H(14C)	109.5
C(12)-H(12B)	0.9600	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
C(12)-H(12C)	0.9600	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(13)-H(13A)	0.9600	C(11)-C(12A)-H(12D)	109.5
C(13)-H(13B)	0.9600	C(11)-C(12A)-H(12E)	109.5
C(13)-H(13C)	0.9600	H(12D)-C(12A)-H(12E)	109.5
C(14)-H(14A)	0.9600	C(11)-C(12A)-H(12F)	109.5
C(14)-H(14B)	0.9600	H(12D)-C(12A)-H(12F)	109.5
C(14)-H(14C)	0.9600	H(12E)-C(12A)-H(12F)	109.5
C(12A)-H(12D)	0.9600	C(11)-C(13A)-H(13D)	109.5
C(12A)-H(12E)	0.9600	C(11)-C(13A)-H(13E)	109.5
C(12A)-H(12F)	0.9600	H(13D)-C(13A)-H(13E)	109.5
C(13A)-H(13D)	0.9600	C(11)-C(13A)-H(13F)	109.5
C(13A)-H(13E)	0.9600	H(13D)-C(13A)-H(13F)	109.5
C(13A)-H(13F)	0.9600	H(13E)-C(13A)-H(13F)	109.5
C(14A)-H(14D)	0.9600	C(11)-C(14A)-H(14D)	109.5
C(14A)-H(14E)	0.9600	C(11)-C(14A)-H(14E)	109.5
C(14A)-H(14F)	0.9600	H(14D)-C(14A)-H(14E)	109.5
C(15)-C(18)	1.522(12)	C(11)-C(14A)-H(14F)	109.5
C(15)-C(17A)	1.526(14)	H(14D)-C(14A)-H(14F)	109.5

C(15)-C(16)	1.531(10)	H(14E)-C(14A)-H(14F)	109.5
C(15)-C(17)	1.553(10)	C(18)-C(15)-C(16)	109.2(9)
C(15)-C(18A)	1.553(13)	C(18)-C(15)-C(17)	112.0(10)
C(15)-C(16A)	1.562(14)	C(16)-C(15)-C(17)	106.3(7)
C(16)-H(16A)	0.9600	C(17A)-C(15)-C(18A)	109.3(15)
C(16)-H(16B)	0.9600	C(17A)-C(15)-C(16A)	106.8(11)
C(16)-H(16C)	0.9600	C(18A)-C(15)-C(16A)	104.1(12)
C(17)-H(17A)	0.9600	C(18)-C(15)-P(2)	116.8(9)
C(17)-H(17B)	0.9600	C(17A)-C(15)-P(2)	124.3(15)
C(17)-H(17C)	0.9600	C(16)-C(15)-P(2)	103.0(7)
C(18)-H(18A)	0.9600	C(17)-C(15)-P(2)	108.7(8)
C(18)-H(18B)	0.9600	C(18A)-C(15)-P(2)	106.2(12)
C(18)-H(18C)	0.9600	C(16A)-C(15)-P(2)	104.4(10)
C(16A)-H(16D)	0.9600	C(15)-C(16)-H(16A)	109.5
C(16A)-H(16E)	0.9600	C(15)-C(16)-H(16B)	109.5
C(16A)-H(16F)	0.9600	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
C(17A)-H(17D)	0.9600	C(15)-C(16)-H(16C)	109.5
C(17A)-H(17E)	0.9600	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
C(17A)-H(17F)	0.9600	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
C(18A)-H(18D)	0.9600	C(15)-C(17)-H(17A)	109.5
C(18A)-H(18E)	0.9600	C(15)-C(17)-H(17B)	109.5
C(18A)-H(18F)	0.9600	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
C(19)-C(21)	1.517(12)	C(15)-C(17)-H(17C)	109.5
C(19)-C(22)	1.528(12)	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
C(19)-C(20)	1.532(11)	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(19)-C(22A)	1.536(13)	C(15)-C(18)-H(18A)	109.5
C(19)-C(20A)	1.542(13)	C(15)-C(18)-H(18B)	109.5
C(19)-C(21A)	1.542(12)	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(20)-H(20A)	0.9600	C(15)-C(18)-H(18C)	109.5
C(20)-H(20B)	0.9600	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
C(20)-H(20C)	0.9600	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(21)-H(21A)	0.9600	C(15)-C(16A)-H(16D)	109.5
C(21)-H(21B)	0.9600	C(15)-C(16A)-H(16E)	109.5
C(21)-H(21C)	0.9600	H(16D)-C(16A)-H(16E)	109.5
C(22)-H(22A)	0.9600	C(15)-C(16A)-H(16F)	109.5
C(22)-H(22B)	0.9600	H(16D)-C(16A)-H(16F)	109.5
C(22)-H(22C)	0.9600	H(16E)-C(16A)-H(16F)	109.5
C(20A)-H(20D)	0.9600	C(15)-C(17A)-H(17D)	109.5
C(20A)-H(20E)	0.9600	C(15)-C(17A)-H(17E)	109.5
C(20A)-H(20F)	0.9600	H(17D)-C(17A)-H(17E)	109.5
C(21A)-H(21D)	0.9600	C(15)-C(17A)-H(17F)	109.5
C(21A)-H(21E)	0.9600	H(17D)-C(17A)-H(17F)	109.5
C(21A)-H(21F)	0.9600	H(17E)-C(17A)-H(17F)	109.5

C(22A)-H(22D)	0.9600	C(15)-C(18A)-H(18D)	109.5
C(22A)-H(22E)	0.9600	C(15)-C(18A)-H(18E)	109.5
C(22A)-H(22F)	0.9600	H(18D)-C(18A)-H(18E)	109.5
C(23)-C(24)	1.361(7)	C(15)-C(18A)-H(18F)	109.5
C(23)-C(28)	1.390(7)	H(18D)-C(18A)-H(18F)	109.5
C(24)-F(1)	1.334(6)	H(18E)-C(18A)-H(18F)	109.5
C(24)-C(25)	1.394(8)	C(21)-C(19)-C(22)	108.7(9)
C(24)-H(24)	0.9300	C(21)-C(19)-C(20)	113.6(11)
C(25)-C(26)	1.339(10)	C(22)-C(19)-C(20)	107.7(8)
C(25)-H(25)	0.9300	C(22A)-C(19)-C(20A)	104.8(10)
C(26)-C(27)	1.320(10)	C(22A)-C(19)-C(21A)	107.2(10)
C(27)-C(28)	1.389(7)	C(20A)-C(19)-C(21A)	109.8(12)
C(27)-H(27)	0.9300	C(21)-C(19)-P(2)	113.8(10)
C(28)-F(1A)	1.30(3)	C(22)-C(19)-P(2)	102.3(8)
C(28)-H(28)	0.9300	C(20)-C(19)-P(2)	109.9(10)
C(29)-Cl(1)	1.669(10)	C(22A)-C(19)-P(2)	106.5(9)
C(29)-Cl(2)	1.672(10)	C(20A)-C(19)-P(2)	118.4(12)
C(29)-H(29A)	0.9700	C(21A)-C(19)-P(2)	109.4(10)
C(29)-H(29B)	0.9700	C(19)-C(20)-H(20A)	109.5
C(29A)-Cl(2A)	1.67(2)	C(19)-C(20)-H(20B)	109.5
C(29A)-Cl(1A)	1.67(2)	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(29A)-H(29C)	0.9700	C(19)-C(20)-H(20C)	109.5
C(29A)-H(29D)	0.9700	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
C(2)-Ni(1)-P(2)	81.11(12)	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(2)-Ni(1)-P(1)	80.42(12)	C(19)-C(21)-H(21A)	109.5
P(2)-Ni(1)-P(1)	161.53(4)	C(19)-C(21)-H(21B)	109.5
C(2)-Ni(1)-S(1)	170.03(12)	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
P(2)-Ni(1)-S(1)	92.92(4)	C(19)-C(21)-H(21C)	109.5
P(1)-Ni(1)-S(1)	105.38(4)	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
O(1)-P(1)-C(11)	99.2(2)	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
O(1)-P(1)-C(7)	98.1(2)	C(19)-C(22)-H(22A)	109.5
C(11)-P(1)-C(7)	113.8(3)	C(19)-C(22)-H(22B)	109.5
O(1)-P(1)-Ni(1)	105.58(11)	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(11)-P(1)-Ni(1)	117.0(2)	C(19)-C(22)-H(22C)	109.5
C(7)-P(1)-Ni(1)	118.48(19)	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
O(2)-P(2)-C(15)	99.2(2)	H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
O(2)-P(2)-C(19)	98.0(2)	C(19)-C(20A)-H(20D)	109.5
C(15)-P(2)-C(19)	114.7(2)	C(19)-C(20A)-H(20E)	109.5
O(2)-P(2)-Ni(1)	105.86(11)	H(20D)-C(20A)-H(20E)	109.5
C(15)-P(2)-Ni(1)	116.44(18)	C(19)-C(20A)-H(20F)	109.5
C(19)-P(2)-Ni(1)	118.03(18)	H(20D)-C(20A)-H(20F)	109.5
C(23)-S(1)-Ni(1)	120.83(15)	H(20E)-C(20A)-H(20F)	109.5
C(1)-O(1)-P(1)	113.3(2)	C(19)-C(21A)-H(21D)	109.5

C(3)-O(2)-P(2)	112.9(3)	C(19)-C(21A)-H(21E)	109.5
C(5)-O(3)-H(3)	117(4)	H(21D)-C(21A)-H(21E)	109.5
O(1)-C(1)-C(6)	118.3(4)	C(19)-C(21A)-H(21F)	109.5
O(1)-C(1)-C(2)	116.9(3)	H(21D)-C(21A)-H(21F)	109.5
C(6)-C(1)-C(2)	124.7(4)	H(21E)-C(21A)-H(21F)	109.5
C(1)-C(2)-C(3)	113.6(4)	C(19)-C(22A)-H(22D)	109.5
C(1)-C(2)-Ni(1)	123.7(3)	C(19)-C(22A)-H(22E)	109.5
C(3)-C(2)-Ni(1)	122.6(3)	H(22D)-C(22A)-H(22E)	109.5
C(4)-C(3)-O(2)	118.3(4)	C(19)-C(22A)-H(22F)	109.5
C(4)-C(3)-C(2)	124.1(4)	H(22D)-C(22A)-H(22F)	109.5
O(2)-C(3)-C(2)	117.6(3)	H(22E)-C(22A)-H(22F)	109.5
C(5)-C(4)-C(3)	118.9(4)	C(24)-C(23)-C(28)	115.3(5)
C(5)-C(4)-H(4)	120.6	C(24)-C(23)-S(1)	123.5(4)
C(3)-C(4)-H(4)	120.6	C(28)-C(23)-S(1)	120.6(4)
O(3)-C(5)-C(4)	116.4(4)	F(1)-C(24)-C(23)	119.2(5)
O(3)-C(5)-C(6)	123.3(4)	F(1)-C(24)-C(25)	117.0(6)
C(4)-C(5)-C(6)	120.3(4)	C(23)-C(24)-C(25)	123.8(6)
C(1)-C(6)-C(5)	118.3(4)	C(23)-C(24)-H(24)	118.1
C(1)-C(6)-H(6)	120.9	C(25)-C(24)-H(24)	118.1
C(5)-C(6)-H(6)	120.9	C(26)-C(25)-C(24)	116.3(6)
C(8A)-C(7)-C(10A)	122(2)	C(26)-C(25)-H(25)	121.8
C(10)-C(7)-C(9)	111.1(9)	C(24)-C(25)-H(25)	121.8
C(10)-C(7)-C(8)	107.0(8)	C(27)-C(26)-C(25)	124.5(6)
C(9)-C(7)-C(8)	105.2(7)	C(27)-C(26)-F(2)	118.7(8)
C(8A)-C(7)-C(9A)	111.1(13)	C(25)-C(26)-F(2)	116.8(8)
C(10A)-C(7)-C(9A)	103.6(15)	C(26)-C(27)-C(28)	117.9(6)
C(8A)-C(7)-P(1)	106.1(11)	C(26)-C(27)-H(27)	121.0
C(10A)-C(7)-P(1)	111(2)	C(28)-C(27)-H(27)	121.0
C(10)-C(7)-P(1)	113.0(10)	F(1A)-C(28)-C(27)	122.0(12)
C(9)-C(7)-P(1)	116.7(5)	F(1A)-C(28)-C(23)	115.6(12)
C(8)-C(7)-P(1)	102.6(4)	C(27)-C(28)-C(23)	122.1(6)
C(9A)-C(7)-P(1)	101.7(11)	C(27)-C(28)-H(28)	119.0
C(7)-C(8)-H(8A)	109.5	C(23)-C(28)-H(28)	119.0
C(7)-C(8)-H(8B)	109.5	Cl(1)-C(29)-Cl(2)	116.8(10)
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	Cl(1)-C(29)-H(29A)	108.1
C(7)-C(8)-H(8C)	109.5	Cl(2)-C(29)-H(29A)	108.1
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	Cl(1)-C(29)-H(29B)	108.1
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	Cl(2)-C(29)-H(29B)	108.1
C(7)-C(9)-H(9A)	109.5	H(29A)-C(29)-H(29B)	107.3
C(7)-C(9)-H(9B)	109.5	Cl(2A)-C(29A)-Cl(1A)	116(2)
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	Cl(2A)-C(29A)-H(29C)	108.3

Tabla 15. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para **2F**. El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico toma la forma:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$ .

Átomo	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Ni(1)	26(1)	41(1)	47(1)	6(1)	5(1)	11(1)
P(1)	30(1)	44(1)	61(1)	-1(1)	9(1)	10(1)
P(2)	29(1)	46(1)	59(1)	0(1)	-1(1)	16(1)
S(1)	30(1)	54(1)	79(1)	5(1)	3(1)	15(1)
F(2)	85(3)	82(3)	271(6)	15(3)	82(3)	-4(2)
O(1)	32(2)	51(2)	97(2)	-17(2)	11(2)	11(1)
O(2)	31(2)	55(2)	101(3)	-21(2)	-8(2)	15(1)
O(3)	25(2)	74(2)	157(4)	-16(2)	5(2)	16(2)
C(1)	34(2)	44(2)	59(3)	9(2)	12(2)	15(2)
C(2)	28(2)	42(2)	50(2)	8(2)	4(2)	9(2)
C(3)	35(2)	47(2)	68(3)	4(2)	4(2)	17(2)
C(4)	29(2)	48(3)	98(4)	-8(2)	-7(2)	10(2)
C(5)	25(2)	60(3)	92(4)	10(3)	5(2)	16(2)
C(6)	35(2)	51(3)	74(3)	8(2)	15(2)	21(2)
C(7)	54(2)	47(3)	118(4)	18(3)	8(3)	19(2)
C(8)	75(6)	78(5)	102(4)	47(4)	-4(4)	25(4)
C(9)	73(5)	69(5)	169(9)	36(5)	8(6)	38(4)
C(10)	56(3)	53(8)	99(8)	7(5)	22(4)	12(3)
C(8A)	86(9)	74(9)	142(7)	40(8)	-16(8)	31(9)
C(9A)	54(9)	62(9)	167(11)	14(9)	17(9)	35(8)
C(10A)	58(5)	38(11)	85(12)	4(10)	20(6)	9(7)
C(11)	55(2)	96(3)	57(3)	1(3)	19(2)	13(3)
C(12)	63(5)	114(6)	71(5)	-15(5)	29(4)	23(5)
C(13)	88(6)	119(5)	75(5)	26(5)	35(5)	11(5)
C(14)	69(3)	88(8)	60(5)	9(7)	4(4)	25(4)
C(12A)	74(8)	135(11)	82(9)	-2(9)	40(7)	13(9)
C(13A)	88(12)	115(7)	50(9)	28(8)	42(9)	10(8)

C(14A)	62(5)	74(10)	61(11)	20(10)	5(7)	38(6)
C(15)	65(3)	84(3)	51(3)	-2(2)	3(2)	41(3)
C(16)	105(9)	96(7)	55(6)	14(6)	2(7)	53(7)
C(17)	71(5)	93(5)	48(7)	-11(5)	-12(5)	45(4)
C(18)	71(4)	103(10)	61(8)	21(7)	19(5)	27(4)
C(16A)	92(12)	106(7)	65(9)	20(7)	0(9)	49(8)
C(17A)	93(8)	119(9)	58(10)	-8(8)	-17(7)	47(10)
C(18A)	62(5)	97(11)	50(9)	17(8)	22(5)	36(6)
C(19)	51(2)	47(2)	104(3)	18(2)	9(2)	14(2)
C(20)	57(8)	43(5)	135(9)	13(6)	14(6)	10(5)
C(21)	62(4)	75(9)	114(12)	34(8)	-4(5)	25(5)
C(22)	77(8)	71(8)	112(8)	34(6)	25(7)	11(7)
C(20A)	61(7)	56(6)	139(11)	19(7)	14(8)	4(5)
C(21A)	53(4)	55(8)	119(11)	31(9)	-14(6)	21(5)
C(22A)	90(10)	78(9)	100(6)	41(6)	9(7)	14(9)
C(23)	34(2)	58(3)	66(3)	2(2)	14(2)	18(2)
C(24)	60(3)	83(4)	76(4)	17(3)	28(3)	32(3)
F(1)	97(3)	140(4)	78(3)	38(2)	30(2)	50(3)
C(25)	89(5)	88(4)	127(6)	41(4)	72(4)	39(4)
C(26)	60(4)	68(4)	149(7)	5(4)	47(4)	11(3)
C(27)	45(3)	76(4)	113(5)	-17(4)	9(3)	9(3)
C(28)	38(3)	70(3)	82(4)	-4(3)	11(3)	12(2)
F(1A)	50(16)	90(20)	80(20)	10(16)	-20(14)	3(15)
C(29)	115(13)	140(12)	226(17)	14(13)	22(12)	42(11)
CI(1)	102(12)	133(11)	230(19)	-13(12)	-3(11)	44(10)
CI(2)	118(13)	171(12)	239(18)	7(12)	29(12)	62(11)
C(29A)	115(14)	140(12)	223(16)	14(12)	31(11)	46(12)
CI(1A)	109(13)	143(12)	228(16)	16(13)	41(12)	27(11)
CI(2A)	146(15)	124(12)	229(16)	72(12)	29(12)	52(11)

---

Tabla 16. Coordenadas de hidrógeno ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) para **2F**.

Átomo	x	y	z	U(eq)
H(3)	14260(60)	5580(50)	7710(40)	114
H(4)	12627	7156	8773	79
H(6)	12042	4045	6946	64
H(8A)	6911	2616	8114	127
H(8B)	8431	2740	8230	127
H(8C)	7320	1569	8273	127
H(9A)	7720	273	6912	152
H(9B)	9015	1366	6972	152
H(9C)	8033	634	5931	152
H(10A)	5603	626	5695	111
H(10B)	5286	1528	6487	111
H(10C)	5481	438	6763	111
H(8A1)	7918	1278	8001	154
H(8A2)	7938	2560	8243	154
H(8A3)	9057	2275	7742	154
H(9A1)	7608	144	6196	141
H(9A2)	8503	1195	5837	141
H(9A3)	6955	546	5335	141
H(10D)	5467	428	6699	96
H(10E)	5374	1149	5917	96
H(10F)	5448	1689	7053	96
H(12A)	7514	1634	3714	136
H(12B)	7187	1057	4595	136
H(12C)	8670	1901	4646	136
H(13A)	8277	3750	4045	150
H(13B)	9269	4020	5073	150
H(13C)	8139	4550	5017	150
H(14A)	5745	3287	4951	114
H(14B)	5357	1926	4711	114
H(14C)	5774	2582	3890	114

H(12D)	7916	1635	4004	160
H(12E)	9116	2858	4425	160
H(12F)	7899	2691	3576	160
H(13D)	7699	4189	4227	133
H(13E)	8728	4617	5264	133
H(13F)	7218	4497	5228	133
H(14D)	5500	2880	4949	95
H(14E)	5473	1597	4734	95
H(14F)	5644	2262	3893	95
H(16A)	8674	5722	10650	126
H(16B)	9642	5887	9893	126
H(16C)	8192	4892	9555	126
H(17A)	8672	8329	10130	111
H(17B)	9937	7968	10243	111
H(17C)	8966	7764	10995	111
H(18A)	6566	6078	10333	119
H(18B)	6133	5421	9184	119
H(18C)	6318	6744	9537	119
H(16D)	8894	5213	9703	129
H(16E)	7316	4699	9301	129
H(16F)	7934	5305	10449	129
H(17D)	8903	8190	10560	145
H(17E)	9958	7578	10579	145
H(17F)	8764	7223	11138	145
H(18D)	6390	6442	10139	101
H(18E)	6060	5763	9001	101
H(18F)	6587	7137	9320	101
H(20A)	9107	9480	8327	125
H(20B)	10104	8952	8779	125
H(20C)	8794	8874	9193	125
H(21A)	6438	7532	7911	127
H(21B)	6503	6771	6888	127
H(21C)	6944	8133	7078	127
H(22A)	9234	8265	6698	134
H(22B)	8635	6892	6451	134

H(22C)	10018	7616	7224	134
H(20D)	10340	8906	8175	138
H(20E)	9521	9144	8995	138
H(20F)	9255	9460	7976	138
H(21D)	6818	7841	8500	116
H(21E)	6279	6998	7409	116
H(21F)	6896	8360	7568	116
H(22D)	8565	8013	6448	139
H(22E)	7693	6695	6340	139
H(22F)	9277	7163	6681	139
H(24)	4648	3040	8132	86
H(25)	2723	1385	7945	112
H(27)	1537	1415	5147	107
H(28)	3446	3081	5342	84
H(29A)	15205	11356	10246	202
H(29B)	15007	10892	9084	202
H(29C)	14266	10371	10200	199
H(29D)	13956	9059	10188	199

*Tabla 17. Enlaces de hidrógeno para 2F.*

D-H...A	d(D-H)/ Å	d(H...A)/ Å	d(D...A)/ Å	<(DHA)/ Å
O(3)-H(3)...S(1)#1	0.847(10)	2.493(17)	3.326(4)	168(6)
C(8)-H(8A)...F(1)	0.96	2.51	3.451(14)	165.2

