

Synthesis and Spectroscopic Characterization of the Products Derived from the Reaction of $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ with the Chloroaryliderhodanine Ligand

Maira Raquel Cerón Hernández
Walter Torres Hernández

Gala Paulina de la Vega Quintero
Germania Micolta Salazar

Esperanza Galarza de Becerra
Universidad del Valle

Received: April 30, 2014

Accepted: August 4, 2014

Pag. 89-100

Abstract

In this article, we report on the synthesis and spectroscopic characterization of two polymeric complexes from $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ and 5-(4-chlorobenzylidene)-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one, Cl-BRD. Spectroscopic evidence shows that the Cl-BRD ligand promotes the breaking of the cluster generating a dimer, and binds to the metal center in different configurations. Thus, in product 1, the ligand binds through the nitrogen and oxygen atoms and, in product 2, through the nitrogen atom and the exo-cyclic sulfur.

Keywords: Ruthenium clusters, Rhodanine derivatives.

Síntesis y caracterización espectroscópica de los productos de reacción entre $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y el ligando cloroarilidenrodanina

Resumen

Este artículo presenta la síntesis y caracterización de los productos de la reacción del agregado (o cluster) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con el ligando heterocíclico 5-(4-clorobenciliden)-2-tioxo-1,3-tiazolidin-4-ona, Cl-BRD. La reacción rindió dos productos, ambos de naturaleza polimérica. Los resultados espectroscópicos muestran que el ligando Cl-BRD promueve el rompimiento del agregado, generando un dímero y se enlaza al centro metálico en diferentes configuraciones; así, en el producto 1, el ligando utiliza los átomos de nitrógeno y oxígeno y, en el producto 2, usa el átomo de nitrógeno y el azufre exocíclico.

Palabras clave: agregados de rutenio, derivados de rodanina.

1 Introducción

En 1964, Albert Cotton [1] introdujo el término *cluster* para designar “un grupo finito de átomos metálicos unidos entre sí por medio de enlaces metal-metal”. Estos agregados metálicos presentan bajos estados de oxidación y cumplen la regla de los 18 electrones o regla del número atómico efectivo [2]. Los agregados carbonílicos, caracterizados por ser altamente simétricos [3] y muy estables, reaccionan en forma lenta pues la energía del

enlace M-CO es relativamente alta. Para los agregados metálicos de elementos del grupo 8 de la tabla periódica, las energías de enlace M-CO son 126, 182 y 201 kJ/mol para (Fe-CO), (Ru-CO) y (Os-CO), respectivamente [4]. Considerando la capacidad que CO tiene para formar enlaces de retrodonación, los cuales estabilizan los enlaces metal-metal, la fortaleza del enlace M-M incrementa en la secuencia $3d < 4d < 5d$. En consecuencia, en la serie dodecacarboniltrimetal, el agregado $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ es el más lábil, $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ el más inerte y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ el de reactividad intermedia.

Entre los agregados carbonílicos, los de rutenio son de interés debido al gran potencial de estos como catalizadores homogéneos, por ejemplo, en reacciones de hidroaminometilación [5], deshidrogenación de alcoholes [6] e hidrogenación [7]. Las reacciones de estos tipos de compuestos con ligandos heterocíclicos (que usan N y S como átomos donores) han sido ampliamente discutidas [8]. Con frecuencia, tales ligandos protegen a los agregados metálicos de la fragmentación o degradación aun en medios drásticos de reacción. En general, las condiciones de reacción determinan el producto obtenido [9].

Es sabido que la coordinación de los átomos de azufre o nitrógeno promueve el rompimiento de los enlaces C-S o C-N por adición nucleofílica e inserción espontánea de los átomos metálicos dentro de esos enlaces [10]. Sin embargo, en presencia de ligandos con átomos de O y N, los agregados carbonílicos de Ru pueden reaccionar *vía* ruptura del anillo metálico con formación simultánea de enlaces entre N u O ya sea con el complejo mononuclear o con el dinuclear de Ru. Por ejemplo, la reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con bis(2-piridil)cetona oxima produce una mezcla de los complejos $[\text{Ru}_3(\mu, \eta^3\text{-bpco-N,N,O})_2(\text{CO})_8]$ y $[\text{Ru}_2(\mu, \eta^3\text{-bpco-N,N,O})_2(\text{CO})_4]$ [11]. En presencia de exceso de un ligando, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ puede producir polímeros. Por ejemplo, la reacción con el ligando piridina-2-tiol (pySH) en proporción 1:3 genera el polímero coloreado $[\{\text{Ru}(\mu_3\text{-pyS})(\text{CO})_2\}_n]$ [12].

Rodanina, Rd, y sus derivados, Figura 1, contienen átomos de nitrógeno, azufre, un grupo CH y heteroátomos del anillo (dobles enlaces con azufre y oxígeno) que actúan como posibles sitios de sustitución. Además, debido a la tautomerización en compuestos heterocíclicos con dobles enlaces, cada especie resonante puede actuar como ligando en reacciones con centros metálicos [13]. Rd y sus derivados presentan equilibrios tautoméricos entre las especies ceto-enol, imina-enamina y tiona-tiol.

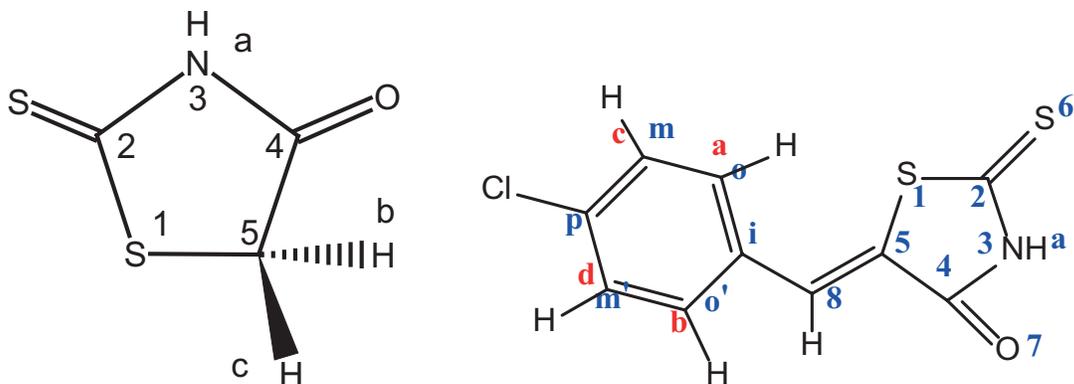


Figura 1. Estructura de la rodanina y su derivado 4-clorobencilidenrodanina con marcas de identificación de átomos.

Los ligandos rodanínicos reaccionan con una variedad de iones metálicos [14]. Por ejemplo, 5-(4-aminobenciliden)rodanina se enlaza a Pd (II), Au (III) y Ru (III) a través del átomo de nitrógeno, el átomo de azufre del grupo tiocarbonilo y el átomo de oxígeno del grupo carbonilo. En particular, la reactividad de ligandos rodanínicos con centros de Ru ha sido poco explorada [15]. Dada la riqueza de reacciones posibles entre ligandos rodanínicos y Ru, este trabajo describe la síntesis y caracterización espectroscópica de dos complejos formados a partir de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y el ligando cloroarilidenrodanina (Cl-BRd), recientemente sintetizado [16].

2 Materiales y métodos

Todos los reactivos y solventes fueron comprados a Sigma-Aldrich. Los solventes fueron secados siguiendo protocolos publicados [17]. Los experimentos de espectroscopía vibracional, espectroscopía electrónica de absorción y resonancia magnética nuclear fueron llevados a cabo en instrumentos SHIMADZU FTIR-8400/8900, SHIMADZU 160A UV-VIS y BRUKER 400 MHz UltraShield Advance II NMR, respectivamente.

2.1 Síntesis

El agregado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (99%, producto 245011 de Sigma-Aldrich) fue usado como se recibió del fabricante y el ligando cloroarilidenrodanina (Cl-BRd), cuya estructura aparece en la figura 1, fue donado por el Grupo de Compuestos Heterocíclicos de la Universidad del Valle.

2.1.1 Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con Cl-BRd en proporción 1:5.8 (producto 1)

A una solución de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (50.7 mg, 0.079 mmol) en tolueno (20 mL) se adicionó una solución de Cl-BRd (114.8 mg, 0.460 mmol) en tolueno (25 mL) con agitación constante, reflujo y atmósfera de argón. Después de cinco minutos, el color de la solución cambió de naranja a rojo y el análisis por cromatografía de capa delgada, CCD, reveló la aparición de dos productos. Transcurrida una hora, la solución se tornó café rojiza, color que permaneció hasta el final de la reacción. La reacción terminó cuando la CCD mostró la desaparición del agregado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ al cabo de seis días. El solvente fue evaporado al vacío y el crudo purificado usando cromatografía de columna con gradiente lineal de polaridad, partiendo de 100% hexano hasta 100 % acetato de etilo. Se obtuvo un sólido rojo ladrillo (39.1 mg) de alta polaridad.

FTIR (KBr): 2928.1 y 2853.8 cm^{-1} (vibración simétrica C-H); 2054.3, 1989.7, 1947.2 y 1892.2 cm^{-1} (vibración de $\text{C}\equiv\text{O}$); 1561.5 cm^{-1} (deformación C=C); 1384.9 cm^{-1} (deformación C-N-C) y 674.2 cm^{-1} (deformación C-S-C).

2.1.2 Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con Cl-BRd en proporción 1:1 (producto 2)

A una solución de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (150.0 mg, 0.235 mmol) en tolueno (20 mL) se adicionó una solución de Cl-BRd (59.1 mg, 0.237 mmol) en tolueno (25 mL) con agitación constante, reflujo y atmósfera de argón. Transcurridos cinco minutos, el color de la solución cambió de naranja a rojo y la CCD reveló la aparición de dos productos. Después de una hora, la

solución se tornó café rojiza, color que permaneció por seis días. El final de la reacción fue indicado por la desaparición de la mancha asignada a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. La solución fue eliminada al vacío y el crudo purificado usando cromatografía de columna con gradiente lineal de polaridad, partiendo de 100% hexano hasta 100% acetato de etilo. Se obtuvo un sólido rojo brillante (73.5 mg), el cual presenta una polaridad mayor que el producto 1.

FTIR (KBr): 2924.2 y 2852.8 cm^{-1} (vibración simétrica C-H); 1993.5, 1951.1 y 1869.1 cm^{-1} (vibración de $\text{C}\equiv\text{O}$); 1701.3 cm^{-1} (vibración $\text{C}=\text{O}$); 1637.6 cm^{-1} (deformación $\text{C}=\text{C}$); 1490.1 cm^{-1} (deformación N-H); 1383.9 cm^{-1} (deformación C-N-C); 741.7 cm^{-1} (vibración asimétrica) y 671.3 cm^{-1} (deformación C-S-C).

3 Resultados y discusión

La tabla 1 presenta las bandas de IR para precursores y productos (tomados en KBr). Esta información muestra que, en los productos 1 y 2, el ligando Cl-BRd está coordinado al agregado.

Tabla 1. Bandas de absorción IR (cm^{-1}) para precursores y productos

Modo de Vibración	Cl-BRd	$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$	Producto 1	Producto 2
(v) N-H	3077.6 (mw)		--	--
(vs) C-H	3016.8 (sh)		2928.1 (mw)	2924.2 (w)
	2849.0 (mw)		2853.8 (w)	2852.8 (w)
(vs) $\text{C}\equiv\text{O}$	---	2057.2 (s)	2054.3 (m)	2119.9 (w)
		2019.6 (s)	1989.7 (m)	2056.2 (vs)
		1998.6 (s)	1947.2 (sh)	1993.5 (s)
			1892.2 (w)	1951.1 (sh)
				1869.1 (w)
(vs) $\text{C}=\text{O}$	1709.0 (s)		--	1701.3 (mw)
(ρ) $\text{C}=\text{C}$ aromático	1594.2 (m)		1561.4 (vs)	1637.6 (mw)
(ρ) N-H	1485.2 (mw)		1544.1 (vs)	1490.1 (mw)
(ρ) C2-N-C4	1276.9 (w)		1385.0 (s)	1384.0 (m)
(vs) $\text{C}=\text{S}$	1230.6 (m)		--	1226.8 (m)
(v) Cl-Ar	1090.8 (m)		1093.7 (w)	1091.8 (m)
(v) Cl-C	801.4 (w)		--	822.7 (mw)
(vas) $\text{C}=\text{S}$	756.1 (w)		--	741.7 (w)
(ρ) C5-S-C2 anillo	680.9 (mw)		674.2 (mw)	671.3 (w)

Intensidad de la señal: w=débil, mw=moderadamente débil, m=medio, s = fuerte, vs= muy fuerte.

Las figuras 2, 3, 4 y 5 muestran los espectros de IR para $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, los productos 1 y 2, y el ligando, respectivamente. La tabla 1 es un resumen de las asignaciones de las bandas. En la región de los carbonilos ($\text{C}\equiv\text{O}$), los desplazamientos y los cambios (tanto en el número como en las intensidades) de las bandas indican la pérdida de simetría en

los productos con respecto a la del agregado de partida, lo cual se deriva de la pérdida de carbonilos durante la formación los productos.

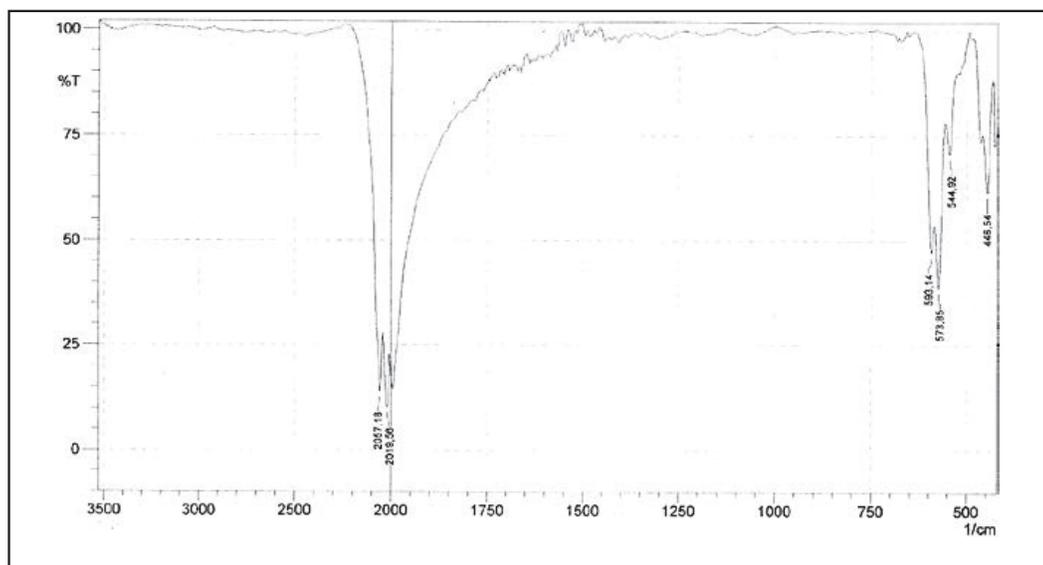


Figura 2. Espectro IR de $[Ru_3(CO)_{12}]$ en KBr:

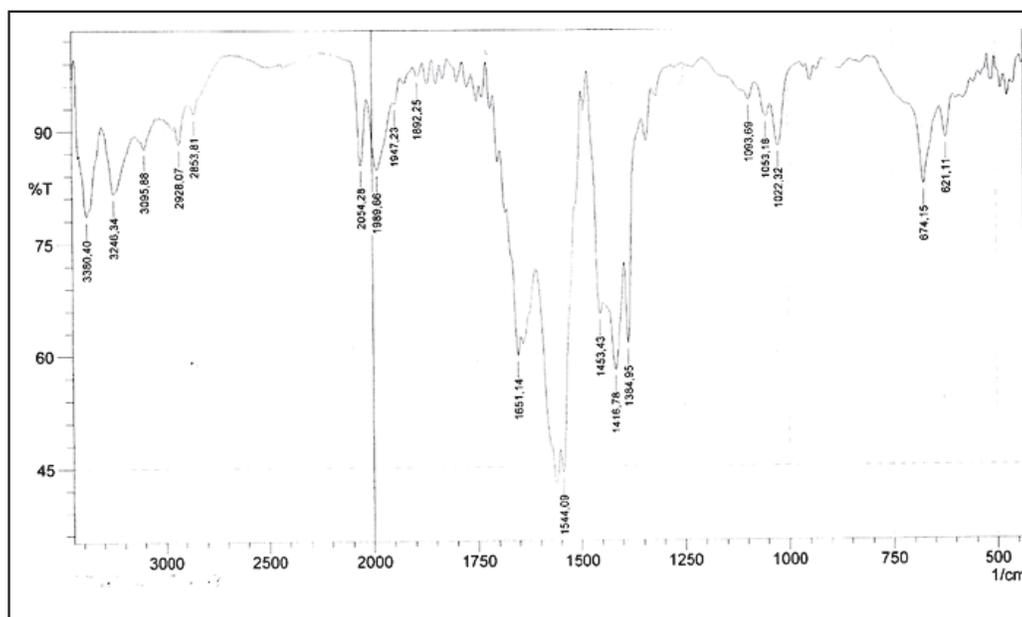


Figura 3. Espectro IR del producto 1 en KBr:

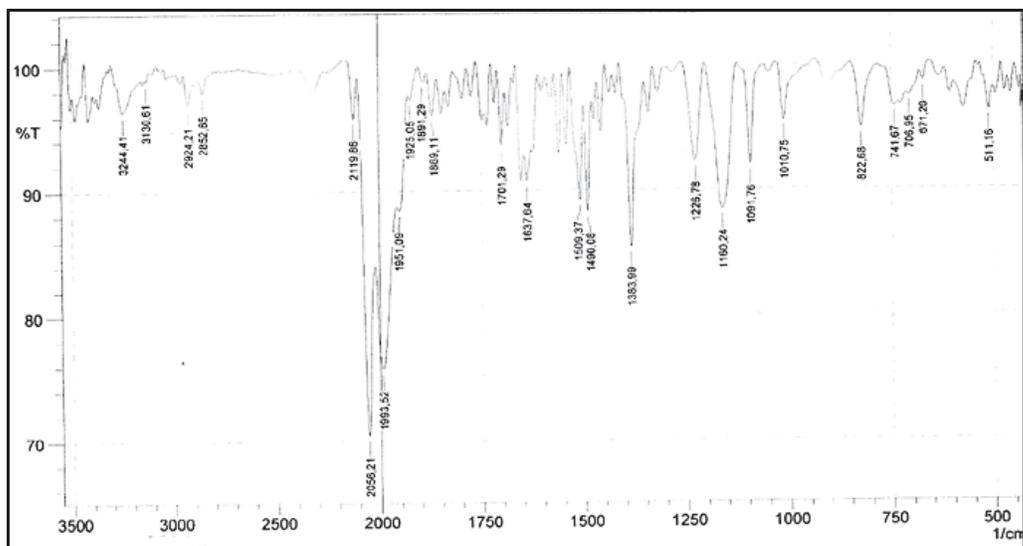


Figura 4. Espectro IR del producto 2 en KBr.

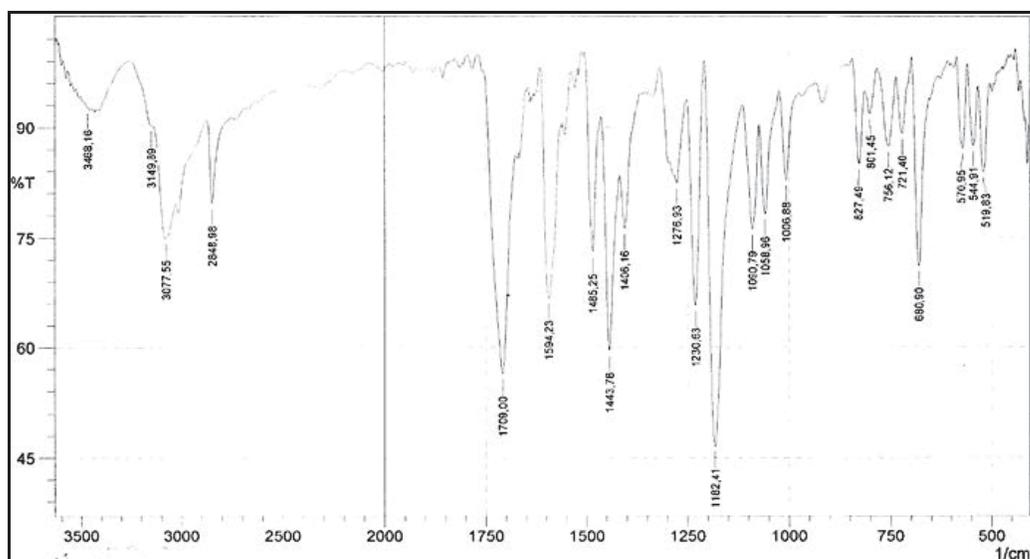


Figura 5. Espectro IR de 4-clorobencilidenrodanina en KBr.

Casi todas las bandas IR del ligando (figura 5) se conservan en los espectros de los productos 1 y 2. La pérdida de la banda adscrita a la vibración asimétrica del enlace N-H está relacionado con la naturaleza ácida del protón, el cual se intercambia fácilmente con el medio de reacción, dejando disponible los electrones libres del nitrógeno para coordinarse al centro metálico. El desplazamiento de la banda de tensión simétrica del enlace N-H hacia frecuencias mayores y el cambio de la forma de la señal permiten afirmar que el átomo de nitrógeno está involucrado en la coordinación en ambos productos.

Es útil subrayar las diferencias presentadas en la región del C=O. El espectro del producto 1 no muestra la señal correspondiente, lo cual es consistente con la ruptura del doble enlace C-O, debido a la naturaleza tautomérica del ligando, la cual permite reordenar los enlaces dobles conjugados, conservando la electroneutralidad del ligando y por ende el estado de oxidación cero en el metal. Así, la evidencia espectroscópica sugiere que el átomo de oxígeno está coordinado al metal en el producto 1.

El producto 2 es un caso diferente, pues la conservación del doble enlace C-O es evidente. La banda de alargamiento CO, aunque de menor intensidad que la correspondiente en el espectro del ligando, tiene la forma característica de la de un carbonilo orgánico y la disminución de la intensidad debe estar directamente relacionado con la densidad electrónica extraída por el otro doble enlace presente, C=S, dado que el átomo de azufre puede actuar ya sea como una base de Lewis (donando sus electrones libres, al igual que el oxígeno) o como un ácido de Lewis (aceptando electrones del metal). La hipótesis es que esta retrodonación entre el metal y el ligando causa la pérdida de intensidad de la banda CO en el producto 2.

Los espectros IR permiten proponer que la 4-clorobencilidenrodanina está coordinada por los átomos de oxígeno y nitrógeno en el producto 1 y por los átomos de azufre y nitrógeno en el producto 2.

Los dos productos muestran alta polaridad y baja solubilidad en los solventes orgánicos comunes, dificultando la caracterización de los productos por RMN, debido a la baja concentración de las muestras. Sin embargo, aunque los resultados no son concluyentes, los espectros de RMN de los productos 1 y 2 (figuras 6 y 7) muestran una señal ancha en la región aromática (entre 7.5 y 8.0 ppm), lo cual es evidencia de la presencia de los protones del anillo aromático perteneciente al ligando, Cl-BRd.

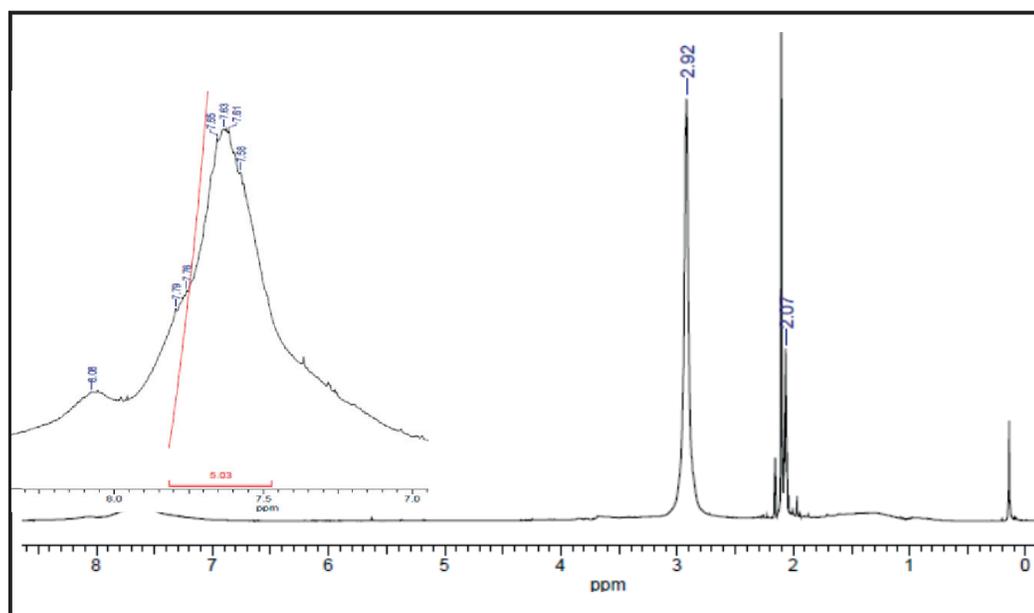


Figura 6. Espectro RMN ¹H del producto 1 en acetona-d₆ (400 MHz).

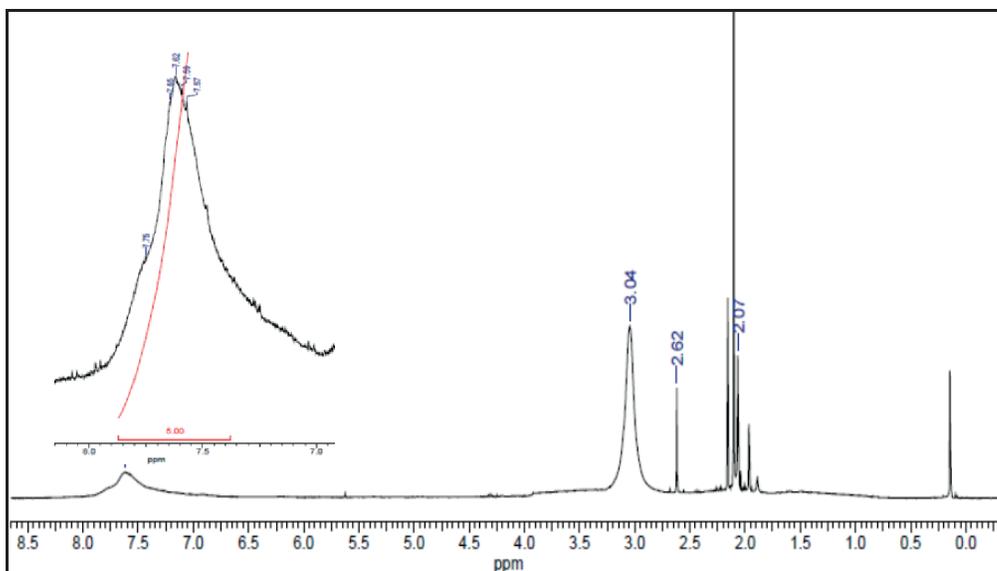


Figura 7. Espectro RMN ^1H del producto 2 en acetona- d_6 (400.0MHz).

El espectro de RMN ^{13}C del producto 1 (figura 8) muestra señales anchas pertenecientes a los carbonos del anillo aromático del ligando. La señal a 56.85 ppm, desplazada a campo alto con respecto a la señal correspondiente en el ligando, puede adscribirse al carbono C4, en consistencia con la ausencia de una señal para el enlace C4O en el espectro IR. Estos resultados implican que el enlace C4O pasa de ser un doble enlace en el ligando de partida a un enlace sencillo cuando el ligando se coordina al metal. El espectro RMN ^{13}C del producto 2 (figura 9) exhibe dos señales anchas en la región de los carbonos aromáticos pero no presenta señales correspondientes a los carbonos 2, 4, 5 y 8. En suma, los espectros RMN ^{13}C aportan poco al análisis estructural de los dos productos.

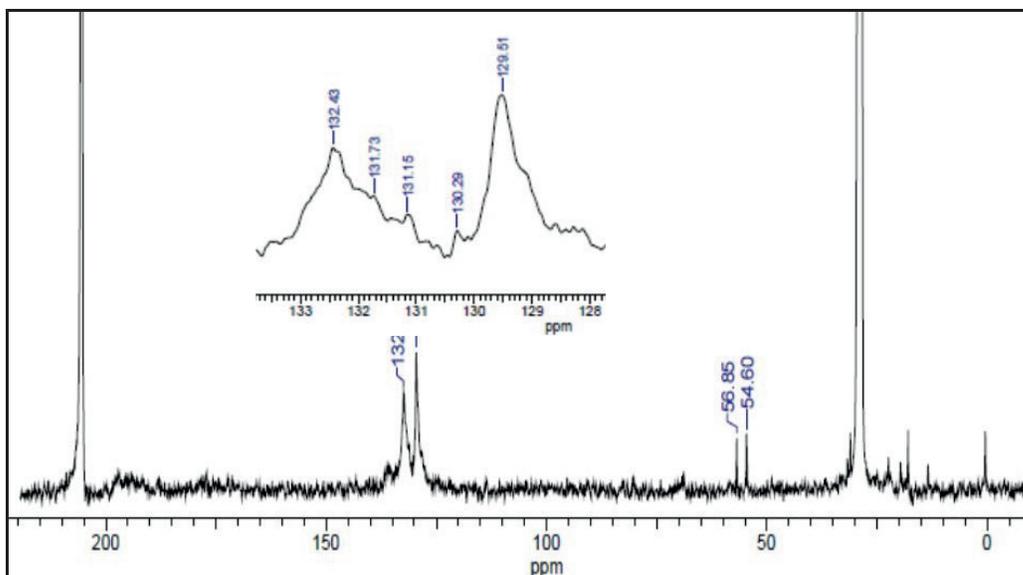


Figura 8. Espectro RMN ^{13}C del producto 1 en acetona- d_6 (400.0MHz).

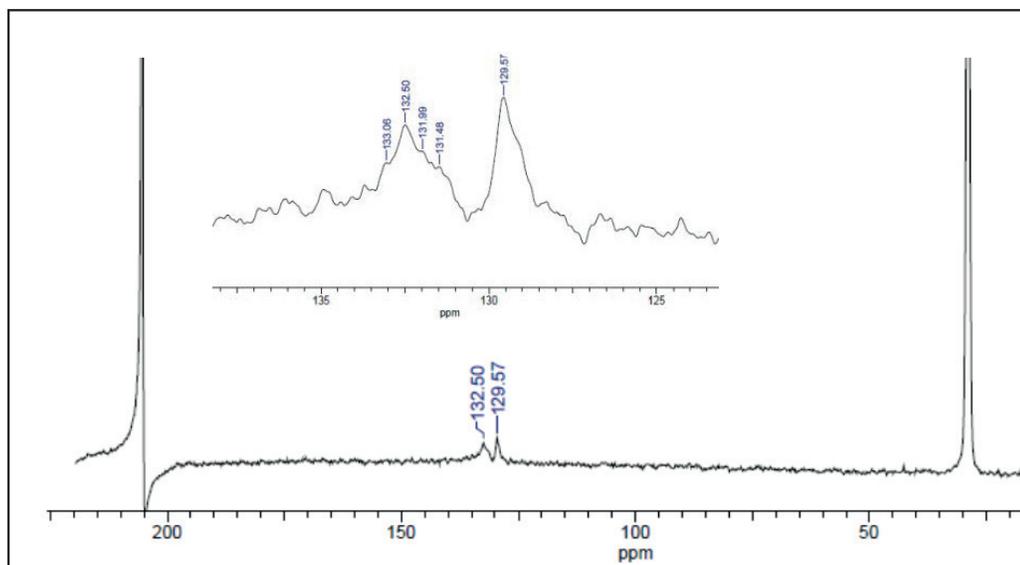


Figura 9. Espectro RMN ^{13}C del producto 2 en acetona- d_6 (400.0MHz).

En general, teniendo en cuenta principalmente los cambios espectrales IR y la baja solubilidad de los productos proponemos que las estructuras probables de los productos 1 y 2 son las presentadas en las figuras 10 y 11, respectivamente. Estas conclusiones tienen soporte en otros estudios que muestran la obtención de productos de naturaleza polimérica con sistemas similares [18].

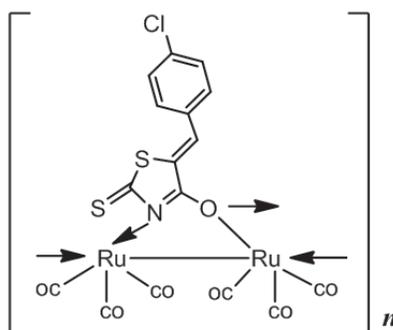


Figura 10. Estructura propuesta para el producto 1.

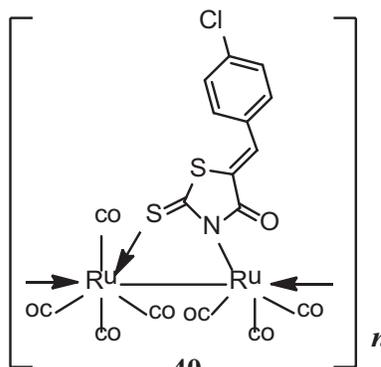


Figura 11. Estructura propuesta para el producto 2.

4 Conclusiones

Las reacciones entre el agregado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y el ligando Cl-BRd en diferentes proporciones, rindieron los productos 1 y 2. Los análisis presentados muestran que, en el producto 1 posiblemente el ligando Cl-BRd esté coordinado al centro metálico por los átomos de nitrógeno y oxígeno mientras que en el producto 2, el ligando Cl-BRd se enlazaría por los átomos de nitrógeno y azufre.

Bibliografía

- [1] Cotton, F. Albert. (1964). Metal Atom Clusters in Oxide Systems. *Inorganic Chemistry*, 3, 1217-1220.
- [2] Gutierrez, Enrique. (1978). *Química Inorgánica: Carbonilos polinucleares y derivados*. España: Reverté.
- [3] Cabeza, Javier A. (2002). The Important Role of Some Ancillary Ligands in the Chemistry of Carbonylmetal Cluster Complexes. Selected Reactivity of Triruthenium Clusters Containing Deprotonated 2-Aminopyridines. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2002, 1559-1570.
- [4] Huges, Andrew K.; Wade, Ken. (2000) Metal–metal and metal–ligand bond strengths in metal carbonyl clusters. *Coordination Chemistry Reviews*, 197, 191–229
- [5] Wu, Lipeng; Fleischer, Ivana; Jackstell, Ralf; Beller, Matthias. (2013). Efficient and regioselective ruthenium-catalyzed hydroaminomethylation of olefins. *Journal of the American Chemical Society*, 135, 3989-3996.
- [6] Meijer, Renzo H.; Ligthart, G. B. W. L.; Meuldijk, Jan, A.; Vekemans, J. A. J. M.; Hulshof, Lambertus A.; Mills, Alison M.; Kooijman, Huub.; Spek, Anthony L. (2004). Triruthenium dodecacarbonyl/triphenylphosphine catalyzed dehydrogenation of primary and secondary alcohols. *Tetrahedron*, 60, 1065-1072.
- [7] Beamson, Graham; Papworth, Adam J.; Philipps, Charles; Smith, Andrew M.; Whyman, Robin. (2010). Selective hydrogenation of amides using ruthenium/molybdenum catalysts. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 352, 869-883.
- [8] Deeming, Antony J.; Hardcastle, Kenneth I.; Karim, Manzurul. (1991) Suppression of cluster unsaturation by formation of extensive but long-range metal-metal bonding: crystal structures of $[\text{Ru}_3\text{H}(\text{pyS})(\text{CO})_9]$ and $[\{\text{Ru}_3\text{H}(\text{pyS})(\text{CO})_7\}_3]$, where pyS is the pyridine-2-thiolato ligand. *Inorganic Chemistry*, 31, 4792-4796.
- [9] Deeming, Antony J.; Forth, Caroline S.; Hogarth, Graeme. (2007). Synthesis and crystal structure of $[\text{Ru}_8(\mu_5\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-CNMe}_2)_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{15}]$ formed via the double sulphur–carbon bond cleavage of dithiocarbamate ligands. *Journal of Organometallic Chemistry*, 692, 4000-4004.

- [10] Cabeza, Javier A.; del Río, Ignacio; Riera, Víctor; Suárez, Marta; Álvarez-Rúa, Carmen; García-Granda, Santiago; Chuang, Shih H.; Hwu, Jih R. (2003). Di- and Trinuclear Ruthenium and Osmium Bis(2-pyridyl) Ketone Oximate Derivatives. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 23, 4159-4165.
- [11] Andreu, Pedro; Cabeza, Javier A.; Fernández-colinas, José; Riera, Víctor (1990). Synthesis and reactivity of mono-, tri-, and poly-nuclear ruthenium carbonyl complexes containing the pyridine-2-thiolate ligand (pyS). Stepwise preparation of $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{CO})_2]$ by reaction of $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ with pyridine-2-thiol. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2927-2930.
- [12] Cyr, John; DeGray, Janice; Gosser, David; Lee, Elizabeth; Rieger, Philip (1985). Electrochemical studies of the reduction of dodecacarbonyltriruthenium. *Organometallics*, 4, 950-951.
- [13] Casas, José S.; Castellano, Eduardo E.; Macías, Alejandro; Playá, Nuria; Sánchez, Agustín; Sordo, José; Varela, José M.; Zukerman-Schpector, Julio. (1995). Coordination compounds of dimethylthallium (III) with 5-(2-pyridinylmethylene) rhodanine or 5-(2-pyridinylmethylene)-2-thiohydantoin: an unusual case of dimotropic isomerism. *Inorganica Chimica Acta*, 238, 129-137.
- [14] Tang, E.; Yang, Guangyu; Yin, Jiayuan. (2003). Studies on the synthesis of 5-(p-aminobenzylidene)-rhodanine and its properties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59, 651-656.
- [15] El-Sonbati, Adel Z.; El-Bindary, Ashraf A.; El-Dissouky, Ali; El-Gogary, Tarek M.; Hilali, Azza S. (2002). Substituents effect on the spectral studies on ruthenium (III) complexes of 5-(4'-derivates phenyldiazo)-3-phenyl-2-thioxo-4-thiazolidinone. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58, 1623-1629.
- [16] Sortino, Maximiliano; Delgado, Paula; Juarez, Sabina; Quiroga, Jairo; Abonia, Rodrigo; Insuasty, Braulio; Nogueras, Manuel; Rodero, Laura; Garibotto, Francisco M.; Enriz, Ricardo D.; Zocchino, Susana A. (2007). Synthesis and antifungal activity of (Z)-5-arylidenerhodanines. *Bioinorganic & Medicinal Chemistry*, 15, 484-494.
- [17] Perrin, Daniel; Armarego, William (1980). *Purification of Laboratory Chemicals*. New York: Pergamon Press.
- [18] Andreu, Pedro; Cabeza, Javier; Riera, Víctor (1990). The different reactivity of 2-aminopyridines and 2-pyridone with $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. X-Ray crystal structure of $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-anpy})(\text{CO})_9](\text{anpy} = 2\text{-anilinopyridine})$. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2201-2206.

Dirección de los autores

Maira Raquel Cerón Hernández

Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali - Colombia
mayravril5@gmail.com

Gala Paulina de la Vega Quintero

Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali - Colombia
gala.delavega@correounivalle.edu.co

Walter Torres Hernández

Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali - Colombia
walter.torres@correounivalle.edu.co

Germania Micolta Salazar

Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali - Colombia
gmicolta@gmail.com

Esperanza Galarza de Becerra

Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali - Colombia
esperanza.galarza@correounivalle.edu.co