

# Study of the fluorescent properties of new derivatives of triaryl-gallium and diaryl-mercury.

Estudio sobre las propiedades fluorescentes de nuevos derivados de triaril-galio y diaril-mercurio.

Nadia Alejandra González Alba<sup>1</sup> Victor Hugo Tafolla Rangel<sup>1</sup> Luis Francisco Vazquez Chaires<sup>1</sup> Oracio Serrano Torres<sup>1</sup> <sup>1</sup>Universidad de Guanajuato, Departamento de Química, Cerro de la Venada s/n, Col. Pueblito de Rocha, C. P 36040. Guanajuato, México. na.gonzalezalba@ugto.mx vh.tafollarangel@ugto.mx lf.vazquezchaires@ugto.mx oraciosinh@ugto.mx

## Resumen.

Dentro de los resultados obtenidos en el presente verano de investigación, se logró sintetizar dos nuevos compuestos no simétricos de diaril-mercurio  $[Hg(Ph)(Ar^*)]$  (Ph= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Ar\*= C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, **1**; Ph= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Ar\*= C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, **2**), a través de la reacción del [Hg(Ph)(OAc)] y el correspondiente ácido borónico, usando como base carbonato de cesio. Los intentos para obtener derivados análogos de benzo-tiofeno o bromo-nitrobenceno, conducen a la formación del derivado [Hg(Ph)<sub>2</sub>]. Las estructuras propuestas se basan en el análisis de los experimentos de resonancia magnético nuclear (RMN) 1D y 2D, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} y <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}, aunado a la espectrometría de masas por impacto electrónico (IE). Los compuestos **1-2** subliman bajo nitrógeno a 100 °C, limitando su aplicación en la síntesis de los derivados de triaril-galio [Ga(Ar\*)<sub>3</sub>]. El compuesto [Ga(Ph)<sub>3</sub>] (**3**) se obtuvo mediante la reacción de galio metálico y [Hg(Ph)<sub>2</sub>]. Se observaron sus propiedades ópticas bajo una lámpara de ultravioleta (UV a 254 y 366 nm, respectivamente). Finalmente, se presenta su fluorescencia de emisión en estado sólido.

Palabras clave: Galio, Mercurio, Arilos-organometálicos, RMN, IE.

## Introducción.

El mercurio (Hg) ha sido el objeto de interés de muchas civilizaciones a lo largo de la historia. Muchas antiguas sociedades utilizaban el cinabrio (HgS), un mineral que tiene una coloración rojiza y usado para decorar templos, tumbas, pinturas y eventos ceremoniales <sup>[1]</sup>. Históricamente, ha tomado un papel importante en las investigaciones científicas debido a que se ha demostrado que su alta toxicidad causa diversas afecciones en la salud de diversos organismos vivos, entre ellos, los humanos <sup>[2]</sup>. Dicho elemento puede ser encontrado en forma orgánica como metilmercurio; o de forma inorgánica como cloruro u óxidos <sup>[3]</sup>. Este último es el que se encuentra en diferentes minerales como el carbón quemado para la producción de energía, minería metalurgíca, producción de cemento, entre otros <sup>[4]</sup>. Además, puede ser encontrado en comida como pescados de todos los cuerpos marinos del mundo debido a su presencia natural en el sedimento <sup>[5]</sup>.

Por otro lado, el galio (Ga) es un elemento más noble que el Hg. Cuenta con una toxicidad casi nula a tal grado de ser incluido en diversos fármacos para su consumo humano en áreas como oncología, ortopedia y epidemiología<sup>[6]</sup>. También puede ser encontrado en la odontología, ya que forma una amalgama con plata, aluminio y estaño que es usado como reemplazo para las amalgamas dentales de Hg [7]. Sin embargo, ciertos compuestos de Ga como el arseniuro de galio que se utilizaban en ciertos componentes electrónicos, han levantado sospechas acerca de su toxicidad <sup>[8]</sup>.

Así, en el presente verano de investigación fue dirigido a realizar el estudio sobre la síntesis de compuestos de Hg(II) no-simétricos a partir de la reacción del [Hg(Ph)(OAc)], el ácido borónico respectivo y una base débil como el carbonato de cesio ( $Cs_2CO_3$ ), realizando una variante en el método reportado por Partyka <sup>[9]</sup> para derivados simétricos, obteniendo porcentajes de rendimientos aceptables. Por otro lado, los tri-arilos de galio han sido reportados, de manera particular conteniendo derivados aromáticos sustituidos con grupos activadores y en caso selecto con el anillo perfluorado ( $C_6F_5$ ) <sup>[10]</sup>. Sin embargo, compuestos conteniendo arilos con sustituyentes fluorados (F o CF<sub>3</sub>) en las posiciones *para*- no han sido descritos en literatura.



# Metodología.

Los reactivos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y se utilizaron como se adquirieron. Para el caso del [Hg(Ph)(OAc)] se obtuvo de la marca Kodak y se utilizó como se adquirió.

Todas las soluciones de las mezclas de reacción obtenidas se secaron en línea de vacío Schlenk. Todos los productos obtenidos se colocaron bajo Universal-UV-Lampe Camag Muttenz-Schweiz 254 nm - 366 nm. Posteriormente, los crudos de reacción se mandaron a RMN en CDCl<sub>3</sub> o DMSO-d<sub>6</sub> obteniendo espectros de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}, DEPT, espectroscopía de correlación (COSY), espectroscopía de efecto Overhauser nuclear (NOESY), correlación heteronuclear cuántica múltiple (HMQC), correlación heteronuclear cuántica simple (HSQC), correlación heteronuclear de enlace múltiple (HMBC) en un equipo 500 MHz Bruker Avance III HD Ultrashield. La espectroscopía de masas de alta resolución se obtuvo mediante el impacto de electrones a 70 eV en un equipo Bruker 456-GC acoplado a SCION TQ espectrómetro de masas (Buker Daltonics) con una columna DB-5 MS (30 m × 0.25 mm, película de 0.25 µm de espesor, Àgilent Technologies). Con un flujo de Helio (He) como gas acarreador de 1 mL min<sup>-1</sup>, el puerto de inyección se colocó en modo dividido 1:5 con 1 µL de inyección, manteniendo una temperatura de 230 °C. El calentamiento de la columna se programó de la siguiente forma: temperatura inicial 80 °C mantenida por 2 min, incrementos de 20 °C/min hasta 280 °C manteniendo esa temperatura por 1 minuto (duración total 13 min). La temperatura para la línea de transferencia y la fuente de iones MS fue de 280 °C y 250 °C, respectivamente. La energía de ionización de impacto electrónico fue de 70 eV, y el espectro obtenido en un escaneo completo fue en un rango 50-700 m/z.

#### Síntesis de compuestos con mercurio no simétricos.

En una ampolla Young, se adiciona para la reacción 1 (*Esquema 1*): [Hg(Ph)(OAc)] (96 mg, 0.28 mmol), el ácido (3,5-bis(trifluorometil)fenil)borónico (110 mg, 0.42 mmol) y el Cs2CO3 (130 mg, 0.40 mmol). Para la reacción 2 se adicionan el [Hg(Ph)(OAc)] (98 mg, 0.30 mmol), el ácido (3,5-diflourofenil)borónico (140 mg, 0.88 mmol) y Cs2CO3 (50 mg, 0.15 mmol) (*Esquema 2*). Finalmente, para la reacción 3 se adiciona el [Hg(Ph)(OAc)] (86 mg, 0.25 mmol), el ácido benzo[b]tiofen-2-ilborónico (58 mg, 0.32 mmol) y Cs2CO3 (95 mg, 0.29 mmol) (*Esquema 3*). A cada una de las reacciones se le adicionó 4 mL de isopropanol (iPrOH) previamente burbujeado con nitrógeno (N<sub>2</sub>) para desoxigenar propiciando una atmósfera inerte. Se colocaron en calentamiento en baño de arena a 60 °C por 24 horas en agitación.

Intento para la síntesis de compuesto Aril-Hg-Sacnac.

En una ampolla Young, se adiciona el [Hg(Ph)(OAc)] (58 mg, 0.17 mmol), el ligante Sacnac (48 mg, 0.17 mmol) y Cs2CO3 (67 mg, 0.20 mmol). Se adiciona 10 mL de iPrOH y se calienta la mezcla de reacción a 80°C, en baño de arena, durante 24 h bajo agitación constante (*Esquema 4*).

Intento para la síntesis en un matraz de compuesto de mercurio no simétricos.

En una ampolla Young, se adiciona el [Hg(OAc)2] (35 mg, 0.11 mmol) y el 1-bromo-4-nitrobenceno (24 mg, 0.12 mmol). Se adicionó a la ampolla 3 mL de metanol (MeOH), se dejó a 70°C por 24 h, en un baño de arena con agitación. Para el segundo paso, se secó la reacción mediante vacío y se adicionó el ácido (3,5-bis(trifluorometil)fenil)borónico (51 mg, 0.19 mmol) y Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (73 mg, 0.22 mmol). Se agrega 5 mL de iPrOH y se coloca en calentamiento a 70 °C, durante 24 h, en baño de arena con agitación (*Esquema 5*).

Intento para la síntesis de compuesto triarilo de galio.

En una ampolla Young, se adiciona el Ga (176 mg, 2.52 mmol), el ácido fenilborónico (1001 mg, 8.2 mmol) y  $Cs_2CO_3$  (2429 mg, 7.45 mmol). La mezcla sólida se calienta durante 24 horas a 100 °C, en baño de arena. Se realiza la misma reacción manteniendo las mismas cantidades de los reactivos, variando la temperatura de reacción de 100 a 140 °C (*Esquema 6*). El sólido se trata con tolueno, se filtra y analiza mediante el experimento de RMN de protón.



## **Resultados.**

Análisis de los nuevos compuestos no-simétricos de Hg(II) mediante Resonancia Magnético Nuclear (RMN).

Nuestro primer paso fue llevar a cabo la caracterización de nuestro material de partida [Hg(Ph)(OAc)] mediante RMN. El análisis del protón permite observar dos multipletes en la región de aromáticos a 7.37 y 7.31 ppm, además de observar un singulete a 2.10 ppm, asignado al grupo CH<sub>3</sub> (*Figura 1*). La asignación completa se realizó mediante el análisis de los espectros en 1D y 2D. En el espectro de  $^{13}C{^1H}$  y con ayuda de experimentos APT y HSQC, se pueden observar 6 señales esperadas, de las cuales dos son asignadas a carbonos cuaternarios a 177.9 y 142.6 ppm. Además de observar 3 señales a 136.4, 129.5 y 129.2 ppm asignadas a los protones de los aromáticos; finalmente la señal de 23.1 ppm es asignada al carbono del CH<sub>3</sub>. La asignación inequívoca del carbono en posición orto se deduce fácilmente con el acoplamiento a <sup>199</sup>Hg y el carbono en posición meta muestra un valor de <sup>1</sup>J<sub>C-Hg</sub>=101.0 Hz y <sup>3</sup>J<sub>C-Hg</sub>=60.4 Hz.



Figura 1. Espectro de <sup>1</sup>H del compuesto [Hg(Ph)(OAc)] "Kodak".

El primer compuesto que se logró sintetizar fue el [Hg(Ph)(3,5-bis(trifluorometil)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)] (1) (*Esquema 1*). La estructura de la molécula se basa en el análisis de los espectros de 1D y 2D de RMN. Donde se pudo observar señales adicionales a las esperadas. Para un análisis comparativo se decidió acudir a los resultados previos de nuestro grupo de investigación, habiendo sintetizado previamente dos especies simétricas de mercurio conteniendo arilos fluorados [Hg(3,5-bis(trifluorometil)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (HgCF<sub>3</sub>) y [Hg(3,5-bis(difluoro)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (HgF<sub>2</sub>); además de contar con el difenilo de mercurio [Hg(Ph)<sub>2</sub>], comercialmente disponible. Así, la comparación para los espectros de APT corrobora la obtención de nuestro producto deseado, más los derivados simétricos como subproductos (*Figura 2*).



Esquema 1. Primera reacción de síntesis para compuestos de mercurio no simétricos.

Por simplicidad, el análisis comparativo de la región de los carbonos cuaternarios permite observar las especies en cuestión. En el espectro A (línea verde) correspondiente a el crudo de reacción se pueden observar las señales de los carbonos cuaternarios para nuestro compuesto **1** muestra dos señales a 174.3



ppm asignado al fragmento [Hg-Ph]; en tanto, el pico a 166.6 ppm se asigna al fragmento [Hg-3,5bis(trifluorometil)- $C_6H_3$ ]. En el espectro B (línea roja) correspondiente al compuesto **HgCF**<sub>3</sub> presenta una señal en 170.15 ppm, la cual se presenta en el espectro A. Además, en el espectro C (línea azul) correspondiente al compuesto [**Hg(Ph)**<sub>2</sub>], se puede observar la señal a 170.64 ppm, también presente en el crudo de la reacción. Estos ligeros cambios de desplazamiento pueden deberse a que el grupo fenilo actúa como un electrodonador y el grupo fenilo disustituido con los trifluoro-metilos como un electroatractor. Finalmente, la composición de la mezcla se sugiere en una relación 2:1:1 para 1:**HgCF**<sub>3</sub>: [**Hg(Ph)**<sub>2</sub>].



*Figura 2*. Comparación de espectros de  ${}^{13}$ C APT de los compuestos: [Hg(Ph)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)], HgCF<sub>3</sub>y [Hg(Ph)<sub>2</sub>].

El segundo compuesto que se logró sintetizar fue (3,5-difluorofenil)(fenil)mercurio(II) (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>F<sub>2</sub>Hg) siguiendo el método descrito previamente (*Esquema 2*). El crudo de reacción presenta de igual forma un color gris pálido con textura aparentemente polvosa. De la misma manera, en el grupo de investigación de electroquímica ambiental se sintetizaron y analizaron anteriormente dos especies simétricas, una de ellas el ya mencionado en la reacción pasada el **[Hg(Ph)<sub>2</sub>]** y otra el bis(3,5-difluorofenil)mercurio(II) (**HgF**<sub>2</sub>). Se hizo una comparación de <sup>13</sup>C APT para poder analizar si se logró obtener nuestro producto deseado, dicha comparación se muestra en la *Figura 3.* 



Esquema 2. Segunda reacción de síntesis para compuestos de mercurio no simétricos.





**Figura 3**. Espectro comparativo de APT de los compuestos: [Hg(Ph)(F)] (línea verde), HgF<sub>2</sub> (línea roja) y [Hg(Ph)<sub>2</sub>] (línea azul).

El análisis comparativo de la región de los carbonos cuaternarios permite observar las especies en cuestión. En el espectro A (línea verde) correspondiente a el crudo de reacción se pueden observar las señales de los carbonos cuaternarios para nuestro compuesto **1** muestra dos señales a 174.75 ppm asignado al fragmento [Hg-Ph]; en tanto, el pico a 167.30 ppm se asigna al fragmento [Hg-3,5-difluoro)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]. En el espectro B (línea roja) correspondiente al compuesto **HgF**<sub>2</sub> presenta una señal en 171.34 ppm, la cual se presenta en el espectro A. Además, en el espectro C (línea azul) correspondiente al compuesto **[Hg(Ph)**<sub>2</sub>], se puede observar la señal a 170.64 ppm, también presente en el crudo de la reacción. Existen señales que se encuentran en 164.56 ppm y 162.53 ppm en el espectro A y B, y son asignadas a los carbonos unidos al flúor, éstos se encuentran hacia campo más bajo debido al efecto de protección que tiene. Finalmente, la composición de la mezcla se sugiere en una relación 2:1:1 para :**HgF**<sub>2</sub>: **[Hg(Ph)**<sub>2</sub>].

Parte de nuestra investigación ha sido dirigida a la síntesis de compuestos conteniendo ligandos S,Ndonadores de tipo Sacnac. A la fecha, de nuestro conocimiento no hay reportes de arilos de Hg conteniendo dicho ligando. Por ello, nos dimos a la tarea de hacer la reacción de [Hg(Ph)(OAc)] con el ligando Sacnac de isopropilo (*Esquema 3*).



Esquema 3. Reacción la síntesis de compuesto Aril-Hg-Sacnac.

El crudo de reacción se analizó de la siguiente manera:



- Una fracción soluble en CDCl<sub>3</sub>, la cual sugiere la formación de dos productos conteniendo el ligando intacto (*Figura 4*).



 La segunda fracción fue analizada en DMSO-d<sub>6</sub>, la cual sugiere que el ligando Sacnac fue modificado en su naturaleza estructural por el Hg (*Figura 5*).



d<sub>6</sub>.

De manera particular, se pueden observar una serie de señales con multiplicidad de doblete, sugiriendo la formación de fragmento de tipo metilenos (CH<sub>2</sub>), implicando activaciones y formaciones de enlaces C-H. Estudios futuros serán dirigidos a elucidar la estructura obtenida.

El tercer compuesto que se intentó sintetizar fue el derivado no-simétrico benzo[*b*]tiofen-2-il(fenil)mercurio(II) [**Hg(Ph)(BenzoTio]** (*Esquema 4*). De manera infructuosa, el análisis del crudo de reacción del espectro de RMN de <sup>1</sup>H muestra señales características del [Hg(Ph)<sub>2</sub>]. Una posible variante en la reacción sería la temperatura, p.e. a 40 °C, que permita favorecer la formación del producto deseado. Conviene mencionar que el derivado simétrico de benzotiofeno fue reportado por Partyka, sin embargo, bajo nuestras condiciones experimentales su formación no es detectada.



Esquema 4. Tercera reacción de síntesis para compuestos de mercurio no simétricos.

Una ruta alterna para obtener derivados no simétricos de mercurio, fue realizar la reacción en un solo paso a través de la activación del enlace C-H de un derivado de nitrobenceno con [Hg(OAc)<sub>2</sub>] y su posterior funcionalización con el ácido borónico trifluorometilado (*Esquema 5*).



Esquema 5. Cuarta reacción de síntesis para compuestos de mercurio no simétricos.

El análisis comparativo del espectro de <sup>1</sup>H del crudo de la reacción, y el derivado [**HgCF**<sub>3</sub>], sugiere que bajo las condiciones experimentales obtuvimos el producto simétrico, sin observar el producto deseado.

Se puede afirmar que los nuevos compuestos no-simétricos de mercurio presentan fluorescencia. Esta propiedad fue analizada de forma cualitativa bajo una lámpara de UV de corta y larga longitud de onda. Sin embargo, su estudio queda pendiente debido a la necesidad de celdas especiales y exclusivas, dada su potencial toxicidad.

Dentro del objetivo inicial, fue obtener los derivados de triaril-Ga mediante la reacción de Ga metálico con los derivados de mercurio. Sin embargo, cuando observamos que los arilos fluorados de mercurio subliman fácilmente a temperaturas cercanas a 100 °C, limitando nuestra reacción. La única especie obtenida con esta vía es el trifenil galio [Ga(Ph)<sub>3</sub>], previamente descrito por Gilman<sup>[11]</sup> y depurado en nuestro grupo de investigación.

Una ruta alterna consistió en intentar una síntesis a través de la reacción de Ga con el derivado del ácido fenil borónico en presencia de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 100 y 140 °C, respectivamente (*Esquema 6*).



Esquema 6. Reacción de síntesis de triarilo de galio.



El producto obtenido se encuentra en proceso de caracterización.

Finalmente, para la muestra de [Ga(Ph)<sub>3</sub>] previamente sintetizada en nuestro grupo de investigación por el M.C. López Azpeitia, se analizó mediante experimentos de fluorescencia en estado sólido mostrando un pico de emisión a 443 nm. En la *Figura 6* se muestra el gráfico CIE, dando una coloración azul en buen acuerdo con lo observado a simple vista.



Figura 6. Coordenadas de cromaticidad (CIE) para el Ga(Ph)<sub>3</sub>.

Análisis de los compuestos 1 y 2 mediante espectrometría de masas de impacto electrónico.

Una vez analizadas las muestras mediante RMN, nos dimos a la tarea de analizar las mismas con experimentos de espectrometría masas con impacto electrónico en colaboración con el grupo de investigación de los Doctores Wrobel, particularmente con la M.C. Tania Lizeth Espinoza Cruz. Para la muestra del derivado trifluorometilado, en el cromatograma se pueden observar 2 picos con un tiempo de retención de 10.8 y 10.9 minutos. El primer pico de mayor intensidad pertenece a nuestro producto deseado presentando un valor 492 m/z (1), aunado al pico con valor de 77 m/z el cual es asignado al fragmento del benceno (*Figura 7*). Lo anterior concuerda con el análisis de RMN, evidenciando la formación de nuestro compuesto deseado y el derivado simétrico.



Figura 7. Cromatograma y espectros de masas para el compuesto no-simétrico (1) y simétrico [Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

El análisis de la muestra del HgF<sub>2</sub> no simétrico, sugiere mediante el cromatograma la observación de un solo pico. Sin embargo, la especie simétrica podría tener un tiempo de retención similar, existiendo un traslape. El valor esperado para nuestra molécula es de 392 m/z que observamos con buena intensidad en nuestro



espectro; nuevamente se observa el fragmento del fenilo a 77 m/z (*Figura 8*). Así combinando la técnica de RMN y masas con impacto electrónico podemos corroborar la estructura propuesta para nuestras moléculas.



Figura 8. Cromatograma y espectro de masas para el compuesto de simétrico y no-simétrico HgF<sub>2</sub>.

## **Conclusiones.**

- Se logró sintetizar los nuevos derivados no-simétricos de Hg (1-2), conteniendo arilos con sustituyentes fluorados en las posiciones *para*-. Sin embargo, dichos compuestos se obtuvieron en mezclas con derivados los simétricos.
- El intento de síntesis para el derivado de benzotiofeno no-simétrico, conduce al derivado simétrico [Hg(Ph)<sub>2</sub>].
- La reacción en un matraz conduce al derivado de nitro-benceno, conduce a la formación del compuesto simétrico HgCF<sub>3</sub>.
- La reacción para obtener el derivado de Sacnac conduce a dos fracciones, la primera (soluble en CDCl<sub>3</sub>) contiene la mezcla de dos productos y la segunda (soluble en DMSO-d6) contiene el ligando degradado, con la formación de fragmentos CH<sub>2</sub>, a través de la activación y formación de enlaces C-H.
- Los derivados de Ar-Hg subliman a 100 °C, limitando su uso en la síntesis de compuestos de Ga.
- El [Ga(Ph)<sub>3</sub>] en estado sólido emite fluorescencia a 443 nm en una coloración azul.
- El análisis de los compuestos 1 y 2 mediante cromatografía de gases acoplado a masas de impacto electrónico permite corroborar el valor esperado de m/z, para las estructuras propuestas.

## Agradecimientos.

N. A. G.-A.; V. H. T.-R.; L. F. V.-C.; tomamos especial atención al equipo de trabajo del Laboratorio de Electroquímica Ambiental, de la División de Ciencias Naturales y Exactas a cargo del Dr. Oracio Serrano Torres conformado por: M.C. Rosa María Sevillano Arredondo, M.C. Dulce Marlene Vargas Zamarripa y especialmente al estudiante de Maestría Q. Sergio López Azpeitia, por permitirnos colaborar en este espacio. A la Dirección de Apoyo al Posgrado de la Universidad de Guanajuato por ofrecernos la oportunidad de realizar este Verano de la Ciencia y obtener conocimientos nuevos que pueden impactar en nuestra área. Todos los autores agradecemos al CONAHCYT por permitir que proyectos como este se realicen y tengan impacto en nuestra formación (A través del soporte parcial mediante el proyecto CB-A1-S-43476). Al grupo de investigación de los Doctores Wrobel, en especial a la M.C. Tania Lizeth Espinoza Cruz, por su valioso tiempo y apoyo en la adquisición y discusión de los experimentos de masas de IE.

## Referencias

[1] Parsons, M., & Percival, J. (2005). Mercury: sources, measurements, cycles and effects. Elements, 2005. Retrieved from http://www.mineralogicalassociation.ca/devmac/index.php?p=25&page=sc34.php



- [2] World Health Organization. (2021). Mercury and human health. World Health Organization (pp. 1–174). WHO. Retrieved from https://www.grida.no/resources/7778
- [3] Berntssen, M. H. G., Hylland, K., Julshamn, K., Lundebye, A. K., & Waagbø, R. (2004). Maximum limits of organic and inorganic mercury in fish feed. Aquaculture Nutrition, 10(2), 83–97. https://doi.org/10.1046/j.1365-2095.2003.00282.x).
- [4] Liu, H., Chang, L., Liu, W., Xiong, Z., Zhao, Y., & Zhang, J. (2020, January 1). Advances in mercury removal from coal-fired flue gas by mineral adsorbents. Chemical Engineering Journal. Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122263
- [5] Liu, G., Cai, Y., & O'Driscoll, N. (2011). Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury. Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury. John Wiley and Sons. https://doi.org/10.1002/9781118146644
- [6] Chitambar, C. R. (2010). Medical applications and toxicities of gallium compounds. International Journal of Environmental Research and Public Health. MDPI. https://doi.org/10.3390/ijerph7052337
- [7] H. Herø, H., Simensen, C. J., & Jørgensen, R. B. (1996). Structure of dental gallium alloys. Biomaterials, 17(13), 1321–1326. https://doi.org/10.1016/0142-9612(96)88678-9
- [8] Blakemore, J. S. (1982). Semiconducting and other major properties of gallium arsenide. Journal of Applied Physics, 53(10). https://doi.org/10.1063/1.331665
- [9] Partyka, D. V., & Gray, T. G. (2009). Facile syntheses of homoleptic diarylmercurials via arylboronic acids. Journal of Organometallic Chemistry, 694(2), 213–218. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.10.024
- [10] Miller, S. B., Jelus, B. L., Smith, J. H., Munson, B., & Brill, T. B. (1979). The synthesis and mass spectra of triaryl-gallium and -indium compounds. Journal of Organometallic Chemistry, 170(1), 9–19. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)83186-1
- [11] Gilman, H., & Jones, R. G. (1940). Triphenylgallium. Journal of the American Chemical Society, 62(4), 980–982. https://doi.org/10.1021/ja01861a075