



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

**NUEVOS POLIFLUOROTIOLATOS DE MERCURIO:
SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE ^{199}Hg
RNM.**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. LUIS GUILLERMO MORENO ALCÁNTAR



TUTOR: DR. HUGO TORRENS MIQUEL
Facultad de Química

México D.F.

marzo 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



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

Dra. Martha Elena Sosa Torres	Presidenta
Dr. Juventino José García Alejandre	Vocal
Dr. Armando Ariza Castolo	Vocal
Dra. Verónica García Montalvo	Vocal
Dra. Nuria Esturau Escofet	Secretaria

Tutor:

Dr. Hugo Torrens Miquel

Sustentante

Q. Luis Guillermo Moreno Alcántar

Lugar donde se desarrolló el trabajo:

Laboratorio 209
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

PRESENTACIÓN EN CONGRESOS

Coordination Chemistry Conference

New Polyfluorinated Mercury Thiolates. ^{199}Hg NMR Studies And The Crystal Structure Of $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-2)_2]$.

G. Moreno-Alcantar, N. Esturau-Escofet y H. Torrens;
5 al 9 de diciembre de 2013, Xcaret, Quintana Roo.

QuimiUNAM 2013

New Polyfluorinated Thiolates: Synthesis, Characterization And ^{199}Hg NMR Studies;

G. Moreno-Alcantar, y H. Torrens;
13 al 15 de noviembre de 2013. Ciudad Universitaria, D.F.

PUBLICACIÓN

Polyfluorinated mercury thiolates. ^{199}Hg NMR studies and the crystal structure of $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-2)_2]$,

Guillermo Moreno-Alcántar, Maribel Arroyo, Juan Luis Bautista, Sylvain

Bernès, Nuria Esturau-Escofet, Hugo Torrens,

Journal of Fluorine Chemistry,

Volume 156, December 2013, Pages 61-65, ISSN 0022-1139,

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfluchem.2013.09.001>.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme permitido ser parte de la más importante institución mexicana de educación superior, porque en ella he podido desarrollarme íntegramente como profesional de la ciencia, con responsabilidad hacia la sociedad y hacia esta institución.

A la Facultad de Química que ha sido mi hogar en los últimos 8 años, un sitio donde se desarrolla el conocimiento y el trabajo es arduo, mas no pesado, cada día.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, por todas las facilidades y atenciones que me han permitido culminar esta etapa.

Al jurado asignado por el tiempo invertido en la revisión del presente trabajo y las valiosas aportaciones realizadas.

Al CONACYT por la beca número 334425 otorgada durante el transcurso de mis estudios de maestría.

Por el financiamiento del proyecto de investigación al CONACYT (CB-2012-177498) y DGAPA-UNAM (202314).

AL PAEP por el apoyo económico para congreso.

Al Dr. Hugo Torrens, por dirigir este trabajo, por el apoyo incondicional y la confianza que me ha brindado siempre, por ser un gran amigo.

*A MI FAMILIA, A ELIANE
SON MI TODO*

CONTENIDO

1. Introducción.....	1
2. Marco teórico.....	3
2.1 El mercurio.....	3
2.1.1 Relevancia ecológica del mercurio.....	3
2.1.2 Métodos usuales para el análisis de mercurio.....	7
2.1.2 Tiolatos de mercurio.....	8
2.1.3 Tiolatos fluorados de mercurio.....	9
2.2 Resonancia magnética nuclear (RMN).....	10
2.2.1 RMN de núcleos metálicos del bloque d.....	10
2.2.2 RMN de mercurio (¹⁹⁹ Hg RMN).....	11
3. Experimental.....	14
3.1 Equipos y reactivos.....	14
3.1.1 Reactivos y disolventes.....	14
3.1.2 Equipos.....	15
3.2 Procedimientos experimentales.....	15
3.2.1 Síntesis de los tiolatos de mercurio.....	15
3.3 Cálculo de las cargas de Mulliken.....	16
4. Resultados y discusión.....	17
4.1 Caracterización de los compuestos.....	17
4.1.1 Compuesto 1: [Hg(SC ₆ F ₄ (CF ₃)-4) ₂].....	17
4.1.2 Compuesto 2: [Hg(SC ₆ F ₅) ₂].....	18
4.1.3 Compuesto 3: [Hg(SC ₆ F ₄ H-4) ₂].....	20
4.1.4 Compuesto 4: [Hg(SC ₆ H ₄ F-2) ₂].....	22
4.1.5 Compuesto 5: [Hg(SC ₆ H ₄ F-3) ₂].....	23
4.1.6 Compuesto 6: [Hg(SC ₆ H ₄ F-4) ₂].....	26
4.1.7 Compuesto 7: [Hg(SC ₆ H ₄ (CF ₃)-2) ₂].....	27
4.1.8 Compuesto 8: [Hg(SC ₆ H ₄ (CF ₃)-3) ₂].....	30
4.1.9 Compuesto 9: [Hg(SC ₆ H ₄ (CF ₃)-4) ₂].....	31
4.1.10 Compuesto 10: [Hg(SC ₆ H ₄ (OCF ₃)-4) ₂].....	33
4.1.11 Compuesto 11: [Hg(SC ₆ H ₃ F ₂ -3,5) ₂].....	34
4.1.12 Compuesto 12: [Hg(SC ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ -3,5) ₂].....	35
4.2 Estudio de RMN de ¹⁹⁹ Hg.....	36
5. Conclusiones.....	41
6. Apéndices.....	42
6.1 Datos cristalográficos.....	42
6.2 Artículo completo.....	44
7. Referencias.....	49

1. INTRODUCCIÓN

El mercurio es un elemento metálico de transición tardía perteneciente a la última serie; posee una gran relevancia ecológica debida principalmente a los altos niveles de toxicidad que presenta; tiene propiedades físicas peculiares: es el único metal de transición líquido a temperatura ambiente, posee una presión de vapor baja, lo que permite que sea fácilmente inhalable, presenta además una fuerte afinidad a las membranas en particular aquellas asociadas al sistema nervioso además se ha observado que los iones de mercurio pueden sustituir a iones metálicos de metaloproteínas¹, derivado de ello el mercurio es un agente contaminante de importancia destacable, pequeñas cantidades de mercurio presentes en los ecosistemas pueden representar grandes daños medioambientales a la biota del mismo.

En parte la fuerte afinidad que presenta el mercurio frente a los sitios de unión de diversas metaloproteínas es debida a la presencia de ambientes ricos en azufre, elemento que tiene una marcada tendencia a formar complejos estables con mercurio, así pues los datos espectroscópicos de algunos tiolatos de mercurio pueden asemejarse a los correspondientes tiolatos frecuentemente observados en sistemas biológicos².

En este sentido se ha dado un fuerte impulso a la búsqueda de técnicas que permitan la detección cuantitativa y sensible de este metal sobre todo en sistemas de origen natural, para lograrlo es necesario contar con una amplia colección de datos espectroscópicos que permitan la identificación del metal en una amplia gama de ambientes³.

La resonancia magnética nuclear (RMN) de mercurio ha sido de interés desde los inicios de esta técnica; ya en 1966 Emsley, Feeney y Sutcliffe dedicaron una sección de su libro a este metal⁴. Desde entonces el número de publicaciones al respecto ha ido creciendo, aunque lentamente y los datos disponibles cada vez cubren una gama más amplia de compuestos, sin embargo, los reportes existentes de tiolatos de mercurio son aún muy escasos.

Este estudio presenta la síntesis de una serie homoléptica de fluorotiolatos de mercurio, en cuya caracterización se incluye la determinación de sus espectros de RMN ^{199}Hg así como un análisis de la relación existente entre las propiedades del tiolato y el desplazamiento químico que presentan los núcleos.

2. MARCO TEÓRICO.

2.1 El mercurio.

2.1.1 Relevancia ecológica del mercurio.

El mercurio es un metal que se encuentra naturalmente en la corteza terrestre, es considerado un contaminante y desde inicios del siglo XX se ha tomado consciencia de la peligrosidad que tiene como tal, los desafortunados eventos de Minamata en la década de los 50's e Irak en los 70's han servido como aliciente para buscar la disminución de emisiones de mercurio al medioambiente⁵.

Aunque el mercurio no es producto directo de la manufactura, la actividad humana ha provocado un importante incremento en las concentraciones normales de mercurio en la biosfera, el ciclo y las concentraciones naturales del mercurio han sido afectados y los efectos de este aumento irregular, que continua, se mantendrán durante largos periodos de tiempo a pesar de los esfuerzos que han comenzado para remediarlo.

Desde la edad antigua el mercurio ha asombrado al ser humano por sus inusuales características, un metal inusualmente líquido, que además tiene una fuerte tendencia a vaporizarse y puede disolver y asociar fuertemente a otros metales, debido a estas características los alquimistas le asociaron un aire divino y un papel sobresaliente en la búsqueda de la transmutación y el elixir de la vida. El primer emperador chino Qin Shi Huang en la búsqueda de la vida eterna ingería mercurio, lo que al final termino causándole la muerte.

En la edad media el mercurio y algunas de sus sales fueron usados como medicamentos en el tratamiento de infecciones externas y como agentes para favorecer la salivación y así recuperar el equilibrio de los humores corporales causantes, de acuerdo a la creencia de la época, de las enfermedades. El uso medicinal del mercurio y sus derivados continuó siendo frecuente hasta inicios del siglo XX, cuando aún se usaba como tratamiento para la sífilis, resultando más perjudicial que benéfico⁶.

Algunos otros usos históricos del mercurio y sus compuestos incluyen la elaboración de pinturas y colorantes, blanqueadores, detonantes y astringentes, en tiempos más recientes se ha usado en la fabricación de termómetros, lámparas fluorescentes, baterías y apagadores, además de servir como catalizador en la elaboración de precursores de polímeros y fertilizantes en la segunda mitad del siglo pasado; sin embargo la contribución de todos los usos mencionados hasta ahora al aumento en la concentración de mercurio ambiental resulta muy poco relevante. Sin duda alguna existen dos procesos antropogénicos determinantes para la concentración de mercurio en la biosfera: La minería y la generación de energía⁶.

Fue en el siglo XVI con el ‘boom’ de la minería de metales preciosos en América cuando se hizo extensivo el uso de mercurio para la extracción principalmente de plata de las minas del nuevo continente, en especial de México, Bolivia y Perú, cantidades importantes de mercurio se volatilizaban durante el recién desarrollado proceso conocido como “beneficio de patio”. Este proceso aun es usual en la minería artesanal en pequeña escala, y ha consumido a lo largo de más de cuatro siglos toneladas de mercurio, extraídos principalmente de los depósitos manchegos y eslovenos y posteriormente peruanos y californianos de cinabrio, mineral compuesto por sulfuro de mercurio(II) y que representa la principal fuente de mercurio.

El proceso responsable de la mayoría de las contribuciones del ser humano a la contaminación por mercurio en la actualidad es la generación de energía. Tras la segunda guerra mundial, se generó en la población una fuerte repulsión hacia la energía nuclear, que tenía en aquella época su primer crecimiento importante, esto obligó a los gobiernos a optar por otros modos de generación de energía, en la mayor parte de Europa y Asia, el combustible por excelencia es el carbón mineral, el cual tiene asociado de manera natural pequeñas cantidades de mercurio que se liberan durante la combustión, la quema intensiva de carbón termina produciendo cantidades importantes de mercurio que se liberan irremediablemente a la atmósfera y de ese modo pueden llegar potencialmente a todos los rincones del globo terráqueo. Tan solo en 2011 se consumieron 7695 millones de toneladas

de carbón lo cual equivale a liberar 1380 ton de mercurio (considerando una concentración de 0.17 ppm, obtenida en un estudio realizado al carbón estadounidense en 2001⁷), de acuerdo a las tendencias en los últimos años estas cifras continúan en aumento.

En la actualidad se estima que alrededor del 43% del mercurio presente en la biosfera es de origen antropogénico, además se sabe que pese a los esfuerzos realizados mundialmente en pro de la reducción de emisiones de mercurio estas solo disminuyeron en un 5% de 1990 a 2007, ya que aunque hubo una reducción importante en las emisiones Europeas y Norteamericanas las emisiones de Asia, principalmente de China e India, aumentaron de manera prácticamente proporcional.

El mercurio, como un elemento de ocurrencia natural, tiene asociado un ciclo biogeoquímico, el cual por sí solo no genera grandes peligros para la salud ni para el ecosistema (Figura 1). Sin embargo las adiciones de origen antropogénico a este ciclo si generan modificaciones en el ciclo y afecciones al ecosistema, el mercurio lleva a cabo un proceso de concentración a lo largo de las redes tróficas aumentando dramáticamente hacia los organismos depredadores, al encontrarse en la cima de la cadena alimenticia el ser humano es el receptor final de grandes cantidades de mercurio cuando se encuentra en regiones afectadas particularmente por la contaminación con este elemento.

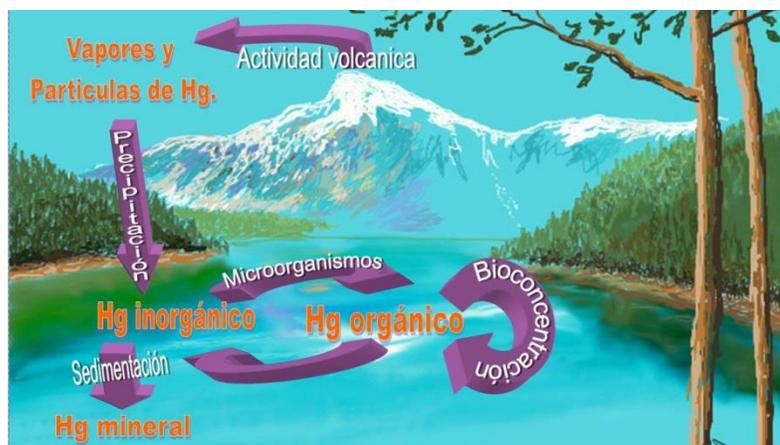


Figura 1. Ciclo biogeoquímico del mercurio.

Un estudio llevado a cabo en 1998 en el lago Tamarack (Pennsylvania, EUA) encontró que cuando se observó en el agua una concentración de mercurio de 0.0005 ppb el plancton ya contenía una concentración 20000 veces mayor (10 ppb) mientras que los peces consumidores primarios tenían una concentración de 100 ppb, esto es doscientas mil veces más que el agua en la que habitan.

El mercurio es entonces un metal que ha estado presente en la historia de la humanidad desde etapas muy tempranas, nos ha acompañado y en todo momento ha presentado una fuerte dualidad costo/beneficio que en épocas recientes ha tomado una relevancia enorme, por ello el estudio de la química y bioquímica del mercurio resultan hoy determinantes a fin de generar protocolos regulatorios, medioambientales y relativos a la salud pública capaces de disminuir los efectos nocivos del mercurio como contaminante.

El mercurio se presenta comúnmente en tres estados de oxidación (0,+1 y +2), los tres presentan toxicidad importante y las diferencias entre cada uno de ellos radican en la forma en la que se absorben, cómo son biotransformados, los síntomas y la respuesta a los tratamientos.

El mercurio elemental (Hg^0) presenta una presión de vapor de 0.00185 mmHg a 25°C, es sumamente volátil, por ello la mayor parte de las intoxicaciones con mercurio elemental se deben a la inhalación de este, la vía pulmonar es el principal acceso del Hg^0 al organismo absorbiendo alrededor del 80%, dentro del organismo el mercurio elemental es liposoluble⁸, lo que facilita su difusión a través de los alveolos hacia el torrente sanguíneo, se asocia además a membranas lipídicas, y atraviesa la barrera hematoencefálica provocando posteriormente severos daños al sistema nervioso central al asociarse principalmente a los fragmentos de cisteína de proteínas de transporte de zinc de la membrana celular⁵.

Las sales inorgánicas de mercurio(II) actualmente son muy usadas en distintas áreas industriales, se ha observado que de una dosis oral de cloruro de mercurio(II) se absorbe entre el 7 y el 15% a través del tracto gastrointestinal, esto debido principalmente a la

solubilidad de estas sales en agua, no son liposolubles, por ello su difusión en el organismo es muy baja, la mayor parte de ellas se concentran en los riñones y se asocian ahí a metalotioninas, proteínas ricas en cisteína. La acumulación de cantidades importantes de mercurio(II) puede causar daños al sistema nervioso central, debido al surgimiento de biotransformaciones que generen sales orgánicas de mercurio⁶.

Los derivados orgánicos de mercurio son mucho más lipoafines que sus contrapartes inorgánicas, lo cual facilita su entrada en el organismo y la llegada a las regiones ricas en lípidos, donde se acumula causando daños graves a las membranas.

2.1.2 Métodos usuales para el análisis de mercurio.

En todo el mundo existen estrictas normatividades concernientes al contenido de mercurio en prácticamente todos los insumos de consumo humano, además existen normas medioambientales estrictas que regulan y obligan la vigilancia de la presencia de mercurio en aguas suelos y aire, el método más usual utilizado como prueba de análisis es la absorción atómica.

En el caso mexicano se consultaron: la norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 que establece los niveles permisibles de mercurio en suelos, la norma NOM-117-SSA1-1994 que indica el método de prueba para la determinación de mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada, la NOM-016-ZOO-1994 que establece los límites de mercurio en cárnicos y la NMX-AA-051/3-SCFI-2008 que regula lo concerniente al contenido de mercurio en aguas naturales; todas estas utilizan como metodología la espectrometría de absorción atómica, con diversas variantes en la digestión de la muestra.

Aunque la absorción atómica es una metodología relativamente sencilla no proporciona información del tipo de entorno en el que se encuentra el mercurio en la muestra. Esta información es relevante debido a que, como se estableció anteriormente la forma en que se encuentra el metal estará estrechamente relacionada con su toxicidad. Sí bien la biotransformación del metal se da metabólicamente, es mucho más sencillo pasar a una forma de alta toxicidad si se ingieren formas órgano-mercurio que si se expone a formas inorgánicas, debido a la mayor facilidad de absorción de las primeras sobre las

segundas. La *Tabla 1* muestra, a modo de comparación, las dosis letales de algunos compuestos de mercurio⁹, nótese que los compuestos inorgánicos presentan una toxicidad menor con respecto a los compuestos orgánicos, y que la toxicidad tiende a aumentar cuando más lipoafín es el anión.

Tabla 1. Dosis letales de distintos compuestos de mercurio(II) en rata.

Compuesto	DL⁵⁰ (mmol kg⁻¹)
Hg(CN)₂	0.10
HgBr₂	0.11
HgMeCl	0.12
HgEtCl	0.15
HgPhCl	0.19
HgEt₂	0.20

En búsqueda de metodologías que permitan determinar la concentración de formas tóxicas del mercurio, se ha retomado el análisis de RMN que, en principio, puede proporcionar una gran cantidad de información estructural, aun en matrices biológicas que son complejas. Varios grupos de estudio han encontrado en esta técnica, además de la posibilidad de aproximar el ambiente de coordinación del metal, aplicaciones a la dilucidación estructural de proteínas, dada la fuerte afinidad del mercurio a sitios activos de metaloproteínas ricas en azufre.¹⁰

2.1.2 Tiolatos de mercurio.

La mayor parte de mercurio presente en la corteza terrestre se encuentra en forma de cinabrio, un mineral formado por sulfuro de mercurio(II), este hecho es muestra de la particular tiofilicidad que presenta este metal, razón de la fuerte afinidad del mercurio hacia los sitios azufrados en la materia viva y los detritos.

En los seres vivos la afinidad del mercurio por una proteína en particular está dada principalmente por la abundancia de donadores tipo tiolato y la topología en que estos se encuentran distribuidos en el sitio de unión; el mercurio pasa fácilmente de una proteína a otra con más afinidad hasta que es capturado en una forma insoluble o reducido a Hg⁰ y vaporizado.

El mercurio puede ser observado con una gran variedad de geometrías de coordinación siendo lineal, trigonal plana y tetraedral las más frecuentes. Cuando el mercurio(II) tiene un número de coordinación mayor a dos se puede observar una tendencia a formar enlaces Hg-S asimétricos, siendo la geometría en T la más frecuentemente observada para tiolatos de mercurio con coordinación mayor a dos.

A pesar de la notoria abundancia de compuestos lineales en estado sólido es probable que en disolución se den números de coordinación mayores, aunque los estudios a este respecto son pocos, se cuenta con evidencias de la existencia de los iones $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ y $\text{Hg}(\text{DMSO})_6^{2+}$. Si se tiene en cuenta que la afinidad del mercurio por oxígeno es notoriamente más baja que por azufre, es probable que en compuestos tipo tiolato se formen aductos de alto número de coordinación con fuerzas de enlace pequeñas que no permitan aislarlos en estado sólido, asimismo las características magnéticas del núcleo de azufre, altamente desacoplante, no permiten observar mediante RMN evidencias de la existencia de estas especies.

La cantidad de organotiolatos de mercurio(II) reportados es basta, la síntesis es generalmente sencilla a partir de sales inorgánicas y muchos de los productos son insolubles en agua, por lo que en condiciones de ausencia de oxígeno una simple metátesis entre una sal hidrosoluble y el tiol dan buenos rendimientos del tiolato y pocos subproductos.

Muchos de estos tiolatos presentan solubilidad en acetona y THF, lo cual permite realizar su análisis en disolución.

2.1.3 Tiolatos fluorados de mercurio.

Existen muy pocos ejemplos de fluorotiolatos alifáticos de mercurio reportados, el caso destacable es el del trifluorometiltiolato de mercurio(II), que es un reactivo comercial frecuentemente usado como agente trifluorometilador^{11,12}.

Anterior a este trabajo, la mayor parte de los reportes experimentales de tiolatos fluorados aromáticos se refieren al pentafluorofeniltiolato de mercurio(II)^{13,14}, además existen publicaciones con respecto a: 2,3,5,6-tetrafluorofeniltiolato de mercurio(II)¹⁵, 4-

trifluorometil-2,3,5,6-tetrafluorofeniltiolato de mercurio(II)¹⁶ y 4-fluorofeniltiolato de mercurio(II)¹⁷, en ninguno de los trabajos se ha reportado la caracterización completa de estos compuestos ni se han obtenido datos de RMN de mercurio de ellos. Además existen reportes de la síntesis de fluoropiridiltiolatos¹⁸ que incluyen estudios de ¹⁹⁹Hg RMN.

2.2 Resonancia magnética nuclear (RMN).

2.2.1 RMN de núcleos metálicos del bloque d.

Tradicionalmente la resonancia magnética nuclear ha sido una poderosa herramienta en la determinación espectroscópica de la estructura de compuestos orgánicos y por mucho los núcleos de hidrogeno (¹H) y carbono (¹³C) han sido los más estudiados.¹⁹

La técnica de RMN ha tenido, desde sus inicios, un gran potencial como fuente de información estructural no solo de compuestos orgánicos y con la mejora de la instrumentación, la técnica se ha hecho cada vez más usual en la aplicación a otros núcleos, es cotidiano hoy en día encontrar información de resonancia de flúor (¹⁹F RMN), fosforo (³¹P RMN) y boro (¹¹B RMN). En el campo de la química inorgánica la posibilidad de realizar estudios de RMN de estos núcleos ha dado lugar a avances en la determinación estructural, al igual que se logró con anterioridad para las estructuras orgánicas.²⁰

A inicios de la década de los 80's la cantidad de estudios en cuanto a la RMN de núcleos de metales de transición era limitada, en gran parte debido a las condiciones en la instrumentación de la técnica. En los últimos años los grandes avances en la instrumentación han permitido que el desarrollo de los estudios en RMN de núcleos metálicos pase de ser un tema de investigación básica a una poderosa herramienta para química de coordinación y organometálica²¹. Comparada con la resonancia magnética de protón o de los otros núcleos comúnmente estudiados, la resonancia magnética de núcleos metálicos presenta una substancial ventaja en cuanto a lo que a la química de coordinación se refiere: los núcleos metálicos presentan rangos de desplazamiento muy grandes, lo cual genera una gran sensibilidad a sutiles cambios estructurales, a diferencia del estudio de la periferia del núcleo metálico (ligantes, solvatos, etc.) mediante RMN de los no metales que forman el ligante. La RMN del núcleo metálico da información clara acerca del entornos del mismo, haciéndola útil en la predicción y elucidación de propiedades electrónicas y de reactividad.

No todos los metales de transición poseen isótopos con las características necesarias para ser estudiados mediante resonancia magnética nuclear, la Tabla 2 muestra las propiedades relevantes para el estudio por RMN de algunos núcleos metálicos usuales, es deseable que el núcleo a estudiar posea un spin $I=1/2$ o un momento cuadrupolar Q muy pequeño, de otro modo las señales obtenidas pueden ser demasiado anchas. También es importante el parámetro de receptividad intrínseca ($R^0=|\gamma^3|AI(I+1)$) que tiene que ver con la intensidad de la señal generada, es decir con el número de escaneos que se requiere hacer a la muestra para obtener una señal aceptable, este parámetro depende de la abundancia natural del isótopo de interés (A) y la constante giromagnética $(\gamma=\mu/I\hbar)^{22}$.

Tabla 2. Propiedades relevantes para el estudio mediante RMN de los núcleos metálicos del bloque D con spin 1/2.

Núcleo	⁵⁷ Fe	⁸⁹ Y	¹⁰³ Rh	¹⁰⁹ Ag	¹¹³ Cd	¹⁸³ W	¹⁸⁷ Os	¹⁹⁵ Pt	¹⁹⁹ Hg
% Abundancia	2.119	100	100	48.161	12.22	14.31	1.96	33.832	16.87
D^c	0.00425	0.7	0.186	0.29	7.94	0.0631	0.00143	20.07	5.89

^cD^c Receptividad con respecto a ¹³C.

2.2.2 RMN de mercurio (¹⁹⁹Hg RMN).

Dos isótopos del mercurio presentan momentos magnéticos diferentes a cero: ²⁰¹Hg y ¹⁹⁹Hg, de ellos el mercurio 199 tiene spin de 1/2, lo cual lo vuelve un buen candidato para ser estudiado mediante RMN, además presenta una abundancia natural relativamente alta (16.84%) y una receptividad de más de 5 con respecto a ¹³C, además en la práctica se observa que el mercurio 199 presenta tiempos de relajación cortos²³, que permiten una rápida adquisición de los datos, un amplio rango de desplazamientos químicos y fuertes acoplamientos heteronucleares, que dan mayor información acerca de los ambientes en los que se encuentran los núcleos. En resumen este isótopo de mercurio presenta las características suficientes para ser estudiado mediante RMN.

La mayoría de los datos de ¹⁹⁹Hg RMN se observan utilizando pulsos y transformada de Fourier. La alta sensibilidad del núcleo de mercurio (¹⁹⁹Hg) permite que la detección directa sea adecuada en la mayoría de los casos.

No existe un compuesto ideal para ser usado como referencia en resonancia magnética nuclear de mercurio, los dos estándares más usados son dimetilmercurio puro y perclorato de mercurio acuoso (0.1 M en 0.1 M HClO₄). A pesar de que su manejo es más

peligroso y que la mayoría de los desplazamientos observados tienen valores negativos si se sigue la convención de la IUPAC²⁴ el dimetilmercurio es la referencia reconocida por la IUPAC, se utiliza un capilar sellado lleno con dimetilmercurio sumergido en D₂O en un tubo de RMN convencional de 5 mm.

2.2.2.2 Datos de ¹⁹⁹Hg RMN.

Los desplazamientos observados en ¹⁹⁹Hg RMN cubren un intervalo mayor a 5000 ppm ($\delta^{199}\text{Hg} [\text{Hg}(\text{SiR}_3)_4]^{-2} = +1700$, $\delta^{199}\text{Hg} [\text{Hg}(\text{I})_4]^{-2} = -3500$)²⁵, esto representa una gran ventaja debido a que pequeñas variaciones en la estructura del ligante pueden ser observadas y asociadas a un desplazamiento particular²⁶, existe un fuerte efecto isotópico, el intercambio de un átomo de carbono (¹²C por ¹³C) unido al núcleo de mercurio da lugar a un desplazamiento de 0.07 ppb observado incluso en un espectro de 100 MHz.

Los desplazamientos ($\delta^{199}\text{Hg}$) de los compuestos de coordinación lineales de mercurio(II) son el resultado de interacciones del centro metálico tanto con sus dos ligantes como de interacciones intermoleculares con otras moléculas del compuesto o con los disolventes. De hecho la contribución de uno solo de los ligantes (R) no puede ser simplemente estimada directamente del valor de $\delta^{199}\text{Hg}$ de la especie HgR_2 como $\delta^{199}\text{Hg}/2$, y esta estimación tampoco puede ser aplicada como un parámetro de estimación de $\delta^{199}\text{Hg}$ de los compuestos con dos ligantes distintos (del tipo HgRR'), aun así, este concepto puede ser usado para estimar la región de desplazamiento esperado para algunos compuestos de manera burda.

Se ha observado que el incrementar el número de coordinación del átomo de mercurio de 2 a 3 trae consigo una desprotección del núcleo de mercurio sin importar en demasía si se habla de un compuesto trigonal o de la geometría en T común para el mercurio.

Los sustituyentes electronegativos sobre el átomo de mercurio generan desplazamientos de ¹⁹⁹Hg hacia frecuencia baja (campo alto), mientras que la presencia de sustituyentes electropositivos causa desplazamientos a frecuencia alta. En los compuestos organomercurio, reemplazar hidrógenos β al mercurio por metilos genera fuertes

modificaciones en el desplazamiento hacia frecuencia baja (Tabla 3). En tiolatos de mercurio(II) la tendencia es inversa, observándose desplazamientos hacia frecuencia baja cuando el metiltiolato está menos sustituido por grupos metilo (

Tabla 4). En el caso de tiolatos aromáticos se ha observado que la adición de un grupo electroattractor como el cloro en posición 4 trae consigo un desplazamiento hacia frecuencia baja de la señal observada (Tabla 5)¹⁹.

Tabla 3. Valores de $\delta^{199}\text{Hg}$ para algunos organomercuriales.

	$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Hg}$	$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{Hg}$	$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{Hg}$
$\delta^{199}\text{Hg}$	-50.4	-294.0	-595.0	-828.0

Tabla 4. Valores de $\delta^{199}\text{Hg}$ para algunos tiolatos alifáticos de mercurio.

	$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Hg}$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S})_2\text{Hg}$	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHS}]_2\text{Hg}$	$[(\text{CH}_3)_3\text{CS}]_2\text{Hg}$
$\delta^{199}\text{Hg}$	-871	-805	-795	-793

Tabla 5. Valores de $\delta^{199}\text{Hg}$ para algunos feniltiolatos de mercurio.

	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{Hg}$	$(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{Hg}$
$\delta^{199}\text{Hg}$	-976	-1136

La revisión bibliográfica realizada no ha arrojado muchos más datos de feniltiolatos de mercurio halogenados. Una importante colección de datos de desplazamientos químicos observados para diversos tipos de compuesto inorgánicos y organometálicos de mercurio puede ser encontrado en las referencias 17-22 de este trabajo.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Equipos y reactivos.

3.1.1 Reactivos y disolventes.

El mercurio es un metal pesado sumamente toxico, todos los derivados de mercurio deben ser tratados con las precauciones correspondientes.

Las sales de mercurio así como los tioles fluorados fueron utilizados sin ningún tratamiento previo, tal cual fueron obtenidos de proveedores comerciales, la Tabla 6 detalla las fuentes y pureza de cada uno de los reactivos.

Tabla 6. Detalles de los reactivos utilizados en la síntesis.

Reactivo	Marca	Pureza (%)
$\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Merck	≥ 99
$(\text{C}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)\text{-4})\text{SH}$	Sigma-Aldrich	98
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$	Sigma-Aldrich	97
$(\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4})\text{SH}$	Sigma-Aldrich	97
$(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-2})\text{SH}$	Sigma-Aldrich	97
$(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-3})\text{SH}$	Sigma-Aldrich	95
$(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4})\text{SH}$	Sigma-Aldrich	98
$(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-2})\text{SH}$	Sigma-Aldrich	96
$(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-3})\text{SH}$	Sigma-Aldrich	96
$(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-4})\text{SH}$	Sigma-Aldrich	96
$(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCF}_3)\text{-4})\text{SH}$	Sigma-Aldrich	94
$(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,5})\text{SH}$	Sigma-Aldrich	94
$(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2\text{-3,5})\text{SH}$	Sigma-Aldrich	97
$(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-2})\text{CH}_2\text{SH}$	Sigma-Aldrich	94

Los disolventes orgánicos utilizados, deuterados o no, fueron obtenidos de fuentes comerciales y utilizados sin tratamiento previo. El agua utilizada es destilada y desionizada

utilizando sistemas de resinas y membranas comerciales, y desoxigenada mediante desplazamiento de gas por burbujeo de CO₂.

Los espectros de RMN presentados fueron obtenidos en acetona-d₆ a menos que se especifique algo diferente.

3.1.2 Equipos

Los espectros de IR fueron obtenidos por reflexión total atenuada (ATR) en un espectrofotómetro Perkin -Elmer FT-IR/FT-FIR Spectrum 400 con accesorio de ATR. En la región de 400 a 4000 cm⁻¹. El análisis elemental de las muestras se realizó utilizando un equipo Fisions EA1108.

Las determinaciones de espectrometría de masas se llevaron a cabo en un espectrómetro Jeol JMS-SX102A operando con una diferencia de potencial de 10 kV, se utilizó como matriz alcohol 3-nitrobencílico (NOBA) bombardeando con átomos de Xenón a 3 keV. Todas las determinaciones de FAB tienen una resolución de 3000 unidades, utilizando los iones de la matriz como referencia.

Los espectros de RMN fueron colectados en un espectrómetro Varian Gemini 300 MHz, operando a 212 y 53.73 MHz para los espectros de ¹⁹F y ¹⁹⁹Hg respectivamente. Se utilizó acetona-d₆ para fijar la frecuencia de deuterio. Los espectros de ¹⁹F están referenciados a CFCl₃ (δ=0), el acoplamiento con protón se indica para cada compuesto. Los espectros de ¹⁹⁹Hg se obtuvieron a 298 K y se utilizó como referencia Hg(CH₃)₂ (δ=0).

3.2 Procedimientos experimentales.

3.2.1 Síntesis de los tiolatos de mercurio.

Todos los compuestos fueron obtenidos por reacciones de condensación entre acetato de mercurio(II) y el tiol correspondiente (Figura 2) siguiendo el procedimiento descrito a continuación.

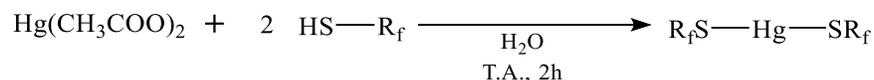


Figura 2. Reacción general para la obtención de los tiolatos de mercurio.

A una disolución de $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.318g, 1.0 mmol) en 30 mL de agua desionizada y previamente desoxigenada se adiciona el tiol correspondiente HSR_f (2.0 mmol), la mezcla se agita magnéticamente por 2 horas, posteriormente se enfría a 0°C y se mantiene a esa temperatura por una hora, en todos los casos se observa la aparición de un precipitado blanco de apariencia variable, en rendimientos siempre mayores al 80% (Tabla 7), el producto obtenido se filtra y se lava con agua fría y se seca al aire.

Tabla 7. Rendimientos obtenidos en la síntesis de los fluorofeniltiolatos de mercurio(II).

Compuesto	Rendimiento (%)	Compuesto	Rendimiento (%)
$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)\text{-4})_2$ [1]	84	$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-3})_2$ [7]	88
$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ [2]	87	$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-4})_2$ [8]	88
$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{HF}_4\text{-4})_2$ [3]	81	$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{OCF}_3)\text{-4})_2$ [9]	84
$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2$ [4]	89	$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,5})_2$ [10]	89
$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2$ [5]	86	$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-3,5})_2$ [11]	89
$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2$ [6]	87	$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-2})_2$ [12]	83

3.3 Cálculo de las cargas de Mulliken.

Las cargas de Mulliken para los átomos de azufre en los tioles libres fueron obtenidas a través de una optimización estructural sin restricciones geométricas efectuada en Gaussian 03W²⁷.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de los compuestos.

4.1.1 Compuesto 1: [Hg(SC₆F₄(CF₃)-4)₂]

Análisis elemental. Se observa una clara concordancia entre los datos calculados esperados y los datos obtenidos experimentalmente para el compuesto, con errores de menos del 2%, lo cual permite decir que la muestra tiene la misma composición que el compuesto buscado y se encuentra bastante pura; los datos obtenidos se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Análisis elemental del compuesto 1.

Elemento	% Teórico	% Experimental	% Error
Carbono	24.06	24.15	0.4%
Azufre	9.18	9.03	1.6%

Espectrometría de masas. En el espectro de masas obtenido para el compuesto se observa la señal correspondiente al ion molecular [M⁺] en 700 *m/z* con una abundancia relativa del 30%, además aparece, con una abundancia relativa de 4%, la señal correspondiente a la pérdida de uno de los grupos tiolato [M⁺-SC₆F₄(CF₃)] en 451 *m/z* y la señal correspondiente a el tiol libre [SC₆F₄(CF₃)⁺] en 249 *m/z*, este último es el pico base del espectro.

IR. En infrarrojo se observan las absorciones correspondientes a las νC-F del anillo aromático en 1167, 1133 y 971 cm⁻¹, además se observa una señal intensa en 1471 cm⁻¹ atribuible a las deformaciones C-C del anillo aromático^{28, 29} Como es de esperarse no se observan señales interpretables en la región de los 3000-3100 cm⁻¹, ni en la región de 600-900 cm⁻¹, debido a la ausencia de hidrógenos en la molécula.

RMN. El espectro de RMN de ¹⁹F-RMN, obtenido en acetona deuterada muestra tres grupos de señales, lo cual corresponde a lo esperado para el ligante: se observan un multiplete δ = -129.1 asignadas a los flúor en posición orto (2 y 6) al azufre y otro

multiplete ($\delta = -142.3$) que se asigna a los flúor en posición meta (3 y 5), por ultimo un triplete asignable a los átomos de flúor del trifluorometilo se observan a alta frecuencia $\delta = -52.6$ ³⁰, con una $^4J_{FF}=23$ Hz la asignación de señales sobre la estructura probable del compuesto se presentan en la Figura 3.

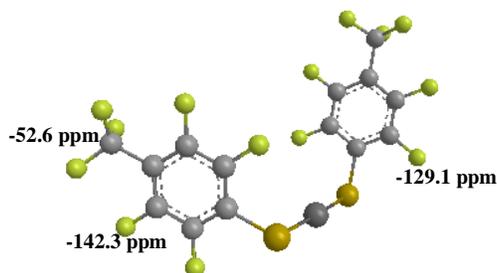


Figura 3. Desplazamiento químico de la señal en RMN de ^{19}F -RMN para los átomos de flúor en la molécula de 1 [$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)\text{-4})_2$]

4.1.2 Compuesto 2: [$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$]

Análisis elemental. Los datos teóricos y los datos obtenidos experimentalmente para el compuesto son similares, con errores menores al 5%, aceptable considerando que los fluorocarbonos suelen dar errores altos en AE. La comparación de los datos teóricos y experimentales así como el cálculo del % de error observado para la determinación se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Análisis elemental del compuesto 2.

Elemento	% Teórico	% Experimental	% Error
Carbono	24.07	24.06	0.0%
Azufre	10.71	10.30	3.8%

Espectrometría de masas. Se observa la señal correspondiente al ion molecular [M^+] en 600 m/z con una abundancia de 22%, la señal correspondiente al metal-monotiolato [$\text{M}^+\text{-SC}_6\text{F}_5$] se observa en 401 m/z y el pico base del espectro corresponde al ion del tiol libre [SC_6F_5^+] en 199 m/z. El espectro de masas comprueba la relación tiolato:mercurio 2:1 propuesta para el compuesto.

IR. El espectro de IR (Figura 4) muestra la señal correspondiente a la $\nu\text{C-F}$ en 1090 cm^{-1} , además se observa una señal intensa en 1480 cm^{-1} atribuible a la deformación del

anillo aromático, además en la región entre 1600 y 2000 cm^{-1} es posible asignar el patrón de señales características de un anillo aromático totalmente sustituido³¹. Como es de esperarse no se observan señales interpretables en la región de los 3000-3100 cm^{-1} , ni en la región de 600-900 cm^{-1} , debido a la ausencia de $\nu\text{C-H}$.

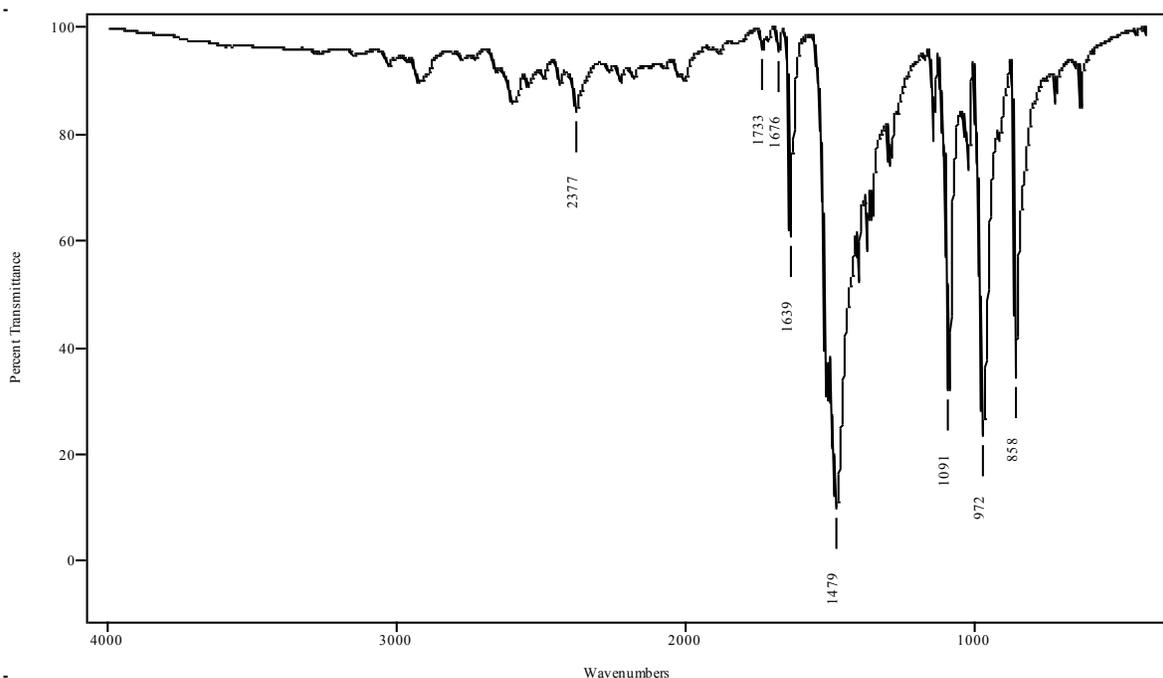


Figura 4. Espectro de FT-IR del compuesto $\text{Hg}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$.

RMN. El espectro de ^{19}F RMN del compuesto 3, muestra tres señales que muestran el patrón esperado para el compuesto con áreas relativas 2-1-2, los desplazamientos, valores de integración y la asignación de las señales se muestra en la Tabla 10 y la .

Tabla 10. Señales en el espectro de RMN de ^{19}F del compuesto 2.

δ (ppm)	Multiplicidad	Constantes de Acoplamiento (Hz)	Integración
-133.0	Doble de dobles	24.4, 6.2	2 F
-160.8	Triple	20.9	1 F
-165.2	Triple	20.6	2 F

4.1.3 Compuesto 3: [Hg(SC₆F₄H-4)₂]

Análisis elemental. Se observa un error alto en la determinación de Hidrógeno, lo cual es usual en fluorocarbonos. Por otra parte los otros dos elementos determinados muestran un buen nivel de concordancia con los datos esperados teóricamente lo que nos permite pensar que la muestra esta pura. La Tabla 11 muestra los valores observados para este compuesto.

Tabla 11. Análisis elemental del compuesto 3.

Elemento	% Teórico	% Experimental	% Error
Carbono	25.61	25.10	2.0%
Azufre	11.39	11.51	1.1%
Hidrógeno	0.36	0.40	11.1%

Espectrometría de Masas. En el espectro de masas obtenido para el compuesto se observa la señal correspondiente al ion molecular [M^+] en 564 m/z , además aparece, con baja abundancia relativa, la señal correspondiente a la pérdida de uno de los grupos tiolato [$M^+ - SC_6HF_4$] en 362 m/z y la señal correspondiente a el tiol libre [$SC_6HF_4^+$] en 181 m/z , este último es el pico base del espectro.

IR. El espectro de IR muestra las señales correspondientes a la $\nu C-F$ en 1236 y 1174 cm^{-1} , además se observa una señal intensa en 1482 cm^{-1} atribuible a la $\nu C-C$ de deformación del anillo aromático sobre el plano. Se observan las señales correspondientes a la $\nu C-H$ del anillo aromático sobre 3050 cm^{-1} y en 712 cm^{-1} .

RMN La Figura 5 muestra la señal de 1H para el compuesto 3, se observa un multiplete cuyo análisis a detalle muestra el patrón generado debido a los acoplamientos H-F, entre el protón y cada uno de los átomos de flúor vecinos, los valores de las constantes de acoplamiento observadas son: $^3J_{H-F}=10.25$ Hz y $^4J_{H-F}=7.55$ Hz. El primer valor coincide con lo reportado en la literatura mientras el segundo es ligeramente alto frente al valor reportado de 5 Hz observado en tetrafluorobenceno.

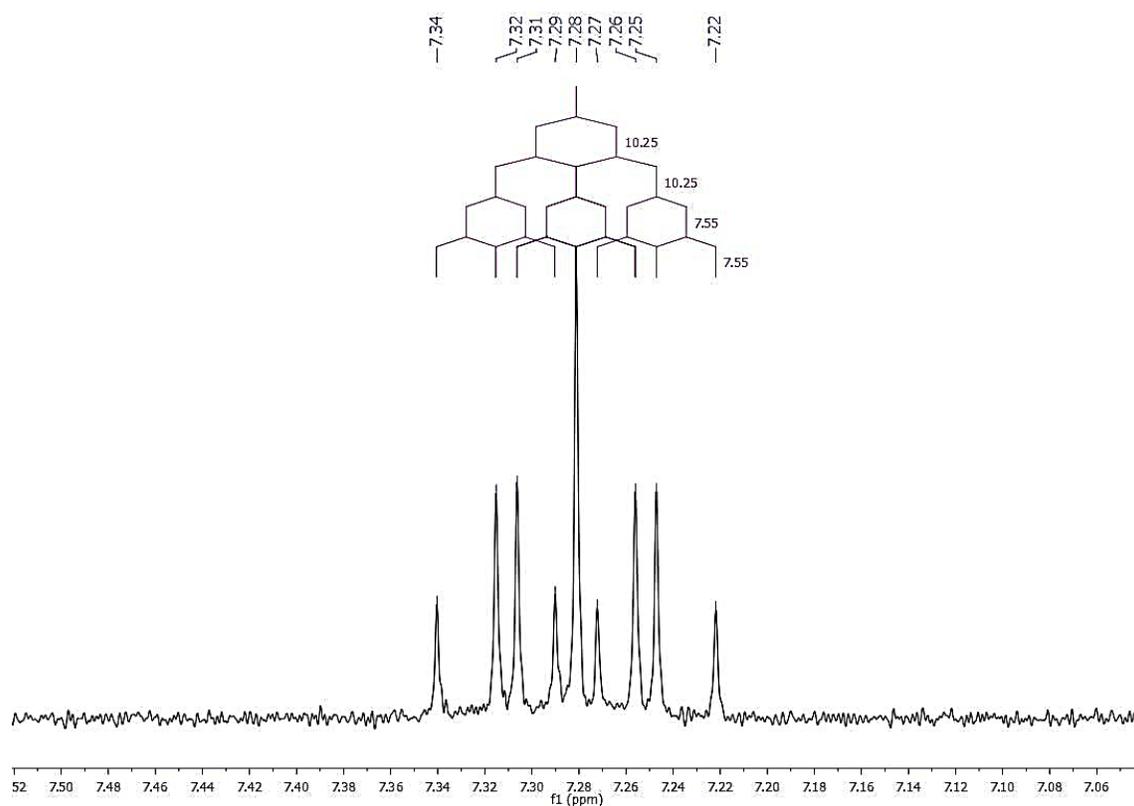


Figura 5. Señal de protón en el espectro del compuesto 3, se muestra el árbol que da origen al patrón, con constantes de acoplamiento $^3J_{H-F}=10.25$ Hz y $^4J_{H-F}=7.55$ Hz.

Por otra parte la Figura 6 muestra la ampliación de las señales observadas en el espectro de ^{19}F RMN, se detalla el posible árbol de acoplamiento que le da origen a los multipletes mostrados, observando los siguientes acoplamientos para la señal asignable al flúor en posición meta al azufre: $^3J_{\text{Fm-F}}=24.32$ Hz, $^3J_{\text{Fm-H}}=11.90$ Hz, $^4J_{\text{Fm-F}}=7.88$ Hz; y los correspondientes observados en la señal asignada a los núcleos en posición orto al azufre $^3J_{\text{Fo-F}}=23.57$ Hz, $^4J_{\text{Fo-F}}=11.17$ y $^4J_{\text{Fo-H}}=11.17$.

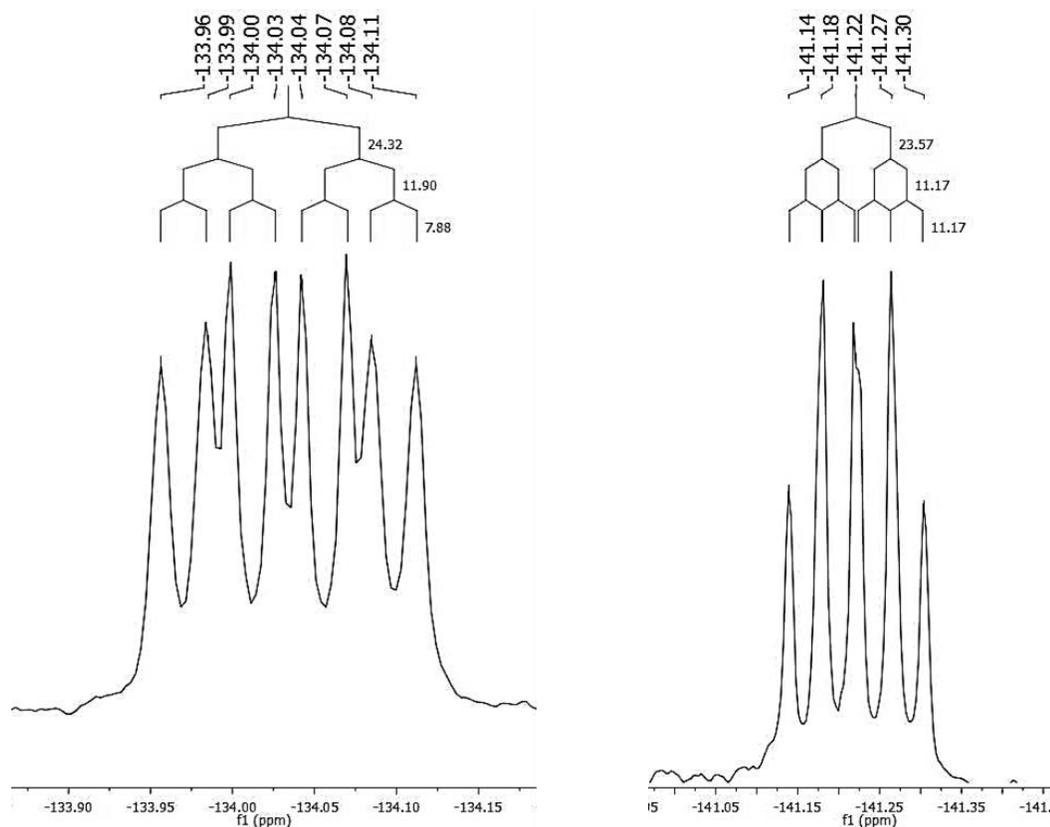


Figura 6. Señales observadas en el espectro de RMN ^{19}F -RMN, para los fluoruros en posiciones meta y orto al azufre respectivamente, se muestran los acoplamientos que dan origen a los patrones observados.

4.1.4 Compuesto 4: $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)_2]$

Análisis elemental. Los valores experimentales obtenidos en el análisis de carbono, azufre e hidrogeno ajustan con los esperados con errores menores al 5% en todos los casos lo cual es indicativo de que la muestra se encuentra pura (Tabla 12).

Tabla 12. Análisis elemental del compuesto 4.

Elemento	% Teórico	% Experimental	% Error
Carbono	31.68	31.12	1.8%
Azufre	14.10	14.24	1.0%
Hidrógeno	1.77	1.83	3.4%

Espectrometría de masas. En el espectro de masas del compuesto 4 aparece la señal del ion molecular $[M^+]$ en 456 m/z con una abundancia de 27%, también aparece, aunque con una abundancia relativa únicamente del 6%, la señal correspondiente a la pérdida de uno de los grupos tiolato $[M^+-SC_6H_4F]$ en 329 m/z el pico base del espectro corresponde al ion del tiol libre $[SC_6H_4F^+]$ en 127 m/z .

IR. El espectro de infrarrojo del compuesto 4 muestra las bandas de las vibraciones $\nu C-H$ características de anillo aromático a números de onda mayores a 3000 cm^{-1} , además se observan las señales de $\nu C-C$ de deformación del benceno en 1576 y 1468 cm^{-1} , y el estiramiento $\nu C-F$ en 1216 cm^{-1} .

RMN. El espectro de RMN ^{19}F -RMN sin acoplamiento con protón, del compuesto 4, como es de esperarse presenta una única señal con un $\delta = -107.6$.

4.1.5 Compuesto 5: $[Hg(SC_6H_4F-3)_2]$

Análisis elemental. Se observa un valor bajo para determinación de azufre que da lugar a una variación del 7% con respecto al valor esperado (Tabla 13), sin embargo este error no representa un cambio significativo si se calcula la fórmula teórica del compuesto.

Tabla 13. Análisis elemental del compuesto 5.

Elemento	% Teórico	% Experimental	% Error
Carbono	31.68	31.47	0.7%
Azufre	14.10	13.07	7.3%
Hidrógeno	1.77	1.84	4.0%

Espectrometría de masas. En el espectro de masas del tiolato número 5, $Hg(SC_6H_4F-3)_2$, se resalta la señal que corresponde al ion del tiol libre $[SC_6H_4F^+]$ en 127 m/z , que es el pico base del espectro, además se observan las señales del ion molecular $[M^+]$ en 456 m/z con una abundancia de 32%, y con una abundancia más baja, de 15%, se puede asignar la señal correspondiente al monotiolato $[M^+-SC_6H_4F]$ en 329 m/z .

IR. En el espectro de infrarrojo del compuesto 5 se muestra en la Figura 7 es posible observar las bandas de las vibraciones ν C-H características de anillo aromático 3057 cm^{-1} , además se observan las señales de ν C-C de deformación del anillo de benceno en 1594 cm^{-1} y 1574 cm^{-1} , y el estiramiento ν C-F en 1211 cm^{-1} . Adicionalmente en la región entre 1600 cm^{-1} y 200 cm^{-1} es posible observar el patrón característico de un anillo aromático 1,3-disustituido.

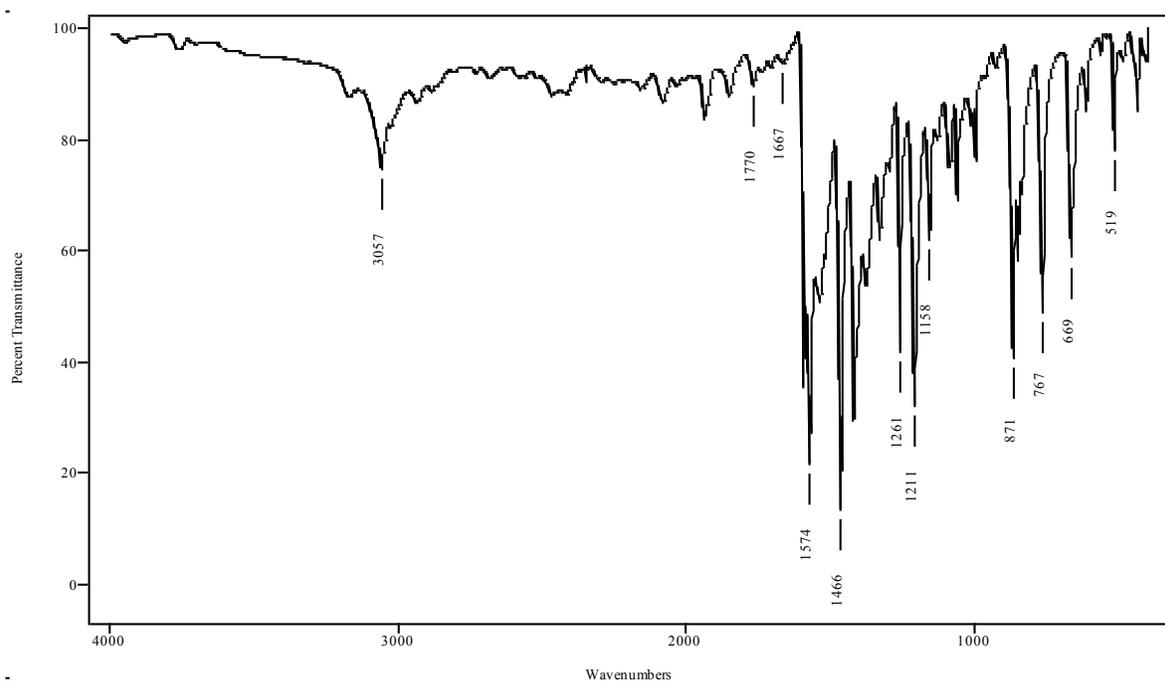


Figura 7. Espectro de IR del compuesto 5: $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3)_2]$.

RMN. En el espectro de RMN ^1H , en la región de protones asociados al anillo aromático, se observan dos grupos de señales con abundancias relativas 1 a 3, una de las señales es un doble de dobles de triples asociable al hidrogeno C mostrado en la Figura 8, aunque las señales asociadas a los protones A, B y D no son equivalentes se espera que tengan un desplazamiento hacia mayor frecuencia al encontrarse más desprotegidos debido a la cercanía de flúor y azufre, en el espectro las señales correspondientes a esos hidrógenos se encuentran traslapadas.

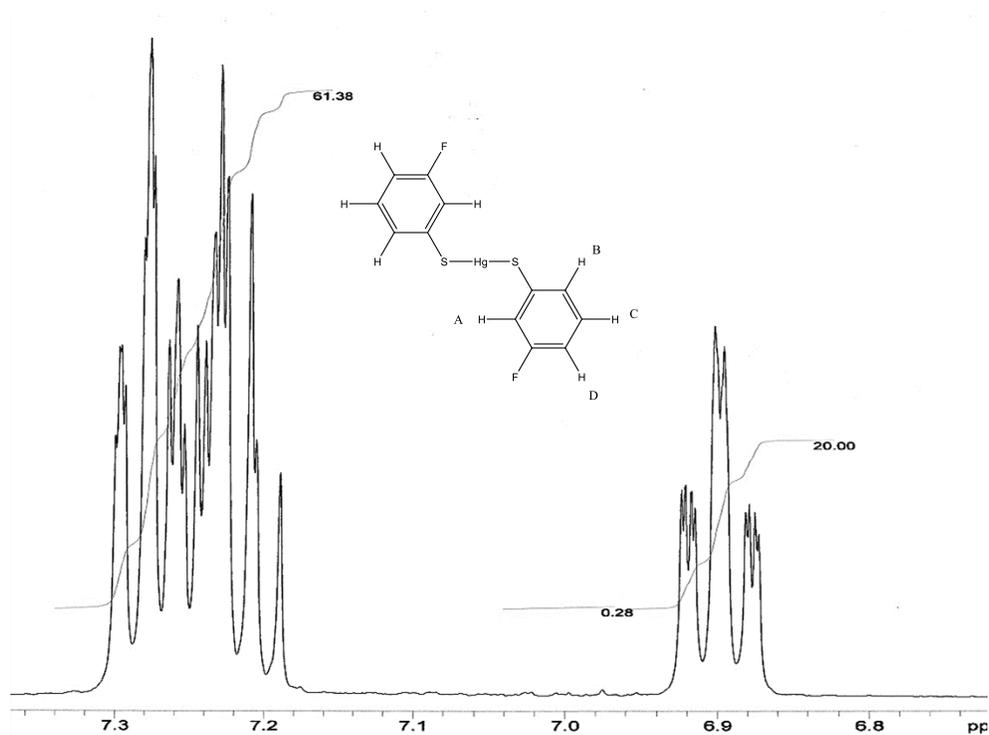


Figura 8. Detalle de las señales en la región de protones aromáticos del espectro de RMN ^1H del compuesto 5.

4.1.6 Compuesto 6: [Hg(SC₆H₄F-4)₂]

Análisis elemental. Los valores experimentales obtenidos en el análisis de carbono, azufre e hidrogeno concuerdan con los esperados con errores menores al 5% en todos los casos (Tabla 14).

Tabla 14. Análisis elemental del compuesto 6: Hg(SC₆H₄F-4)₂.

Elemento	% Teórico	% Experimental	% Error
Carbono	31.68	31.35	1.0%
Azufre	14.10	14.12	0.1%
Hidrógeno	1.77	1.84	4.0%

Espectrometría de masas. En el espectro de masas del tiolato Hg(SC₆H₄F-4)₂, el ion del tiol libre [SC₆H₄F⁺] en 127 m/z es el pico base del espectro, además se observan las señales del ion molecular [M⁺] en 456 m/z con una abundancia de 33%, y con una abundancia más baja, de 15%, se puede asignar la señal correspondiente al monotiolato [M⁺-SC₆H₄F] en 329 m/z.

IR. En el espectro de infrarrojo de Hg(SC₆H₄F-4)₂ se observan las señales de νC-C de deformación del anillo de benceno en 1490 cm⁻¹ y el estiramiento νC-F en 1238 cm⁻¹. Adicionalmente en la región entre 1600 y 2000 cm⁻¹ es posible observar el patrón característico de un anillo aromático 1,4-disustituido con un marcado sobretono en 820 cm⁻¹.

RMN. La señal en el espectro de RMN ¹⁹F-RMN desacoplado de protón correspondiente a este compuesto aparece en -120.9 ppm y, como es de esperarse, es una resonancia simple.

4.1.7 Compuesto 7: [Hg(SC₆H₄(CF₃)-2)₂]

Análisis elemental. Los errores observados para las determinaciones realizadas son bajos, y muestran un buen nivel de correspondencia teórico-experimental (Tabla 15).

Tabla 15. Análisis elemental del compuesto 7.

Elemento	% Teórico	% Experimental	% Error
Carbono	30.30	30.90	2.0%
Azufre	11.55	11.38	1.5%
Hidrógeno	1.45	1.42	2.1%

Espectrometría de masas. En el espectro de masas del compuesto 7: Hg(SC₆H₄(CF₃)-2)₂ se observa la señal correspondiente al ion molecular [M⁺] en 556 *m/z* con una abundancia relativa del 35%, además aparece, con una abundancia del 12%, la señal correspondiente a la pérdida de uno de los grupos tiolato [M⁺-SC₆H₄CF₃] en 379 *m/z* y la señal correspondiente a el tiol libre [SC₆H₄CF₃⁺] en 177 *m/z*, este último es el pico base del espectro.

IR. En el espectro de infrarrojo de Hg(SC₆H₄(CF₃)-2)₂ se observa los estiramientos νC-F de CF₃ en 1308 y 1167 cm⁻¹ y las señales correspondientes a los protones del anillo aromático por arriba de 3050 cm⁻¹.

RMN. El espectro de ¹⁹F RMN en acetona-d₆ muestra una señal simple con δ=-58.3 correspondiente a los núcleos equivalentes de Flúor en el trifluorometilo con libertad rotacional, la misma señal se observa en THF-d₈ con un δ=-62.13.

El espectro ¹H RMN del compuesto en THF-d₈ muestra un grupo de señales superpuestas en la región de aromáticos con apariencia de dos dobletes con δ=7.47

Determinación de la estructura vía Rayos X. Se obtuvieron cristales adecuados para realizar la determinación estructural por difracción de rayos X. La estructura obtenida

confirma un arreglo prácticamente lineal, con un ángulo S-Hg-S de 177.03° , las distancias de enlace son las esperadas para un compuesto dicoordinado [Hg-S = 2.3260 (17) y 2.3369 (17) Å], los grupos fenilo de ambos ligantes se encuentran posicionados del mismo lado del eje S-Hg-S, formando entre ellos un ángulo ligeramente menor a 45° (Figura 9).

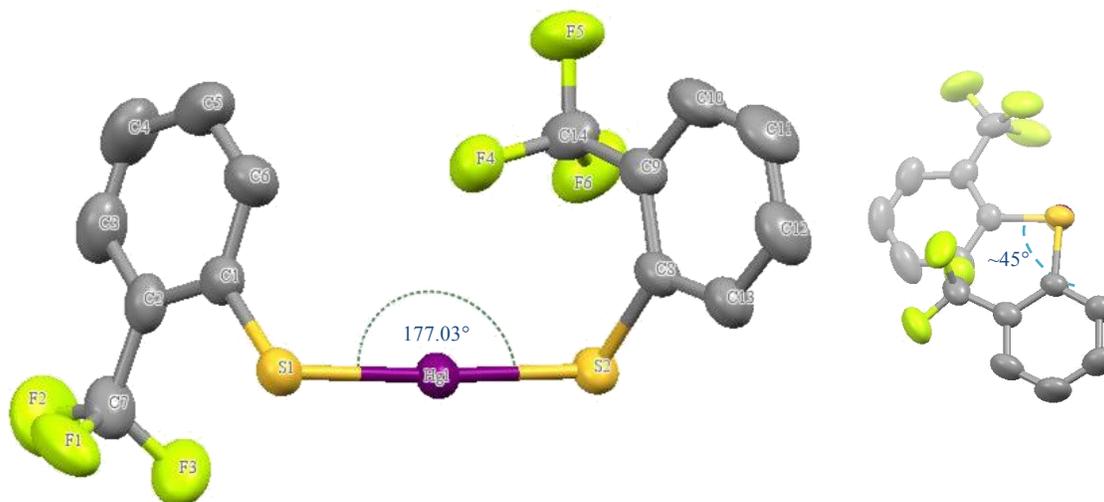


Figura 9. Estructura en estado sólido del compuesto [7] se resalta el ángulo S-Hg-S de 177.03° y vista sobre el eje S-Hg-S mostrando la posición sinclinal de los grupos fenilo.

El compuesto cristaliza en un grupo espacial P-1, con un arreglo que difiere sustancialmente del que se espera para tiolatos de mercurio(II) con sustituyentes aromáticos sobre el azufre, con los sustituyentes aromáticos colocados en posiciones contrarias tomando como referencia la línea S-Hg-S de modo que exista el menor impedimento estérico y se favorezca la linealidad, llama la atención que aun un compuesto análogo al presentado, con grupos piridilo en lugar de fenilos $[\text{Hg}(\text{S-py-CF}_3\text{-3})_2]^{18}$ (Figura 10), cristalice en un grupo diferente debido principalmente a la distinta conformación de los grupos trifluorometilo, que en la estructura aquí reportada toman posiciones “endo” (C14) y “exo” (C7) mientras en la estructura análoga ambos grupos se encuentran en posiciones “exo” disminuyendo nuevamente el efecto estérico, se observa que esta conformación genera una distorsión de la linealidad del compuesto generando un ángulo S-Hg-S reportado de 161.41° , se podría pensar que esta distorsión es razón suficiente para que en el caso del compuesto [7] se adopte una configuración que favorezca la linealidad, en dado caso

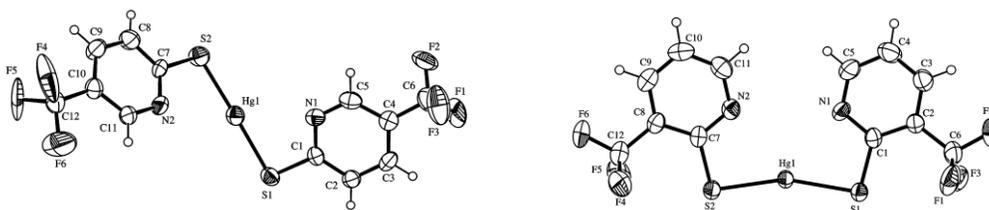


Figura 10 Estructuras determinadas por difracción de Rayos-X para compuestos similares al compuesto [7]: $\text{Hg}(\text{S-py-CF}_3\text{-5})_2$ y $\text{Hg}(\text{S-py-CF}_3\text{-3})_2$ respectivamente. Nótese las conformaciones anti y syn de los grupos fenilo con respecto al eje S-Hg-S.

Un análisis más detallado de la estructura provee una explicación razonable para la adopción de la conformación mencionada, al observar el empaquetamiento cristalino se encuentra que el acomodo de las moléculas adyacentes favorece interacciones entre los núcleos de mercurio de una molécula y tres átomos de azufre de las moléculas adyacentes con distancias observadas [$\text{Hg-S} = 3.381, 3.340$ y 3.387 \AA] son mayores a la suma de los radios covalentes (1.49 y 1.02 \AA para mercurio y azufre respectivamente) aunque menores a la suma de los radios de Van der Waals del azufre (1.80 \AA^{32}) y el mercurio ($1.55\text{-}1.80 \text{ \AA}^{33}$), el permitir estas interacciones justifica el arreglo *syn* de los fenilos en la molécula, la configuración *endo* de uno de los grupos trifluorometilo puede ser producto del acercamiento de uno de los átomos de flúor a la posición vacante del núcleo de mercurio para formar a su alrededor una esfera de coordinación pseudo-octahedrica (Figura 11), la distancia observada para esta interacción [F-Hg] es de 3.097 \AA , distancia menor a la suma de radios de Van der Waals (3.2 \AA), esta interacción no tiene repercusión observable en el espectro de RMN ^{19}F -RMN en que da una sola señal (sección anterior) lo cual implica que esta interacción no se conserva en disolución.

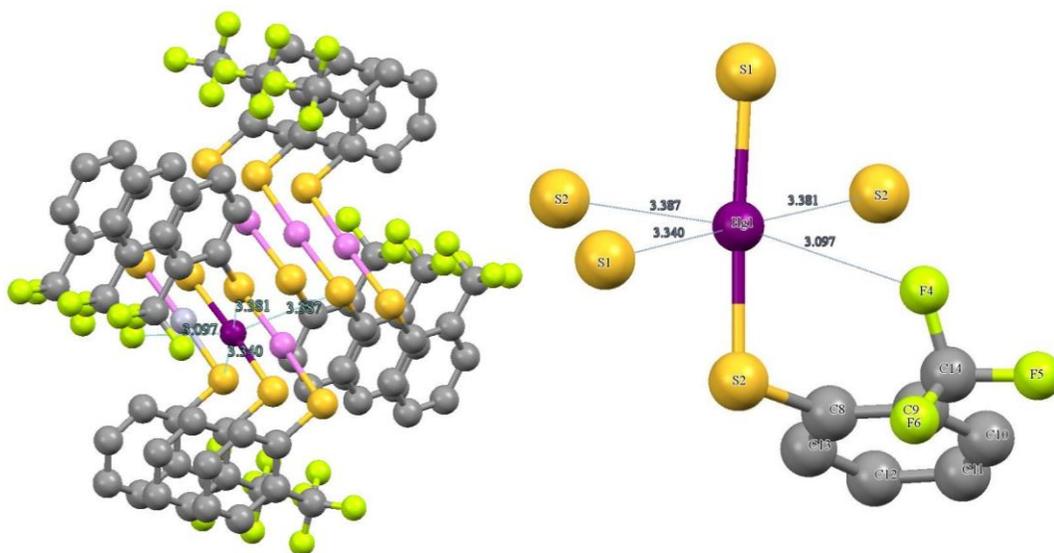


Figura 11. Vista sobre el eje cristalográfico c del empaquetamiento cristalino presentado por el compuesto **7** y detalle de la esfera de coordinación inmediata observada sobre el núcleo de mercurio.

Tabla 16. Selección de distancias y ángulos en la estructura del compuesto **7**.

A(Tipo)	Distancias Hg-A (Å)	Átomos	Ángulos (°)
S1(intramolecular)	2.326	S1-Hg-F4	106.00
S2(intramolecular)	2.337	S1-Hg-S2	177.03
F4(intramolecular)	3.097	S1'-Hg-S2'	178.05
S1'(intermolecular)	3.340	S1'-Hg-F4	103.46
S2'(intermolecular)	3.381	S2''-Hg-F4	159.44
S2'''(intermolecular)	3.387		

4.1.8 Compuesto **8**: $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-3})_2]$

Análisis elemental. La composición obtenida experimentalmente coincide con los valores esperados para el compuesto (Tabla 17) los errores relativos con respecto a los valores teóricos son aceptables para el compuesto.

Tabla 17. Análisis elemental del compuesto **8**: $\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-3})_2$.

Elemento	% Teórico	% Experimental	% Error
Carbono	30.30	30.20	0.3%

Azufre	11.55	11.43	1.0%
Hidrógeno	1.45	1.51	4.1%

Espectrometría de masas. El espectro de masas del compuesto 8: $\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-3)_2$, tiene el pico base en 177 m/z, que corresponde al tiolato libre $[\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)^+]$; además se observan las señales correspondientes al ion molecular $[\text{M}^+]$ con un valor de 556 m/z y una abundancia del 25%, también es posible identificar el fragmento correspondiente a la pérdida de uno de los ligantes $[\text{M}^+-\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)]$ con una señal de abundancia del 11% en 379 m/z.

IR. En el espectro de infrarrojo de $\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-3)_2$ se observa los estiramientos $\nu\text{C-F}$ de CF_3 en 1324 y 1174 cm^{-1} y las señales correspondientes a los protones del anillo aromático por arriba de 3040 cm^{-1} .

RMN. Se obtuvo el espectro de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN, en él se observa una señal simple correspondiente a los átomos de flúor de CF_3 en $\delta = -62.6$ ppm.

4.1.9 Compuesto 9: $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-4)_2]$

Análisis elemental. La Tabla 18 muestra los valores teóricos y experimentales para el compuesto 9, en este caso se observa que la composición de la muestra corresponde con la esperada para el compuesto y que la muestra esta pura.

Tabla 18. Análisis elemental del compuesto 9.

Elemento	% Teórico	% Experimental	% Error
Carbono	30.30	30.43	0.4%
Azufre	11.55	11.32	2.0%
Hidrógeno	1.45	1.52	4.8%

Espectrometría de masas. El espectro de masas del compuesto 9: $\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-4)_2$, muestra el ion molecular $[\text{M}^+]$ con un valor de 556 m/z y una abundancia de 29%, el

pico base en 177 m/z, corresponde al tiolato libre $[\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)^+]$; además se observan las señales correspondientes al fragmento generado por la pérdida de uno de los ligantes $[\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)]$ con una señal de abundancia del 13% en 379 m/z.

IR. En el espectro de infrarrojo, que se muestra en la Figura 12, de $\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-3)_2$ se observa los estiramientos $\nu\text{C-F}$ de CF_3 en 1322 y 1158 cm^{-1} y las señales correspondientes a las deformaciones de los anillos aromáticos en 1603 y 1544 cm^{-1} .

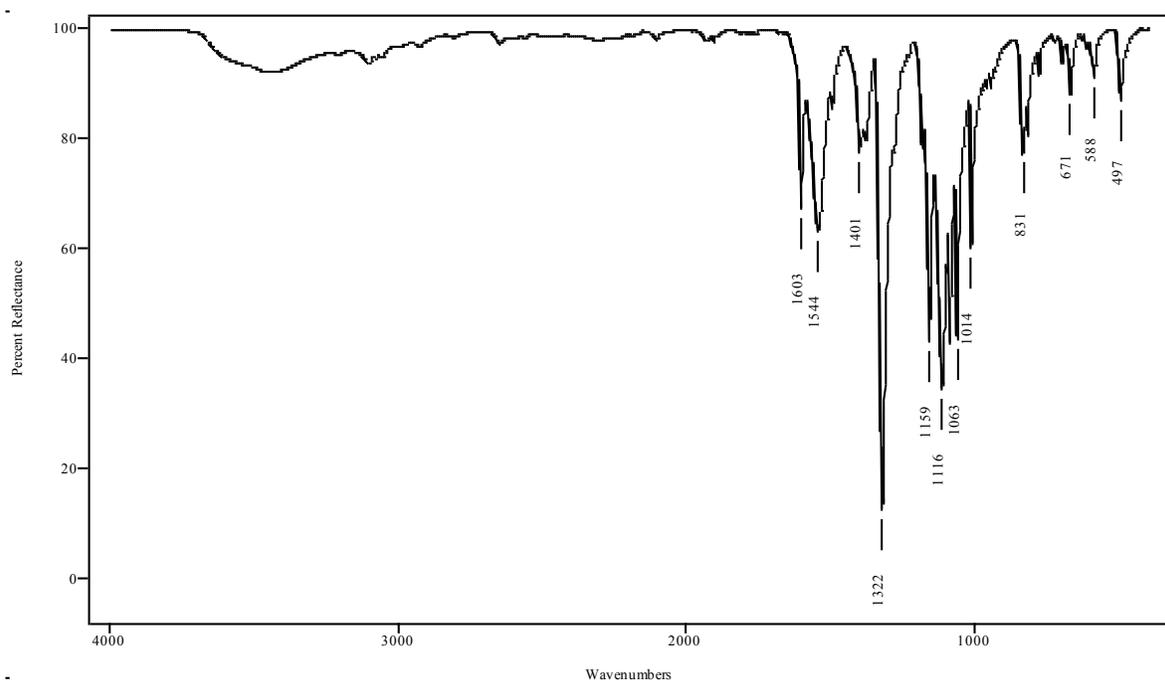


Figura 12. Espectro de IR del compuesto 9: $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-4)_2]$.

RMN. El espectro de RMN ^1H del compuesto muestra un par de señales dobles, característico de una disustitución 1,4 con sustituyentes distintos, las señales integran a dos protones cada una y se observan constantes de acoplamiento $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz; además se obtuvo el espectro de ^{19}F $\{^1\text{H}\}$ -RMN, en él se observa una señal simple correspondiente a flúor de CF_3 en $\delta = -63.1$ ppm (Figura 13).

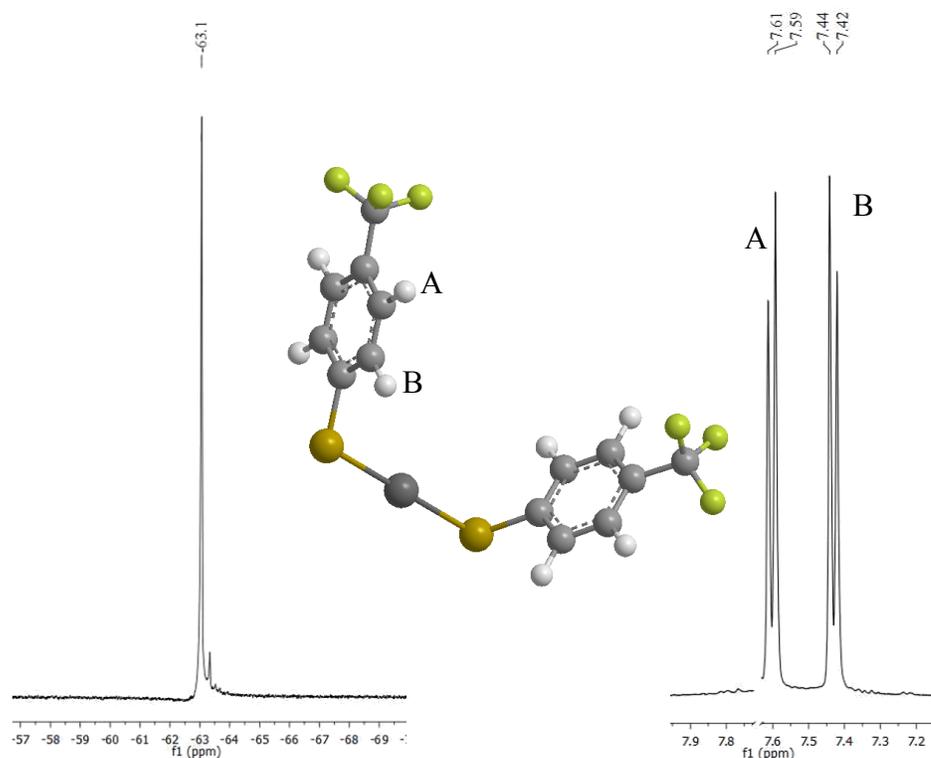


Figura 13. Señales observadas en el espectro de RMN ^{19}F (izquierda) y (derecha)-RMN ^1H , al centro el modelo 3D del compuesto 9 con la asignación de las señales de protón.

4.1.10 Compuesto 10: $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{OCF}_3)\text{-4})_2]$

Análisis elemental. Las variaciones de los valores experimentales con respecto a los esperados se muestran en la Tabla 19, se puede ver que la correspondencia es buena.

Tabla 19. Análisis elemental del compuesto 10.

Elemento	% Teórico	% Experimental	% Error
Carbono	28.65	28.66	0.0%
Azufre	10.92	10.79	1.2%
Hidrógeno	1.37	1.29	5.8%

Espectrometría de masas. El espectro de masas del compuesto 10: $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{OCF}_3)\text{-4})_2]$, muestra una señal correspondiente al ion molecular $[\text{M}^+]$ en 588 m/z con una abundancia del 32%, el pico base del espectro es el correspondiente a uno de los ligantes $[\text{SC}_6\text{H}_4(\text{OCF}_3)^+]$ con una masa de 193 m/z, también se puede asignar la señal

correspondiente al ion resultante de la perdida de uno de los ligantes $[M^+-SC_6H_4(OCF_3)]$ con una masa de 395 m/z y una abundancia relativa de 7%.

IR. En el espectro de infrarrojo de $Hg(SC_6H_4(OCF_3)-3)_2$ se observa los estiramientos ν_{C-F} de CF_3 en 1292 y 1189 cm^{-1} en la misma región se observan los estiramientos C-O-C que probablemente correspondan a la señal en 1267 cm^{-1} además se observan las señales correspondientes a los protones del anillo aromático por arriba de 3000 cm^{-1} .

RMN. Se obtuvo el espectro de $^{19}F\{^1H\}$ RMN, en él se observa una señal simple correspondiente a flúor de OCF_3 en $\delta = -46.7$ ppm.

El espectro de 1H RMN muestra un doblete de dobles ($\delta = 7.8$) con el patrón típico de una disustitucion 1,4 con sustituyentes distintos, las señales integran a dos protones cada una y se observan constantes de acoplamiento $^3J_{H-H} = 7.8$.

4.1.11 Compuesto 11: $[Hg(SC_6H_3F_2-3,5)_2]$

Análisis elemental. El análisis elemental de carbono, hidrogeno y azufre de la muestra coincide con el esperado para el compuesto 11 como se observa en la Tabla 20.

Tabla 20. Análisis elemental del compuesto 11.

Elemento	% Teórico	% Experimental	% Error
Carbono	29.36	30.02	2.2%
Azufre	13.06	13.22	1.2%
Hidrógeno	1.23	1.25	1.6%

Espectrometría de masas. El espectro de masas del compuesto 11: $Hg(SC_6H_3F_2-3,5)_2$, tiene el pico base en 145 m/z, que corresponde al tiolato libre $[SC_6H_3F_2-3,5]^+$; además se observan las señales correspondientes al ion molecular $[M^+]$ con un valor de 492 m/z y una abundancia del 31%, también es posible identificar el fragmento correspondiente a la perdida de uno de los ligantes $[M^+-SC_6H_3F_2-3,5]$ con una señal de abundancia del 6% en 347 m/z.

IR. En el espectro de infrarrojo de $\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,5})_2$ se observa los estiramientos $\nu\text{C-F}$ en 1292, 1267 y 1189 cm^{-1} y las señales correspondientes a los protones del anillo aromático por arriba de 2987 cm^{-1} .

RMN. Se obtuvo el espectro de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -RMN, en él se observa una señal simple correspondiente al flúor del anillo aromático en $\delta = -110.3$.

4.1.12 Compuesto 12: $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_{2-3,5})_2]$

Análisis elemental. Se observa que la proporción de hidrogeno en la muestra rebasa considerablemente (35.2%) el valor esperado (Tabla 21), sin embargo, como se ha mencionado antes, el análisis elemental de fluorocarbonos suele presentar errores grandes, los análisis subsecuentes permiten identificar la muestra.

Tabla 21. Análisis elemental del compuesto 12.

Elemento	% Teórico	% Experimental	% Error
Carbono	27.81	27.46	1.3%
Azufre	9.28	9.27	0.1%
Hidrógeno	0.88	1.19	35.2%

Espectrometría de masas. El espectro de masas del compuesto 12: $\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_{2-3,5})_2$ presenta una señal en 245 m/z , el pico base, que corresponde al tiolato libre $[\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_{2-3,5}^+]$; además se observan las señales correspondientes al ion molecular $[\text{M}^+]$ con un valor de 692 m/z y una abundancia del 26%, también es posible identificar el fragmento con una señal de abundancia del 12% en 447 m/z correspondiente al ion resultante de la pérdida de uno de los ligantes $[\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_{2-3,5}]$.

IR. En el espectro de infrarrojo de $\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_3)_2$ se observa los estiramientos $\nu\text{C-F}$ de CF_3 como varias señales intensas en 1134, 1187, 1256 y 1282 cm^{-1} , las deformaciones del anillo aromático sobre el plano generan una señal en 1479 cm^{-1} .

RMN. Se obtuvo el espectro de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -RMN,}, en él se observa una señal simple correspondiente a flúor de CF_3 en $\delta = -68.4$.

4.2 Estudio de RMN de ^{199}Hg .

La Tabla 22 muestra los desplazamientos observados para la señal correspondiente al núcleo de mercurio. En primer lugar resulta importante el hecho de que en todos los casos sería posible identificar con certeza a que compuesto corresponde una señal conociendo el desplazamiento químico en un espectro de ^{199}Hg , ya que todas las señales están considerablemente separadas, lo cual permite incluso diferenciar isómeros estructurales, para este conjunto de compuestos tan similares estructuralmente ya se observa una ventana espectral de casi 100 ppm. Es destacable que los desplazamientos observados para los fluorotiolatos 1 a 12 tienen relación con el número de átomos de flúor presentes en la estructura del tiolato, se enfatizan algunas tendencias interesantes dentro de los grupos estructuralmente comparables.

Tabla 22. Desplazamiento químico de ^{199}Hg RMN.

Compuesto	ID	$\delta^{199}\text{Hg}$ RMN (ppm)
$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)\text{-4})_2$	1	-1403
$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$	2	-1399
$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{HF}_4\text{-4})_2$	3	-1391
$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2$	4	-1322
$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2$	5	-1315
$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2$	6	-1329
$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-2})_2$	7	-1333
$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-3})_2$	8	-1305
$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-4})_2$	9	-1335
$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{OCF}_3)\text{-4})_2$	10	-1325
$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,5})_2$	11	-1319
$\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-3,5})_2$	12	-1383

Dado que se observan una serie de relaciones empíricas con relación al número de átomos de flúor en el compuesto y la posición relativa de ellos, en la búsqueda de establecer un parámetro cuantitativo que pueda ser asociado al desplazamiento químico que tenga que ver con estas relaciones se calcularon, usando Gaussian, mediante una optimización energética sin restricciones geométricas, las cargas de Mulliken correspondientes al átomo de azufre de los tioles libres. La Figura 14 muestra la relación entre los valores de carga calculados y el desplazamiento observado en ^{199}Hg RMN.

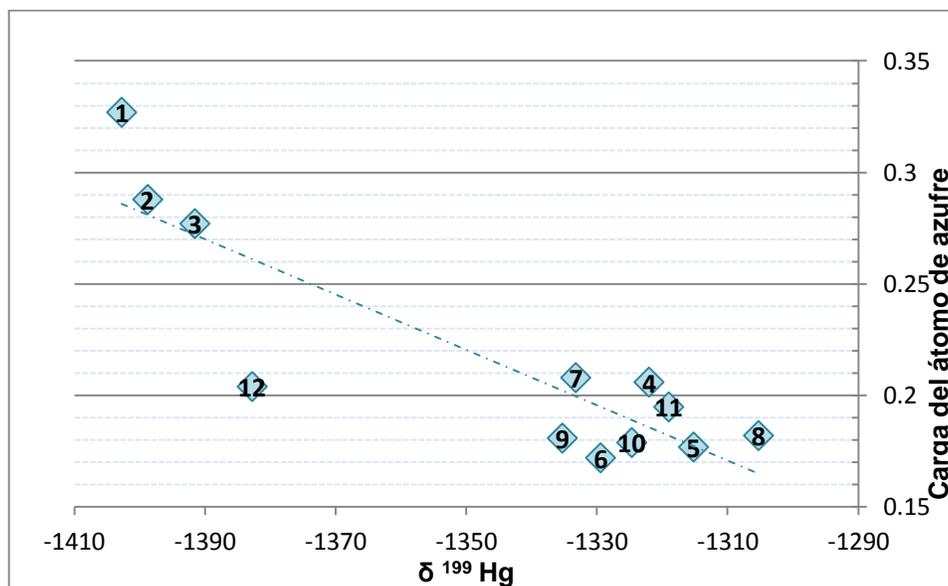


Figura 14. Cargas calculadas de Mulliken en el átomo de azufre del tiol en función de δ (^{199}Hg).

Aunque resulta claro que esta aproximación no es perfecta nos permite observar que si existe cierta relación entre los parámetros calculados y los datos experimentales.

En primer lugar es notable que los valores más bajos para el desplazamiento químico se observan en los tres compuestos cuya estructura presenta mayor cantidad de átomos de flúor: $\text{Hg}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)\text{-}4)_2$ [1], $\text{Hg}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ [2] y $\text{Hg}(\text{SC}_6\text{HF}_4\text{-}4)_2$ [3], este grupo de compuestos difieren entre si únicamente en el sustituyente en posición *para* al azufre, teniendo en cuenta esto podemos ver que el valor del desplazamiento sigue el orden opuesto que el de la electronegatividad de los grupos en *para*: $-\text{CF}_3$ (-1402.7 ppm) < $-\text{F}$ (-1398.8) < $-\text{H}$ (-1391.5). Con respecto a las cargas calculadas para los átomos de azufre la relación observada continua, con una clara, aunque al parecer no lineal, tendencia a un

desplazamiento hacia frecuencia baja mientras más electronegativo es el sustituyente en para (Figura 15).

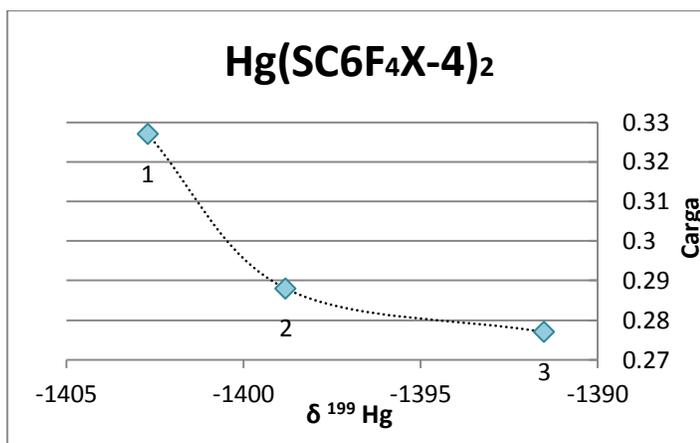


Figura 15. Cargas de Mulliken calculadas para el átomo de azufre del tiol contra desplazamiento de ^{199}Hg para los compuestos 1 a 3: X= CF₃, F o H.

Si ahora se observan las series formadas por tiolatos monosustituídos (4, 5, 6 y 7, 8, 9) es claro que el desplazamiento provocado por el sustituyente se ve afectado por la posición del mismo en el anillo aromático, siguiendo el orden $p < o < m$, así para los compuestos monofluorados la tendencia es: $\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4)_2$ [6] (-1329.4) < $\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)_2$ [4] (-1322) < $\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3)_2$ [5] (-1315.2) y análogamente para los compuestos trifluorometilados: $\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-4)_2$ [9] (-1335.3) < $\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-2)_2$ [7] (-1333.2) < $\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-3)_2$ [8] (-1305.3). Para estos grupos el valor de la carga de Mulliken calculado ($o > m > p$) no se corresponde con el orden observado en el valor del desplazamiento, esto debido probablemente a que a este nivel de cálculo los efectos inductivos predominan; el mayor desplazamiento hacia frecuencia baja se observa en los compuestos sustituidos en para (6 y 9) que de acuerdo al cálculo son los que menos carga inducen al azufre, sin embargo teniendo en cuenta la posibilidad de hiperconjugación, no considerado por el cálculo, el efecto del sustituyente en para debería ser mayor al calculado. (Figura 16 y Figura 17).

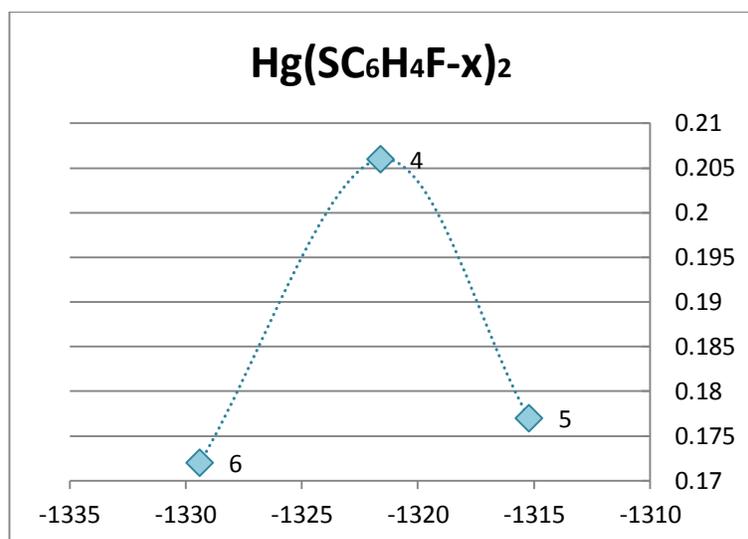


Figura 16 Cargas de Mulliken calculadas para el átomo de azufre del tiol contra desplazamiento de ¹⁹⁹Hg para los compuestos 4, 5 y 6 x=orto [4], meta [5] o para [6].

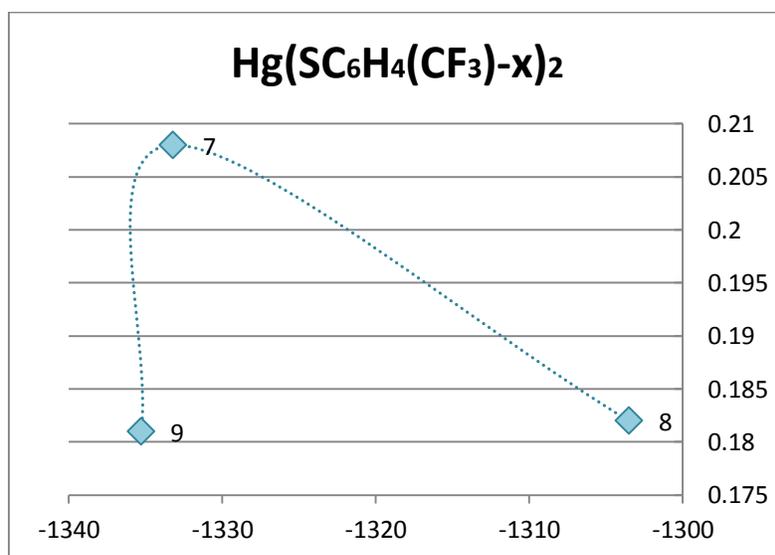


Figura 17. Cargas de Mulliken calculadas para el átomo de azufre del tiol contra desplazamiento de ¹⁹⁹Hg para los compuestos 7, 8 y 9 x=orto [7], meta [8] o para [9].

La pareja de compuestos disustituídos comparables entre sí conservan la tendencia observada en los compuestos monosustituídos, con un mayor desplazamiento para el compuesto bis-trifluorometilado que para el compuesto difluorado, el efecto es el mayor que se haya observado en esta serie de compuestos: Hg(SC₆H₃(CF₃)₂-3,5)₂ [12] (-1382.8) << Hg(SC₆H₃F₂-3,5)₂ [11] (-1319.0).

Todos los espectros obtenidos se obtuvieron de soluciones saturadas del compuesto en acetona, las concentraciones están en el orden de 10^{-1} M y no se han determinado experimentalmente con precisión. Aunque en la literatura existe reportado un efecto variable de la concentración sobre el desplazamiento químico en ^{199}Hg RMN^{19, 23} dicho efecto no se ha tomado en consideración en este estudio es necesario en la búsqueda de un modelo más acertado tomar en cuenta estos efectos, sin embargo las tendencias observadas son, en general, evidentes y difícilmente efectos relacionados a la concentración provocaran un cambio radical en ellas.

5. CONCLUSIONES

La síntesis vía metátesis propuesta en este trabajo es una buena alternativa para obtener fluorofeniltiolatos de mercurio(II) ya que se lleva a cabo en un solo paso sin necesidad de arduos procesos de purificación y con rendimientos mayores al 80%.

Pequeñas variaciones en la estructura de los compuestos estudiados traen consigo variaciones importantes en el desplazamiento químico observado para la señal de ^{199}Hg , por lo tanto mediante esta técnica es posible identificar con exactitud compuestos que varían estructuralmente incluso en la posición relativa del mismo sustituyente sobre el anillo aromático con diferencias en el desplazamiento químico que van desde los 2 hasta más de 30 ppm en una ventana espectral de 100 ppm, lo cual es fácilmente visible en un espectro.

Mediante el cálculo realizado es posible observar que el desplazamiento químico del compuesto puede relacionarse a parámetros teóricos que caractericen las propiedades electrónicas del compuesto, lo cual deja abierta la posibilidad a un estudio teórico-práctico más amplio en este sentido.

El aumento en la electronegatividad del grupo unido al azufre tiene como consecuencia un mayor desplazamiento hacia menor frecuencia de la señal en el espectro de ^{199}Hg RMN.

El compuesto $\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)_2$ [7] presenta, en estado sólido, una geometría lineal en la esfera de coordinación principal, adicionalmente en el arreglo cristalino el centro metálico presenta interacciones intermoleculares con tres azufres de moléculas vecinas, existe además evidencia de una atípica interacción intramolecular Hg-F, con una distancia interatómica menor a la suma de radios de Van der Waals, al parecer esta interacción es favorable al permitir la existencia de una geometría pseudooctaédrica alrededor del centro metálico

6. APÉNDICES

6.1 Datos cristalográficos.

Cristal

Código de la muestra	HGS3 (Dr. Hugo Torrens, FQ-UNAM)
Formula empirica	C ₁₄ H ₈ F ₆ Hg S ₂
Color y apariencia	Agujas incoloras
Tamaño del cristal	0.60 × 0.08 × 0.06 mm ³
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P \bar{1}$
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 4.4368(11)$ $b = 12.895(2)$ $c = 14.246(3)$ Å $\alpha = 74.790(12)$ $\beta = 85.545(18)$ $\gamma = 86.588(16)$ °
Volumen	783.5(3) Å ³
Z, Z'	2, 1
Masa molar	554.91
Densidad (calc.)	2.352 g.cm ⁻³
Coefficiente de absorción	10.144 mm ⁻¹
F(000)	516

Colección de datos

Difractómetro	Siemens P4
Colección de datos	Sylvain Bernès y Cecilia Rodríguez, DEP, Facultad de Ciencias Químicas, UANL.
Colectados en	DEP, Facultad de Ciencias Químicas, UANL.
Sistema usado	XSCAnS, version 2.31
Radiación	Mo-K _α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Alto-voltaje y corriente	50 KV, 30 mA
Temperatura	298(1) K
Monocromador	Cristal de grafito altamente orientado.
Reflexiones colectadas	7987
Reflexiones independientes	4519 ($R_{\text{int}} = 4.85$ %)

Distancias de enlace (Å)

Hg(1)-S(1)	2.3260(17)	Hg(1)-S(2)	2.3369(17)
S(1)-C(1)	1.785(7)	S(2)-C(8)	1.780(6)
C(1)-C(2)	1.399(9)	C(1)-C(6)	1.403(11)
C(2)-C(3)	1.393(12)	C(2)-C(7)	1.497(12)
C(3)-C(4)	1.344(16)	C(4)-C(5)	1.383(17)
C(5)-C(6)	1.372(13)	C(7)-F(1)	1.323(11)
C(7)-F(3)	1.327(10)	C(7)-F(2)	1.338(9)
C(8)-C(13)	1.390(10)	C(8)-C(9)	1.410(9)
C(9)-C(10)	1.377(10)	C(9)-C(14)	1.501(11)
C(10)-C(11)	1.389(14)	C(11)-C(12)	1.367(14)
C(12)-C(13)	1.383(10)	C(14)-F(6)	1.321(9)
C(14)-F(4)	1.340(9)	C(14)-F(5)	1.340(9)

Ángulos de enlace (°)

S(1)-Hg(1)-S(2)	177.03(5)	C(1)-S(1)-Hg(1)	100.5(2)
C(8)-S(2)-Hg(1)	104.5(2)	C(2)-C(1)-C(6)	118.8(7)
C(2)-C(1)-S(1)	122.2(5)	C(6)-C(1)-S(1)	118.9(6)
C(3)-C(2)-C(1)	119.3(8)	C(3)-C(2)-C(7)	119.0(7)
C(1)-C(2)-C(7)	121.8(6)	C(4)-C(3)-C(2)	121.5(9)
C(3)-C(4)-C(5)	119.7(9)	C(6)-C(5)-C(4)	121.0(10)
C(5)-C(6)-C(1)	119.7(9)	F(1)-C(7)-F(3)	104.5(8)
F(1)-C(7)-F(2)	106.1(7)	F(3)-C(7)-F(2)	105.0(7)
F(1)-C(7)-C(2)	113.7(7)	F(3)-C(7)-C(2)	114.1(7)
F(2)-C(7)-C(2)	112.6(8)	C(13)-C(8)-C(9)	118.3(6)
C(13)-C(8)-S(2)	117.0(5)	C(9)-C(8)-S(2)	124.6(5)
C(10)-C(9)-C(8)	119.9(7)	C(10)-C(9)-C(14)	118.7(7)
C(8)-C(9)-C(14)	121.4(6)	C(9)-C(10)-C(11)	120.2(8)
C(12)-C(11)-C(10)	120.7(7)	C(11)-C(12)-C(13)	119.4(8)
C(12)-C(13)-C(8)	121.5(8)	F(6)-C(14)-F(4)	105.4(7)
F(6)-C(14)-F(5)	106.4(6)	F(4)-C(14)-F(5)	105.3(6)
F(6)-C(14)-C(9)	113.4(6)	F(4)-C(14)-C(9)	113.5(6)
F(5)-C(14)-C(9)	112.0(7)		

6.2 Artículo completo.

Journal of Fluorine Chemistry 156 (2013) 61–63



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Fluorine Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fluor



Polyfluorinated mercury thiolates. ^{199}Hg NMR studies and the crystal structure of $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)_2]$



Guillermo Moreno-Alcántar^a, Maribel Arroyo^b, Juan Luis Bautista^c, Sylvain Bernès^d,
Nuria Esturau-Escofet^a, Hugo Torrens^{a,*}

^aParque de Química, UNAM Cd. Universidad, 045 10 México, D.F., México

^bCentro de Química del Instituto de Ciencias de la BUAP, Saltillo (630 Ciudad Universitaria, San Marcos, 72570 Puebla, Pue., México

^cFacultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma Benito Juárez de Oaxaca, Av. Universidad s/n Centro Sertorio, Oaxaca de Juárez, Oaxaca 68006, México

^dIFP, Facultad de Ciencias Químicas, UNAM, Cuernavaca y Progreso s/n, Col. Tardáguila, Rd 570 Morelos, N.T., México

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 July 2013

Received in revised form 7 September 2013

Accepted 2 September 2013

Available online 16 September 2013

Keywords:

Mercury(II) polyfluorothiolates

^{199}Hg NMR

Crystal structure

ABSTRACT

We have studied a series of homoleptic polyfluorinated mercury thiolates, $[\text{Hg}(\text{SR})_2]$ ($\text{R}_6 = \text{C}_6\text{F}_5$ (1), C_6F_4 (2), $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_4$ (3), $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$ (4), $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ (5), C_6H_4 (6), $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)$ (7), $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_2$ (8), $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_3$ (9), $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCF}_3)_4$ (10), $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2(\text{CF}_3)$ (11) and $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2(\text{CF}_3)$ (12)) synthesized by metathetical reactions of the corresponding fluorinated thiols with mercury(II) acetate. The ^{199}Hg NMR chemical shift data for this series of homoleptic Hg(II) complexes spans over the range from ca. 1300 up to ca. 1400 ppm. Upfield chemical shifts in these NMR spectra are seen for perfluorinated ligands and there seems to be a correlation between the number of fluorine atoms on the aromatic ring (or group electronegativity), their relative positions on the ring and the corresponding chemical shifts. We also report the X-ray diffraction crystal structure of the complex $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)_2]$ (2). The molecule crystallizes in the space group $P\bar{1}$ with an almost perfect linear coordination ($\text{S}-\text{Hg}-\text{S}$ 177.03(5)°) around the Hg(II) atom.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The chemistry of mercury(II) derivatives has received an increasing attention lately not only due to their toxicological effects but also because of the concerns regarding their environmental impacts. The successful development of remediation and detection agents for mercury environmental contamination is a complex problem that requires a considerable body of spectroscopic data, especially for systems in solution [1].

In general, metal NMR studies have shown that chemical shifts are very sensitive to the coordination number, geometry, the nature of the donor atoms and the electronic characteristics of the nearby substituents and even to solvent interactions [2,3].

Although metal NMR studies have been performed on a variety of metal complexes with thiolate ligands [3–6], reports of ^{199}Hg NMR measurements are much more limited [7,8]. ^{199}Hg NMR with a $I = 1/2$ has a number of advantages including a larger chemical shift range, short relaxation times enabling more rapid data collection and stronger heteronuclear coupling (even these favorable attributes, there is considerable current interest in

employing this nucleus as a metallohygiene and expanding the available ^{199}Hg NMR data for its coordination compounds [9].

Following our interest on the chemistry of homoleptic metal derivatives containing polyfluorinated thiolates [10] we have studied the complexes $[\text{Hg}(\text{SR})_2]$ ($\text{R}_6 = \text{C}_6\text{F}_5$ (1) [11], C_6F_4 (2), $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_4$ (3), $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$ (4), $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ (5), C_6H_4 (6), $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)$ (7), $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_2$ (8), $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_3$ (9), $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCF}_3)_4$ (10), $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2(\text{CF}_3)$ (11) and $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2(\text{CF}_3)$ (12). This set of compounds exhibit a number of systematic differences which can prove useful to establish empirical structure-spectroscopic correlations based on ^{199}Hg NMR parameters.

2. Results and discussion

Mercury(II) complexes 1–12 were prepared in deoxygenated aqueous solutions by metathetical reactions of mercury(II) acetate and the corresponding polyfluorinated thiols. They were all obtained as white solids relatively soluble in acetone, acetonitrile and DMSO. Although all compounds are stable in air over periods of weeks, the reaction workups were performed without protection from air, while the isolated products were stored in a nitrogen-filled glove box.

Compounds $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (1) [11], $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_4)_2]$ (2) [12], $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}_4)_2]$ (3) [13], and $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}_2)_2]$ (4) [14], have been obtained previously from different metallic salts.

* Corresponding author. Tel.: +52 556223724; fax: +52 556223724.
E-mail address: torrens@unam.mx (H. Torrens).

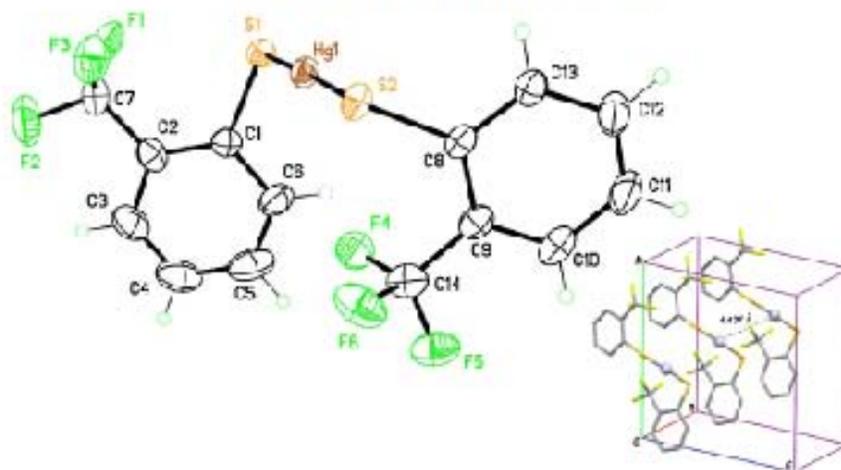


Fig. 1. ORTEP-like representation of the X-ray structure of complex 7, $[\text{Hg}(\text{SC}_2\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)_2]$. Displacement ellipsoids for non-H atoms are displayed at a 10% probability level. On the right, a unit cell is represented, with three molecules packed along the $aboc$ axis. Within a stack, molecules are separated by 4.437 Å (dashed line).

The single crystal structure of complex 7 confirms the low coordinate Hg center, bonded to two thiolate ligands, with the S–Hg–S angle, $177.03(5)^\circ$, close to that expected for an ideal sp hybridized metal center. Coordination bond lengths [$\text{Hg}–\text{S} = 2.3260(17)$ and $2.3365(17)$ Å] are as expected [15], and both ligands are placed on the same side of the axis defined by the S–Hg–S core. Benzene rings are in a staggered conformation, as reflected by the dihedral angle between S–C bonds, $\Delta = 86.8^\circ$ (Fig. 1). In the course of this work, complex 9 was also crystallized, and X-ray data collected. The structure, also in space group $P\bar{1}$, is close to that of 7, with $\text{S}–\text{Hg}–\text{S} = 178.6^\circ$ and $\Delta = 74^\circ$. Unfortunately, we were unable to obtain a suitable structure for this compound, perhaps because of a complex rotational disorder in one thiolate.

Such a molecular conformation was previously observed in related dithiolate Hg(II) complexes, for instance with 4-*t*-butylbenzenethiolate ligands, $\Delta = 76.0^\circ$ [16]. However, other conformations have been stabilized in the solid state for this class of complexes, including θ and π arrangement of thiolates, characterized by $\Delta = 180.0^\circ$ [17,18]. On the other hand, it is important to mention that crystal structures for complexes analogous to 7 and 9, using pyridine-based instead of benzene-based ligands, have been determined [19]. Surprisingly, these complexes crystallize in other space groups ($Fbca$ and $P2_1/c$) and present different conformations compared to 7 and 9; $\Delta = 93.5^\circ$ ($Fbca$ complex) and 119.6° ($P2_1/c$ complex). The comparison may be extended to complexes formed with λ -(trimethylsilyl)benzenethiolate and λ -(trimethylsilyl)- λ -mercaptopyridinate ligands, which crystallized in space groups $A2/a$ and $P\bar{1}$, respectively [21].

The conformational variability for $[\text{Hg}(\text{S}x)_2]$ complexes in the solid state, which is confirmed with the present work, can be seen as a consequence of the free rotation of ligands about single bonds in the Hg–S–C fragments, providing that no significant steric hindrance impose high energy barriers [21]. Indeed, the stabilized conformation seems to be rather controlled by the optimization of intermolecular interactions in the crystal structure. In the case of complex 7, the molecular conformation allows to pack the molecules in the $[100]$ direction (Fig. 1, insert). Interactions in that direction are however weak, at a distance of 4.4368(11) Å. This value is greater than the upper limit of the range of the sum of the van der Waals radii (1.7–2.0 Å) [22]. It is also in the upper limit of the analogous distances found in many other mercury(II) complexes [23–27] (range 3.848–3.578 Å). These distances are, therefore, far

from covalency, and we conclude that: if any Hg–Hg interaction occurs, it is probably extremely weak and are expected to be lost in solution. The conformation adopted in solution by $[\text{Hg}(\text{SR})_2]$ is thus almost unpredictable, warranting a more specific solution characterization, via NMR techniques.

2.1. NMR spectroscopy

The paucity of available ^{199}Hg NMR chemical shift data on small structurally characterized molecules containing thiolate donor ligands has been especially noticeable in the development of the technique for fluorinated compounds.

The ^{199}Hg NMR chemical shift data for the twelve mercury(II) complexes containing polyfluorinated benzothiolate ligands in this report are collected in Table 1.

^{199}Hg NMR chemical shifts are highly sensitive to the primary coordination sphere of mercury complexes [2,3]. Thiolate S atoms form strong bonds to Hg(II) and are highly deshielding, [2,3] especially when bonded to strongly electronegative groups.

The observed ^{199}Hg NMR chemical shifts for the homoleptic fluorothiolate complexes 1–12 have been found in the range of -1403 to -1305 ppm. Within this window of ca. 100 ppm there are some empirical trends worth to notice. First of all, there is a definite correlation between the chemical shift and the number of fluorine atoms on the substituents. As the number of fluorine atoms increases, the ^{199}Hg NMR resonance shifts upfield. The three larger ^{199}Hg NMR chemical shifts correspond to the thiolates $\text{Me}_2\text{S}(\text{CF}_3)_4$, 4,

Table 1
 ^{199}Hg NMR chemical shift data for homoleptic Hg(II) complexes 1–12.

Compound	^{199}Hg δ ppm
$[\text{Hg}(\text{SC}_2\text{F}_4(\text{CF}_3)_4)_2]$ 1	–1403
$[\text{Hg}(\text{SC}_2\text{F}_3)_2]$ 2	–1396
$[\text{Hg}(\text{SC}_2\text{H}_2(\text{CF}_3)_4)_2]$ 3	–1394
$[\text{Hg}(\text{SC}_2\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)_2]$ 4	–1325
$[\text{Hg}(\text{SC}_2\text{H}_4(\text{CF}_3)_3)_2]$ 5	–1315
$[\text{Hg}(\text{SC}_2\text{H}_4(\text{CF}_3)_4)_2]$ 6	–1328
$[\text{Hg}(\text{SC}_2\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)_2]$ 7	–1332
$[\text{Hg}(\text{SC}_2\text{H}_4(\text{CF}_3)_3)_2]$ 8	–1305
$[\text{Hg}(\text{SC}_2\text{H}_4(\text{CF}_3)_4)_2]$ 9	–1332
$[\text{Hg}(\text{SC}_2\text{H}_4(\text{COCF}_3)_4)_2]$ 10	1325
$[\text{Hg}(\text{SC}_2\text{H}_4(\text{F}_3\text{C})_2)_2]$ 11	–1316
$[\text{Hg}(\text{SC}_2\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_2]$ 12	–1332

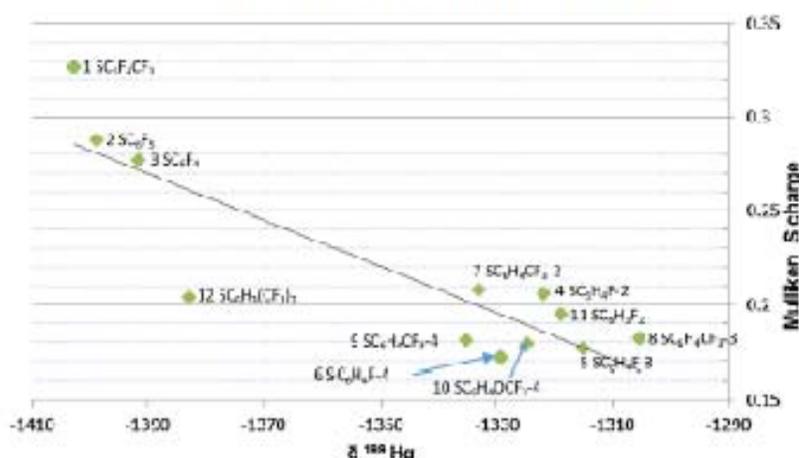


Fig. 2. Mulliken S atom charge on the free thiol versus the ^{199}Hg chemical shifts for compounds 1–12.

(–1403 ppm) **1** > $^{-}\text{SC}_6\text{F}_5$ (–1399 ppm) **2** > $^{-}\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4$ (1392 ppm) **3**, paralleling the number of fluorine atoms in each group. The series in which the substituents in *para* positions are CF_3 , F and H respectively have a groupal electronegativity following the same order: $^{-}\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)-4$ > $^{-}\text{SC}_6\text{F}_5$ > $^{-}\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4$ [28].

On the other hand, in those cases in which a fluorine atom or a CF_3 group occupies the *ortho*, *meta* or *para* position in the phenyl groups, the values of the observed ^{199}Hg NMR chemical shifts follow the same order in function of the position of the substituent: $^{-}\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4$ (–1329 ppm) **6** > $^{-}\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2$ (–1322 ppm) **4** > $^{-}\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3$ (–1315 ppm) **5** and $^{-}\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4$ (–1335 ppm) **9** > $^{-}\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-2$ (–1333 ppm) **7** > $^{-}\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-3$ (–1305 ppm) **8**.

The two comparable compounds $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}_2-3,5)_2]$ **11** and $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2-3,5)_2]$ **12** display ^{199}Hg NMR chemical shifts at 1319 and 1383 ppm respectively. If the tendencies described above and their relation with the electron withdrawing character of the substituents is also valid for these cases, the presence of two very electronegative CF_3 groups should be pointed out as the cause of this tendency.

As an additional element, the Mulliken charge on each sulfur atom at the corresponding free thiol (calculated by the non-geometrical restricted optimization of the structure using Gaussian D3 W [29]) are shown on Fig. 2, plotted against the mercury chemical shifts of their corresponding mercury derivatives. Although this basic level calculation just take care electronic effects of single molecules there are remarkable correlations for compounds **1**, **2** and **3** containing the more electronegative ligands, and similar tendencies as the ones described above are exhibit by the plotted data for the rest of the compounds **4**–**12**.

^{19}F NMR spectra of $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)-4)_2]$ **1** exhibit the expected signals from an $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6$ magnetic system with a broad pseudo doublet from the *ortho* fluorine atoms ($\delta = -129.1$ ppm) a multiplet from the *meta* fluorine atoms ($\delta = -142.3$ ppm) and a triplet arising from the CF_3 group ($\delta = -52.6$ ppm) with a coupling constant $^2J_{\text{F}_m-\text{CF}_3} = 73$ Hz. $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ **2** as an $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}$ magnetic system shows two multiplets for the *ortho* and *meta* fluorine atoms ($\delta = -133.0$ and -165.8 ppm), $^3J_{\text{F}_o-\text{F}_m} = 22$ Hz, together with a pseudo-triplet corresponding in the fluorine atom in *para* position ($\delta = -160.7$ ppm) and with $^2J_{\text{F}_o-\text{F}_m} = 20.6$ Hz. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4)_2]$ **3** exhibit two multiplets for the *ortho* and *meta* fluorine atoms ($\delta = -132.9$ and $\delta = -143.6$ ppm) with $^2J_{\text{F}_o-\text{F}_m} = 21.9$ Hz. $^{16}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of compounds **4**–**8**, $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-n)_2]$, $n = 2$ – 4 , display single resonances at $\delta = -107.6$, -114.7 and -120.9 ppm respectively. Similarly, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of compounds **7**–**9**, $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-n)_2]$,

$n = 2$ – 4 and that of $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{OCF}_3-4)_2]$ **10**, display also single resonances at $\delta = -58.3$, -62.9 , -62.6 and -46.7 ppm respectively. As expected, the symmetric compounds $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,5)_2]$ **11** and $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2-3,5)_2]$ **12**, give rise to $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra exhibiting single absorptions at $\delta = -110.3$ and -110.7 ppm respectively.

Although compounds **1**–**4** all have the fragment $\text{Hg}-\text{S}-\text{C}-\text{C}-\text{F}$ with a relatively nearby proximity between the magnetically active nuclei of ^{199}Hg and ^{19}F , the presence of the sulfur atom operates as a barrier that prevents the magnetic coupling between these nuclei and therefore $^4J_{\text{Hg}-\text{F}} = 0$.

3. Conclusions

The X-ray diffraction crystal structure of $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-2)_2]$ **7** exhibits an almost linear S–Hg–S coordination ($177.03(5)^\circ$) and there is no evidence suggesting that the rest of the compounds reported here have a different spatial arrangement. It seems therefore that for linear homoleptic fluorinated thiolate mercury(II) compounds, ^{199}Hg NMR chemical shifts occur in a ca. 100 ppm range, in the interval between ~ 1300 and ~ 1400 ppm. The ^{199}Hg NMR chemical shifts of these compounds are sensitive to the number of fluorine atoms on the aromatic moiety as well as to their relative position in the ring.

4. Experimental

4.1. Materials and measurements

All reactions were carried out under oxygen free N_2 atmosphere, using Schlenk techniques. Oxygen-free water was distilled and deionized using standard techniques [30]. Commercially available fluorinated thiols, mercury reagent salts and solvents were used as received without additional purification. Mercury is a toxic heavy metal and its compounds should be treated accordingly. Infrared spectra were obtained on a Nicolet Impact 4100 FT-IR spectrometer using KBr pellets. Elemental analyses were determined using a Fisons EA1108 instrument. ^{19}F and ^{199}Hg NMR spectra were obtained on a Varian Unity Inova 300 MHz spectrometer operating at 121.5, and 53.73 MHz, respectively and were collected at 25°C using D_6 -acetone for the deuterium lock. The CFCl_3 $\delta = 0$ (^{19}F) was used as the reference for the ^{19}F NMR spectra. The $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were referenced to $[\text{HgMe}_2]$ [2].

Positive ion FAB mass spectra were recorded on a Jeol JMS-NX110A mass spectrometer operated at an accelerating voltage of 10 kV. Samples were desorbed from a 3-nitrobenzyl alcohol (NOBA) matrix using 3 keV xenon atoms. Mass measurements in FAB are performed at a resolution of 3000 using magnetic field scans and the matrix ions as the reference material.

Complexes 1–12 were synthesized following a similar procedure and therefore only the preparation of compound 7 is described in detail.

4.2. Preparation of $[Hg(SC_6H_4(CF_3)-2)_2]$ 7

A mixture of $Hg(OOCCH_3)_2$ (318 mg, 1.0 mmol) and $HSC_6H_4(CF_3)-2$ (0.356 g, 2.0 mmol) in 30 mL of distilled and deoxygenated water was magnetically stirred during 2 h. The solution was initially clear but it slowly became cloudy with the formation of a white precipitate. After the solution was cooled at 0 °C for 1 h, the colorless crystalline solid was filtered, washed with cold water and air dried to yield 510 mg (88%) of $[Hg(SC_6H_4(CF_3)-2)_2]$ 7 as a white crystalline solid. Colorless crystals suitable for X-ray studies were grown from an acetone solution by slow evaporation of the solvent. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1435, 1308, 1167, 1121, 1104, 1029, 532. FAB⁺-MS (m/z (%) [fragment]): 556 (35) [M^+], 379 (12) [$M^+ - SC_6H_4(CF_3)$], 177 (100) [$SC_6H_4(CF_3)^+$]. Anal. % Calcd. for $C_{12}H_8F_2HgS_2$: C, 30.30; H, 1.45; S, 11.55; % found: C, 30.9; H, 1.42; S, 11.48. NMR (C_2D_2CO , 25 °C) ^{19}F (1H) $\delta = -118.3$, s, (CF₃) ^{199}Hg (1H) $\delta = -1323$, s.

4.3. $[Hg(SC_6H_4(CF_3)-4)_2]$ 8

White crystalline solid, 84% yield. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1471, 1436, 1323, 1167, 1133, 971, 820, 713, 690. FAB⁺-MS (m/z (%) [fragment]): 700 (30) [M^+], 451 (4) [$M^+ - SC_6H_4(CF_3)$], 249 (100) [$SC_6H_4(CF_3)^+$]. Anal. % Calcd. for $C_{12}H_8F_2HgS_2$: C, 24.06; S, 9.18; % found: C, 24.15; S, 9.09. NMR (C_2D_2CO , 25 °C) ^{19}F (1H) $\delta = -129.1$, pd, F_{ax} $\delta = -142.3$, m, F_{eq} $\delta = -52.6$, t, CF₃ p, ^{199}Hg (1H) $\delta = -1403$, s.

4.4. $[Hg(SC_6F_5)_2]$ 2

White crystalline solid, 87% yield. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1518, 1480, 1095, 970, 854. FAB⁺-MS (m/z (%) [fragment]): 600 (22) [M^+], 401 (11) [$M^+ - SC_6F_5$], 199 (100) [$SC_6F_5^+$]. Anal. % Calcd. for $C_{12}H_2F_{10}HgS_2$: C, 24.07; S, 10.71; % found: C, 24.06; S, 10.3. NMR (C_2D_2CO , 25 °C) ^{19}F (1H) $\delta = -133.0$, m, F_{ax} $\delta = -165.8$, m, F_{eq} $\delta = -160.7$, m, F_{eq} $\delta_{1,2,3,4} = -221$ Hz and $\delta_{1,2,3,4} = -20.5$ Hz. ^{199}Hg (1H) $\delta = -1399$, s.

4.5. $[Hg(SC_6H_4(CF_3)-4)_2]$ 3

White crystalline solid, 81% yield. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1482, 1236, 1174, 906, 854, 712. FAB⁺-MS (m/z (%) [fragment]): 564 (20) [M^+], 383 (6) [$M^+ - SC_6H_4(CF_3)$], 181 (100) [$SC_6H_4(CF_3)^+$]. Anal. % Calcd. for $C_{12}H_8F_2HgS_2$: C, 25.61; H, 0.36; S, 11.39; % found: C, 25.1; H, 0.40; S, 11.51. NMR (C_2D_2CO , 25 °C) ^{19}F (1H) $\delta = -132.9$, pd, F_{ax} $\delta = -143.6$, m, F_{eq} $\delta_{1,2,3,4} = -21.9$ Hz. ^{199}Hg (1H) $\delta = -1392$, s.

4.6. $[Hg(SC_6H_4F-2)_2]$ 4

White crystalline solid, 89% yield. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1576, 1458, 1216, 876, 772, 680. FAB⁺-MS (m/z (%) [fragment]): 456 (27) [M^+], 329 (6) [$M^+ - SC_6H_4F$], 127 (100) [$SC_6H_4F^+$]. Anal. % Calcd. for $C_{12}H_8F_2HgS_2$: C, 31.68; H, 1.77; S, 14.10; % found: C, 31.12; H, 1.84; S, 14.24. NMR (C_2D_2CO , 25 °C) ^{19}F (1H) $\delta = -107.6$, s. ^{199}Hg (1H) $\delta = -1322$, s.

4.7. $[Hg(SC_6H_4F-3)_2]$ 5

White crystalline solid, 86% yield. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2967, 2935, 1422, 1292, 1267, 1189, 1150, 1116, 1047, 1025, 935, 853. FAB⁺-MS (m/z (%) [fragment]): 456 (32) [M^+], 329 (15) [$M^+ - SC_6H_4F$], 127 (100) [$SC_6H_4F^+$]. Anal. % Calcd. for $C_{12}H_8F_2HgS_2$: C, 31.68; H, 1.77; S, 14.10; % found: C, 31.47; H, 1.84; S, 13.07. NMR (C_2D_2CO , 25 °C) ^{19}F (1H) $\delta = -114.7$, s. ^{199}Hg (1H) $\delta = -1315$, s.

4.8. $[Hg(SC_6H_4F-4)_2]$ 6

White crystalline solid, 67% yield. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1450, 1238, 1092, 820, 628, 508. FAB⁺-MS (m/z (%) [fragment]): 456 (33) [M^+], 329 (15) [$M^+ - SC_6H_4F$], 127 (100) [$SC_6H_4F^+$]. Anal. % Calcd. for $C_{12}H_8F_2HgS_2$: C, 31.68; H, 1.77; S, 14.10; % found: C, 31.35; H, 1.84; S, 14.17. NMR (C_2D_2CO , 25 °C) ^{19}F (1H) $\delta = -120.9$, s. ^{199}Hg (1H) $\delta = -1329$, s.

4.9. $[Hg(SC_6H_4(CF_3)-3)_2]$ 8

White crystalline solid, 68% yield. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1324, 1174, 1128, 1068, 800, 694. FAB⁺-MS (m/z (%) [fragment]): 556 (25) [M^+], 379 (11) [$M^+ - SC_6H_4(CF_3)$], 177 (100) [$SC_6H_4(CF_3)^+$]. Anal. % Calcd. for $C_{12}H_8F_2HgS_2$: C, 30.30; H, 1.45; S, 11.55; % found: C, 30.2; H, 1.51; S, 11.43. NMR (C_2D_2CO , 25 °C) ^{19}F (1H) $\delta = -62.9$, s. ^{199}Hg (1H) $\delta = -1303$, s.

4.10. $[Hg(SC_6H_4(CF_3)-4)_2]$ 9

White crystalline solid, 84% yield. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1330, 1167, 1130, 1056, 789, 657. FAB⁺-MS (m/z (%) [fragment]): 556 (29) [M^+], 379 (13) [$M^+ - SC_6H_4(CF_3)$], 177 (100) [$SC_6H_4(CF_3)^+$]. Anal. % Calcd. for $C_{12}H_8F_2HgS_2$: C, 30.30; H, 1.45; S, 11.55; % found: C, 30.43; H, 1.52; S, 11.32. NMR (C_2D_2CO , 25 °C) ^{19}F (1H) $\delta = -62.6$, s. ^{199}Hg (1H) $\delta = -1335$, s.

4.11. $[Hg(SC_6H_4(OCF_3)-4)_2]$ 10

White crystalline solid, 89% yield. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2987, 2935, 1422, 1292, 1267, 1189, 1150, 1116, 1047, 1025, 935, 853. FAB⁺-MS (m/z (%) [fragment]): 588 (32) [M^+], 395 (7) [$M^+ - SC_6H_4(OCF_3)$], 193 (100) [$SC_6H_4(OCF_3)^+$]. Anal. % Calcd. for $C_{14}H_8F_6O_2HgS_2$: C, 28.65; H, 1.37; S, 10.92; % found: C, 28.66; H, 1.29; S, 10.79. NMR (C_2D_2CO , 25 °C) ^{19}F (1H) $\delta = -46.7$, s. ^{199}Hg (1H) $\delta = -1325$, s.

4.12. $[Hg(SC_6H_4F-3,5)_2]$ 11

White crystalline solid, 69% yield. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2967, 2935, 1422, 1292, 1267, 1189, 1150, 1116, 1047, 1025, 935, 853. FAB⁺-MS (m/z (%) [fragment]): 492 (31) [M^+], 347 (6) [$M^+ - SC_6H_4F_2$], 145 (100) [$SC_6H_4F_2^+$]. Anal. % Calcd. for $C_{12}H_6F_4HgS_2$: C, 29.36; H, 1.23; S, 13.06; % found: C, 30.02; H, 1.25; S, 13.22. NMR (C_2D_2CO , 25 °C) ^{19}F (1H) $\delta = -110.3$, s. ^{199}Hg (1H) $\delta = -1319$, s.

4.13. $[Hg(SC_6H_3(CF_3)-3,5)_2]$ 12

White crystalline solid, 83% yield. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2978, 2930, 1423, 1262, 1256, 1187, 1134, 1023, 1015, 930, 867. FAB⁺-MS (m/z (%) [fragment]): 662 (26) [M^+], 447 (12) [$M^+ - HSC_6H_3(CF_3)$], 245 (100) [$SC_6H_3(CF_3)^+$]. Anal. % Calcd. for $C_{10}H_2F_{12}HgS_2$: C, 27.81; H, 0.88; S, 9.28; % found: C, 27.46; H, 1.34; S, 9.27. NMR (C_2D_2CO , 25 °C) ^{19}F (1H) $\delta = -110.7$, s. ^{199}Hg (1H) $\delta = -1383$, s.

414 X-ray data collection, structure, and solution

Colorless needle-shaped crystals of $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)_2] \mathbf{7}$ suitable for X-ray diffraction were grown by slow (multicay) solvent evaporation of a concentrated acetone solution at ambient temperature. Crystals are air-stable, and diffraction data were collected using a $0.60 \text{ mm} \times 0.08 \text{ mm} \times 0.06 \text{ mm}$ sample, on a Bruker P4 diffractometer at 298 K, with Mo K α radiation [31]. Space group: $P-1$; cell parameters: $a = 4.4368(11)$, $b = 12.895(2)$, $c = 14.246(3)$ Å, $\alpha = 74.790(12)$, $\beta = 85.545(18)$, $\gamma = 86.588(16)^\circ$, $V = 783.5(3)$ Å 3 , $Z = 2$. A complete data set up to $2\theta = 60^\circ$ was collected and absorption effects were corrected using μ -scans [32]. The structure was solved and refined following routine procedures [33] with H atoms placed in idealized positions. The refinement converged to $R_1 = 4.19\%$ [$\sigma > 4\sigma(I)$], $wR_2 = 11.61\%$ (all data) for 208 parameters and 4519 data.

Complex $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)_2] \mathbf{9}$ was crystallized and processed in the same conditions, although no suitable refinement was achieved in that case. Apparently, one thiolate ligand is severely disordered over a number of unresolved positions, and available data were insufficient to build a sensible model. An isotropic refinement with restrained geometry showed however that the molecular structure is as expected from the formula ($R_1 \sim 14\%$; structure not included in this report).

Supplementary data

CCDC 939966 contains the supplementary crystallographic data for compound **7**. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/condens/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033, or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

Acknowledgements

This research was supported by grants from DGAPA-IINAM IN217611, CONACYT CB 2012 01 177498 and VISP (ARCS NAT 13-G). We also thank Dr. P. Torres, and N. Gaytan for experimental help.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfluchem.2013.05.001>.

References

- [1] (a) T. Shi, C. Du, H. Cheng, H. Chih-Ching, C. Huan-Tung, *Environ. Sci. Technol.* **46** (2012) 2724–2730; (b) B.A. Bergamaschi, D.P. Krabbenhoft, G.E. Aiken, E. Patton, D.C. Rumbold, W.H. Orem, *Environ. Sci. Technol.* **46** (2012) 1371–1378; (c) D.G. Streets, M.K. Devane, Z. Lu, T.C. Tomé, L.M. Sunderland, D.J. Jacob, *Environ. Sci. Technol.* **45** (2011) 10485–10491; (d) E.S. Corbett, D.J. Jacob, C.J. Holmes, H.G. Stevens, L.M. Sunderland, *Environ. Sci. Technol.* **45** (2011) 10477–10484; (e) K. Nagay, A. Marceca, J.D. Gaspard, J.N. Ryan, G.R. Aiken, *Environ. Sci. Technol.* **45** (2011) 7298–7306; (f) C. Fiala-Yun, H. Tang-Ming, H. Yu-Fan, H. Chih-Ching, *Environ. Sci. Technol.* **45** (2011) 1534–1539.
- [2] (a) R. Benn, A. Rufiska, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 861–881; (b) B. Wrackmeyer, R. Contreras, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **21** (1982) 267–329; (c) G.K. Carson, F.A.W. Dean, *Inorg. Chim. Acta* **66** (1982) 157–161.
- [3] P.S. Pregosin, in: P.S. Pregosin (Ed.), *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance*, Elsevier, New York, 1991, pp. 253–305 (and references therein).
- [4] P.D. Ellis, *Science* **221** (1983) 1441–1446.
- [5] L.M. Armitage, V. Towler, in: E. Laido (Ed.), *NMR of Newly Accessible Nuclei*, Vol. 2, Academic Press, New York, 1983, pp. 377–397.
- [6] M.P. Summers, *Coord. Chem. Rev.* **86** (1988) 41–134.
- [7] (a) L. Wilke, K.F. Welterhahn, S.J. Lippard, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 2079–2083; (b) K. Baba, T. Okamura, H. Yamamoto, T. Yamamoto, N. Ueyama, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 2837–2840; (c) L.M. Utschig, T. Baynard, C. Strong, T.V. O'Halloran, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 2626–2627; (d) J.G. Wentink, E. Yusterwich, B. Faccella, W. Sadler, G. Parkki, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 6421–6426; (e) D.G. Galatsyul, E. Lopez Torres, J.R. Dilworth, M.A. Montaña, *Inorg. Chim. Acta* **36** (2012) 150–151; (f) P.C. Beegon, in: P.C. Beegon (Ed.), *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance*, Elsevier, New York, 1991, p. 306 (and references therein); (g) For further details of the ^{199}Hg NMR spectra, see: <http://chemgroups.norwestern.edu/okhalloran/HgNMRStandards/>.
- [8] M.A. Serr, N.K. Wilson, P.D. Ellis, J.D. Odom, *J. Magn. Reson.* **18** (1975) 323–336.
- [9] D.C. Lehoucq, J.P. Bunzli, K.K. Ghosh, L.V. Bowers, R.J. Butcher, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 2526–2530.
- [10] (a) A. Bertrán, J. García, E. Martí, P. Sosa, H. Torres, *Rev. Soc. Quím. Méx.* **37** (1983) 183–189; (b) S. Bernik, I. Villanueva, H. Torres, *J. Chem. Crystallogr.* **31** (2001) 23–27; (c) C. Mendosa, M. Arroyo, S. Bernik, H. Torres, *Polyhedron* **21** (2002) 2625–2634.
- [11] S.V. Larionov, V.N. Kirichenko, G.G. Fuzin, V.P. Fedeva, I.M. Ogletseva, I.M. Lioznov, V.I. Sibirskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **5** (1991) 57–61.
- [12] M.E. Peach, *Can. J. Chem.* **46** (1968) 2899–2906.
- [13] J.A. Mahat, M.E. Peach, *J. Fluorine Chem.* **31** (1986) 121–127.
- [14] S.C. Hergett, M.E. Peach, *J. Fluorine Chem.* **38** (1988) 367–374.
- [15] A. Matkoci, K.L. Nagy, *Dalton Trans.* (2008) 1421–1425.
- [16] J.C. Meléndez, E. Yusterwich, G. Easton, *Inorg. Chim. Acta* **48** (2009) 6763–6772.
- [17] R.M. Alwood, M. Sandstrom, *Acta Chem. Scand.* **A36** (1982) 509–512.
- [18] J.P. Soring Wong, Fackler Jr., *Inorg. Chem.* **28** (1989) 2615–2618.
- [19] E. Block, M. Bress, M. Gernon, D. McCourt, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25** (1989) 3172–3181.
- [20] A. Sousa-Pedraza, J. Román, J.A. García-Vázquez, M.L. Durán, I. Gámez, A. Sousa, *Dalton Trans.* (2003) 1379–1388.
- [21] E.S. Grief, S.A. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1245–1247.
- [22] A.J. Ganty, G.B. Deacon, *Inorg. Chim. Acta* **45** (1980) 1225–1230.
- [23] K.S. Schluter, L. Grauer, W.W. Kees, *J. Comput. Chem.* **11** (1990) 161–164.
- [24] J.S. Casan, A. Castiblanco, I. Haldar, A. Sanchez, J. Sordo, E.M. Velázquez-López, *Polyhedron* **16** (1997) 781–787.
- [25] J.S. Casan, E.R. García-Izquierdo, M.S. García-Tascón, A. Sánchez, J. Sordo, E.M. Velázquez-López, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **38** (2000) 1073–1078.
- [26] P. Bizzarri, F. Bisetti, C. Pradella, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986) 953–957.
- [27] A.J. Ganty, C.I. Raston, A.F. White, *Aust. J. Chem.* **31** (1978) 677–688.
- [28] D. Cruz-Garriz, H. Torres, *Rev. Soc. Quím. Méx.* **33** (1989) 18–23.
- [29] M.J. Frisch, G.W. Trucks, F.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudr, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, T. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Goss, J.P. Hratchian, J.R. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramila, R. Gomperts, B.L. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.V. Ayala, Y. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, E.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Narayana, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03W, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [30] (a) E.D. Perrin, W.L. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, fourth ed., Butterworth-Heinemann, 1988; (b) J.A. Bunick, T.C. Salera, *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*, fourth ed., *Technique of Chemistry*, vol. II, Wiley-Interscience, NY, 1970.
- [31] J. Fan, *KSCAMS Users Manual*, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, 1991.
- [32] A.C.T. North, D.C. Phillips, F.S. Mathews, *Acta Crystallogr.* **A24** (1968) 351–359.
- [33] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **A64** (2008) 1–2–121.

7. Referencias

- ¹ M. Piccioli, *Chemtracts: Inorganic Chemistry*, (1995), 7, 99-102.
- ² T. J. Dickerson, N. N. Reed, J. J. LaClaire, K. D. Janda, *J. Am. Chem. Soc.*, (2004), 126, 16582-16586.
- ³ C. Hsin-Yun, H. Tung-Ming, H. Yu-Fen, H. Chih-Ching, *Environ. Sci. Technol.*, 45 (2011) 1534–1539
- ⁴ J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, Pergamon, New York, (1966), 2, 488.
- ⁵ a) L. Sut-I, C. Po-Cheng, H. Chih-Ching, C. Huan-Tsung, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 2724–2730.
b) B.A. Bergamaschi, D.P. Krabbenhoft, G.R. Aiken, E. Patino, D.G. Rumbold, W.H. Orem, *Environ. Sci. Technol.*, 46 (2012) 1371–1378.
c) D.G. Streets, M.K. Devane, Z. Lu, T.C. Bond, E.M. Sunderland, D.J. Jacob, *Environ. Sci. Technol.*, 45 (2011) 10485–10491.
d) E.S. Corbitt, D.J. Jacob, C.D. Holmes, D.G. Streets, E.M. Sunderland, *Environ. Sci. Technol.*, 45 (2011) 10477–10484. e) K. Nagy, A. Manceau, J.D. Gasper, J.N. Ryan, G.R. Aiken, *Environ. Sci. Technol.*, 45 (2011) 7298–7306.
- ⁶ S. L. Suber, M. C. Newman (editores), *Mercury Pollution: A Transdisciplinary Treatment*, CRC Press, EUA, 2011.
- ⁷ *Mercury in U.S. Coal—Abundance, Distribution, and Modes of Occurrence*, USDO, USGS Fact Sheet FS–095–01 Septiembre 2001.
- ⁸ L. A. Broussard, C. A. Hammett-Stabler, R. E. Winecker, J. D. Roper-Miller, *Lab. medicine*, (2002), 33,614-625.
- ⁹ A.N. Egorochkin, O.V. Kuznetsova, N.M. Khamaletdinova L.G. Domratheva-Lvova, *J. of Organometallic Chem.*, (2013), 735, 88-92.
- ¹⁰ D. C. Bebout, S. M. Berry, *Struct. Bond* (2006), 120, 81-105.
- ¹¹ N. G. Payne, M. E. Peach, K. J. Schmidt, *J. Fluorine Chem.*, (1993), 64, 255-258.
- ¹² E. H. Man, D. D. Coffman, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* (1959), 81, 3575-3577.
- ¹³ M. E. Peach, *Canadian J. of Chem.* (1968), 46, 2699-2706.
- ¹⁴ W. D. Jamieson, W. D. Peach, *J. Fluorine Chem.* (1973), 2, 119-120.
- ¹⁵ J. A. Mahar, M. E. Peach, *J. Fluorine Chem.* (1986), 31, 121-127.
- ¹⁶ S. V. Larionov, V. N. Kirichenko, G. G. Furin, V. P. Fadeeva, I. M. Oglezneva, V. I. Lisoivan, *Sibirskii Khimicheskii Zhurnal*, (1991), 6, 57-61.
- ¹⁷ S. C. Hergett, M. E. Pech, *J. Fluorine Chem.* (1988), 38, 367-374.
- ¹⁸ A. Sousa-Pedrares, J. Romero, J.A. García-Vázquez, M.L. Durán, I. Casanova, A. Sousa, *Dalton Trans.* (2003), 1379-1388
- ¹⁹ J. Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, 1986.
- ²⁰ J.G. Wright, M.J. Natan, F.M. MacDonnell, D.M. Ralston, T.V. O'Halloran. In *Progress in Inorganic Chemistry*: S.J. Limard Ed.; Northwestern University. New York, 1990; Vol. 8.
- ²¹ W. von Philipsborn, *Chem. Soc. Rev.* (1999), 28, 95-105.
- ²² J. Mason, *Chem. Rev.* (1987), 87, 1299-1312.
- ²³ M. Maliarik, I. Persson, *Magn. Reson. Chem.* (2005);43, 835 - 842

-
- ²⁴ R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, Magn. Reson. Chem. (2002); 40, 489 – 505.
- ²⁵ B. Wrackmeyer, R. Contreras, Annu. Rep. NMR Spectrosc. (1992), 24, 267-329.
- ²⁶ G.K. Carson, P.A.W. Dean, Inorg. Chim. Acta, (1982), 66, 157-161
- ²⁷ M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople
Gaussian 03W
Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2004)
- ²⁸ K. Nakanishi, P. H. Solomon, Infrared Absorption Spectroscopy, Emmerison Adams Press, USA, 1977.
- ²⁹ K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination compounds, John Wiley & Sons, USA, 1986.
- ³⁰ Hudlicky M., Pavlath A. Chemistry of Organic Fluorine Compounds, ACS Monograph 187. USA 1995.
- ³¹ E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, Structure Determination of Organic Compounds Tables of Spectral Data, Springer Berlin, (2000).
- ³² A. Bondi, J. Phys. Chem., (1964) 68, 441–451.
- ³³ A. J. Canty, G. B. Deacon, Inorg. Chim. Acta, (1980) 45, L225–L227.