

# Estudio Computacional de los Efectos Mecanísticos de Grupos Sustituyentes en la Reacción de Descomposición Térmica de Diazo Aldehídos

Manuela Castro, Pablo Ruiz y Jairo Quijano

## RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo el estudio computacional de la reacción de descomposición sobre una serie de diazo aldehídos (CHO-CRN<sub>2</sub>) con variación del grupo R. Se realizaron cálculos de optimización y frecuencias a nivel MP2/6-31G(d). A partir de los resultados se discute un mecanismo de reacción en dos etapas y se describen las posibles interacciones de los grupos sustituyentes con el intermedio carbeno y su influencia sobre la velocidad de la reacción. En términos generales se encontró que la primera etapa de la reacción es la determinante de la velocidad y que grupos sustituyentes dadores de densidad electrónica  $\pi$ , como por ejemplo el NH<sub>2</sub>, estabilizan fuertemente el intermedio carbeno cuando se compara con el intermedio que se forma por extrusión de nitrógeno desde el diazo acetaldehído. Mediante cálculos de orbitales naturales de enlace (NBO sus siglas en inglés) se determinó la sincronidad y se caracterizó los estados de transición de cada etapa de la reacción.

**Palabras Clave:** diazo aldehídos, efecto de sustituyente, mecanismo de reacción, método post Hartree-Fock, reagrupamiento de Wolff

## I. INTRODUCCIÓN

Los diazo compuestos son moléculas inestables que reaccionan rápidamente bajo condiciones no controladas. Un subgrupo de éstos, los  $\alpha$ -diazo carbonilos son más estables debido a la energía de

resonancia, por tanto son compuestos de amplio potencial químico [1]. Tienen gran valor en síntesis y en estudios de mecanismos. A partir de ellos es posible la formación de compuestos tipo furanos, oxazoles, entre otros y también participan en reacciones de inserción X-H en la cual X es un heteroátomo, por ejemplo cuando X=N se pueden obtener derivados de  $\alpha$ -aminoácidos y péptidos de importancia biológica [1]-[3].

Los  $\alpha$ -diazo carbonilos reaccionan por exposición a condiciones de luz, temperatura o catalizadores, permitiendo la eliminación de nitrógeno molecular que da paso a la ocurrencia de una serie de reacciones competitivas que se favorecen según las condiciones predominantes [4],[5]. Principalmente ocurre el reagrupamiento de Wolff, el cual puede suceder de manera concertada (en la que el desplazamiento del nitrógeno se puede observar como consecuencia de la migración de un grupo vecino) o por pasos, en la cual primero se da la extrusión del nitrógeno con formación de un intermedio carbeno y el posterior reagrupamiento del tipo isomerización 1,2 para generar una molécula de ceteno [6].

Se ha propuesto que el proceso de reagrupamiento de Wolff de manera concertada es favorecido en los conformeros de tipo *syn* en los compuestos  $\alpha$ -diazo carbonilos, mientras que los del tipo *anti* favorecen el proceso por pasos [7].

Manuela Castro: [macatrome@unal.edu.co](mailto:macatrome@unal.edu.co), Estudiante de Ingeniería Biológica, Laboratorio de Físicoquímica Orgánica, Universidad Nacional de Colombia.

Pablo Ruiz: [paruiizr@unal.edu.co](mailto:paruiizr@unal.edu.co), Magister en Ciencias-Química, Laboratorio de Físicoquímica Orgánica, Universidad Nacional de Colombia.

Jairo Quijano: [jquijano@unal.edu.co](mailto:jquijano@unal.edu.co), Profesor Titular, Laboratorio de Físicoquímica Orgánica, Universidad Nacional de Colombia.

Los sustituyentes en los compuestos  $\alpha$ -diazocarbonilos pueden afectar su estabilidad ya sea por efectos electrónicos y/o efectos estéricos [8]. Esos efectos influyen el mecanismo (por pasos o concertado) y la velocidad con la que sucede la reacción térmica [4].

En este trabajo se presenta el estudio computacional de la reacción de descomposición de una serie de compuestos  $\alpha$ -diazocarbonilos sustituidos con grupos que generan efectos electrónicos y efectos estéricos sobre la molécula, se tomó como sustancia de referencia al diazoacetaldehído con el fin de determinar las características estructurales y electrónicas que afectan el mecanismo y la velocidad de reacción en este tipo de compuestos.

## II. DETALLES COMPUTACIONALES

Todos los cálculos fueron realizados utilizando el paquete computacional Gaussian 09 [9]. La geometría de los reactantes, intermedios, estados de transición y productos de la reacción estudiada fueron completamente optimizados con métodos *ab-initio* post Hartree-Fock a nivel de teoría MP2 [10] y conjuntos de base 6-31G(d) [11]. Cada estructura fue caracterizada como un mínimo o un punto silla de primer orden mediante cálculos de frecuencias. Se utilizó un factor de escala [12] de 0.9670, para corregir la energía vibracional del punto cero (ZPE). Todos los cálculos fueron realizados en fase gaseosa a una temperatura de 298,15 K y 1 atm de presión. Los cálculos de frecuencia vibracional han permitido confirmar los estados estacionarios y caracterizar los estados de transición a través de una única frecuencia imaginaria. Se llevó a cabo cálculos de la coordenada intrínseca de reacción (IRC) para verificar que las estructuras localizadas del estado de transición conectan con los correspondientes puntos mínimos asociados con el reactante y los productos.

Las características de enlace de las estructuras involucradas en la reacción han sido investigadas por una técnica de partición poblacional NBO (natural bond orbital) [13]. El NBO provee las cargas atómicas naturales y los índices de enlace de Wiberg [14] usados para cuantificar el progreso de la reacción.

Se ha recurrido a la teoría clásica del estado de transición [15] para calcular las constantes de velocidad de la reacción  $k(T)$ . Esta teoría es expresada por la relación conocida como la ecuación de Eyring-Polanyi, representada como:  $k(T) = (k_B T/h) e^{-\Delta G^\ddagger(T)/RT}$ , donde  $k_B$ ,  $h$ , y  $R$  son la constante de Boltzmann, la constante de Planck y la constante universal de los gases respectivamente,  $\Delta G^\ddagger$  es la energía de Gibbs de activación y  $T$  la temperatura absoluta.

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se llevó a cabo la reacción de descomposición térmica de una serie de diazoaldehídos con variación del grupo sustituyente R, según la Fig. 1. La reacción modelada corresponde a un proceso de eliminación de nitrógeno seguido por el reagrupamiento de Wolff como se representa en la Fig. 2.

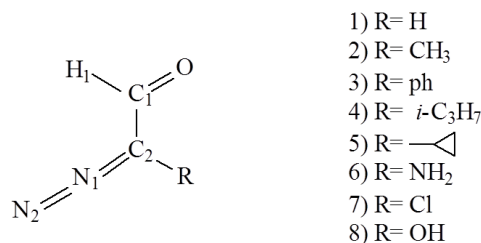


Fig. 1. Estructura química de las moléculas estudiadas computacionalmente, según la reacción descrita en la Fig. 2.

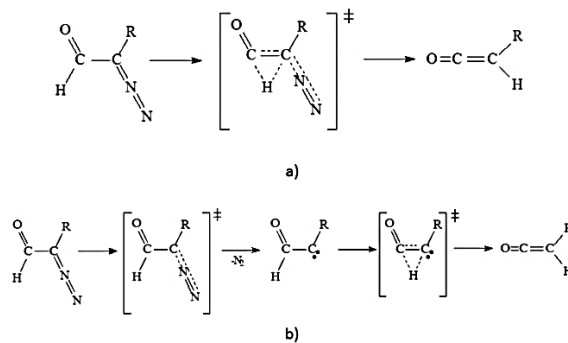


Fig. 2. Mecanismo de reacción para la eliminación térmica de los diazoaldehydes estudiados. a) Mecanismo concertado. b) Mecanismo por pasos.

La modelación de la reacción se inició a partir del conformero tipo anti para cada reactante de los diazo aldehídos, cuya geometría se puede observar en la Fig. 3.

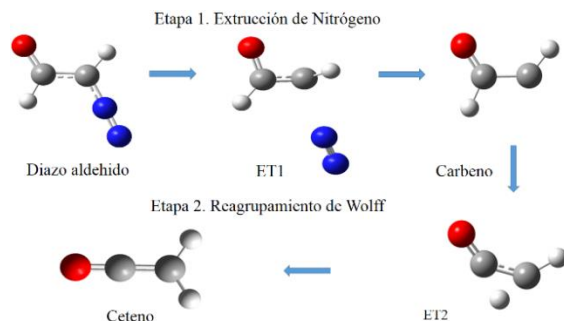


Fig. 3. Geometría molecular para la reacción de descomposición en dos etapas para el diazo acetaldehído, optimizado a nivel de teoría MP2/6-31G(d). ET1 y ET2: estados de transición para las etapas 1 y 2 respectivamente.

Mediante la modelación de la reacción representada en la Fig. 2. con los diferentes sustituyentes utilizados, se encontró en todos los casos que la reacción procedió en dos etapas con la formación de un carbeno como intermedio de la primera y una segunda etapa de isomerización 1,2, en la cual el hidrógeno del carbonilo migra hacia el carbeno permitiendo la formación de la molécula de ceteno.

En la Tabla I se muestran los resultados de la energía de activación y constantes de velocidad para las etapas 1 y 2 de reacción calculadas para cada una de las moléculas con los diferentes sustituyentes. No se tiene conocimiento de valores experimentales de los parámetros cinéticos de la descomposición térmica de los diazo aldehídos estudiados, por lo que no es posible comparar directamente los resultados obtenidos teóricamente con los experimentales. Sin embargo existe un reporte de Prokudin et al. donde los investigadores describen la reacción experimental de descomposición térmica de la diazo acetona y reportan un valor de 30.1 kcal/mol (125.8 kJ/mol) para la energía de activación en el rango de temperatura de 100-140 °C [16]. Es un poco menor a la energía de activación de 153.6 kJ/mol para el diazo acetaldehído que se reporta en este

trabajo, aunque hay que tener en cuenta también que los reportes se dan a temperaturas diferentes.

Según los resultados obtenidos se puede afirmar que la primera etapa de la reacción es la etapa lenta y por consiguiente la etapa determinante de la velocidad (excepto para el NH<sub>2</sub> como sustituyente), por ejemplo para el diazo acetaldehído (R=H) se calcula una relación de  $k_2/k_1$  del orden de  $10^{19}$  veces.

Las diferencias observadas en la energía de activación para las diferentes moléculas se atribuyen directamente al efecto del grupo sustituyente (R) sobre el centro de la reacción. La disminución de la barrera de activación para la primera etapa de la reacción por efecto de los grupos sustituyentes tomando como base la molécula del diazo acetaldehído, se puede discutir en términos de desestabilización del reactante, sumado a la capacidad de esos grupos de interactuar con los electrones libres del carbeno que se forma.

La estabilización o desestabilización de los reactantes con los grupos sustituyentes R utilizados, se centra en la interacción de tipo electrónico o estérico que pueda ocurrir entre los grupos R y N<sub>2</sub>. Sin embargo, de acuerdo a la reactividad propia de los carbenos, las velocidades de reacción para las etapas 1 y 2 de descomposición de los diazo aldehídos están determinadas principalmente por la posibilidad de estabilización del carbeno. Por tanto, parece más razonable centrar los análisis en la interacción de los grupos sustituyentes con el intermedio formado.

Teniendo en cuenta que los carbenos son moléculas divalentes y para el caso de los diazo aldehídos en los cuales se tiene fijo uno de los sustituyentes del centro carbénico que corresponde al grupo CHO, sólo queda analizar el tipo de interacción que puede tener R actuando como estabilizador, desestabilizador o simplemente como un grupo espectador.

Desde que se descubrió la existencia de los carbenos y se demostró que éstos eran verdaderas moléculas intermedias en vez de estados de transición, diferentes grupos de investigación de

todo el mundo comenzaron sus investigaciones en esa área con el fin de obtener y aislar carbenos estables, fue así como además de lograr esos propósitos se obtuvo importante información sobre la química de los carbenos. Por ejemplo se ha determinado que grupos sustituyentes dadores de densidad electrónica  $\pi$  y aceptores  $\sigma$  disminuyen la electrofilia del carbeno [17].

Para los sustituyentes analizados la velocidad de la reacción para la primera etapa se mejora en el orden siguiente:  $H < i\text{-C}_3\text{H}_7 < \text{CH}_3 < \text{Ph} < \text{Ciclopropano} < \text{Cl} < \text{OH} < \text{NH}_2$ . Los grupos alquil tienen la posibilidad de interactuar con el centro carbénico mediante interacciones de tipo hiperconjugativas. La estabilización del carbeno con el grupo fenil se gana en parte por efecto estérico, por ser un grupo voluminoso que estabiliza cinéticamente, sumado a ello y quizá el efecto más importante del grupo fenil se debe a la densidad electrónica del sistema conjugado.

El ciclopropano podría estabilizar el carbeno de manera similar a como lo hace en un sistema carboaniónico, el ciclopropano actúa como un aceptor  $\sigma$  en virtud a sus orbitales híbridos exocíclicos.

Los heteroátomos como los halógenos, el grupo OH y el  $\text{NH}_2$  los cuales presentan pares de electrones no compartidos pueden actuar como grupos dadores  $\pi$  hacia el orbital  $P$  vacío del carbeno, generando una importante estabilización sobre él, el grupo amino que tiene mayor capacidad dadora  $\pi$  con respecto al OH puede interactuar más fuertemente con el carbeno.

Para la segunda etapa de la reacción que corresponde al reagrupamiento de Wolff, la Tabla I permite observar un comportamiento casi inverso para la energía de activación de Gibbs respecto a la energía para la primera etapa de la reacción.

El orden respecto a la mayor barrera energética para la segunda etapa establece:  $\text{NH}_2 > \text{OH} > \text{H} > \text{Cl} > \text{Ciclopropano} > i\text{-C}_3\text{H}_7 > \text{Ph} > \text{CH}_3$ .

Teniendo en cuenta que el grupo que migra siempre es el hidrógeno del aldehído sin importar el sustituyente R, se puede confirmar que las velocidades de reacción para la descomposición térmica de los diazo aldehídos en el mecanismo propuesto de dos etapas de reacción depende

principalmente de la capacidad de estabilización del intermedio carbeno por los grupos sustituyentes R.

Para el caso del grupo  $\text{NH}_2$  la contribución a la estabilización del intermedio carbeno es tan importante que de los diferentes grupos sustituyentes estudiados en la reacción es el único para el cual la segunda etapa es la limitante de la velocidad.

Tabla I. Energías de activación ( $\Delta G^\ddagger$  (kJ·mol<sup>-1</sup>)) y constantes de velocidad (k (s<sup>-1</sup>)) para los diazo aldehídos estudiados en la reacción que se representa en la Fig. 2b.

Sustituyente	Etapa 1		Etapa 2	
	$\Delta G^\ddagger$	$k_1$	$\Delta G^\ddagger$	$k_2$
H	153.6	$7.35 \cdot 10^{-15}$	42.5	$2.19 \cdot 10^5$
CH <sub>3</sub>	140.0	$1.79 \cdot 10^{-12}$	1.9	$2.88 \cdot 10^{12}$
Ph	136.7	$6.89 \cdot 10^{-12}$	2.4	$2.36 \cdot 10^{12}$
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	141.0	$1.19 \cdot 10^{-12}$	7.2	$3.43 \cdot 10^{11}$
Ciclopropano	116.5	$2.38 \cdot 10^{-8}$	13.3	$2.93 \cdot 10^{10}$
NH <sub>2</sub>	36.70	$1.57 \cdot 10^6$	76.8	$2.17 \cdot 10^{-1}$
Cl	109.1	$4.59 \cdot 10^{-7}$	18.2	$3.94 \cdot 10^9$
OH	60.22	$1.73 \cdot 10^2$	50.8	$7.78 \cdot 10^3$

Con el fin de caracterizar y comparar los estados de transición obtenidos en las reacciones con los diferentes grupos sustituyentes, se han calculado los índices de enlace de Wiberg, los cuales son una medida de la fortaleza del enlace entre dos átomos. Se le han calculado al reactivo, estados de transición y productos para las dos etapas de la reacción. El análisis de los índices de enlace de Wiberg ha posibilitado el seguimiento de la reacción en términos de grado de rompimiento y formación de enlaces. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla II. Se observa que la primera etapa de la reacción es un proceso altamente sincrónico y concertado, casi todas las sincronicidades para los diazo aldehídos están por encima de 0.9 esto quiere decir que existe un grado de avance similar en el rompimiento del enlace C<sub>2</sub>-N<sub>1</sub> y la formación de un triple enlace N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub>. Por el contrario la segunda etapa de la reacción se caracteriza por una fuerte asincronicidad, con un valor promedio para los diazo aldehídos de  $S_y = 0.65$  Allí se observa que el proceso más avanzado en el estado de transición corresponde a la formación del enlace doble carbono-carbono, mientras que existe poco avance

en la migración del átomo de hidrógeno, es decir el rompimiento del enlace C<sub>1</sub>-H<sub>1</sub> y la formación

del enlace C<sub>2</sub>-H<sub>1</sub>.

Tabla II. Índices de enlace de Wiberg ( $\beta_i$ ) de reactantes, estados de transición y productos; grado de avance de los estados de transición ( $\delta\beta_{av}$ ); y sincronización de la etapa de reacción ( $S_y$ ) para la descomposición térmica de diazo aldehídos, calculado a MP2/6-31G(d). Según la numeración de la Fig. 1.

Grupo Sustituyente	Etapa 1				Etapa 2				$\delta\beta_{av}^A$	$S_y^B$	
	C <sub>2</sub> -N <sub>1</sub>	N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	$\delta\beta_{av}^A$	$S_y^B$	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> -H <sub>1</sub>	$\delta\beta_{av}^A$			$S_y^B$
	R				R						
	TS				TS						
	P				P						
H	1.3199	2.4197	0.94	0.97	2.0445	0.9127	0.0141	1.14	0.01		
	0.1163	3.0091			1.2021	0.8985	0.0165				
	0.0000	3.0284			1.7967	0.0127	0.8967				
CH <sub>3</sub>	1.3166	2.3930	0.88	0.94	1.1854	0.9034	0.0112	0.07	0.70		
	0.2208	2.9856			1.2518	0.8566	0.0510				
	0.0000	3.0284			1.7750	0.0121	0.8857				
Ph	1.2713	2.4313	0.82	0.94	1.2132	0.9014	0.0118	0.15	0.60		
	0.2870	2.9537			1.3508	0.8103	0.0818				
	0.0000	3.0284			1.7081	0.0121	0.8814				
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1.3113	2.4013	0.88	0.94	1.2184	0.9106	0.0040	0.09	0.73		
	0.2303	2.9827			1.3045	0.8453	0.0597				
	0.0000	3.0284			1.8146	0.0149	0.8640				
Ciclopropano	1.2926	2.4250	0.81	0.93	1.2516	0.8928	0.0143	0.16	0.74		
	0.3234	2.9491			1.3741	0.7815	0.1086				
	0.0000	3.0284			1.7570	0.0108	0.8827				
NH <sub>2</sub>	1.2513	2.4256	0.55	0.91	1.0991	0.9153	0.0054	0.49	0.72		
	0.6241	2.7847			1.5793	0.5653	0.2870				
	0.0000	3.0284			1.7331	0.0090	0.8966				
Cl	1.2886	2.3939	0.80	0.91	1.0958	0.9041	0.0085	0.18	0.94		
	0.3493	2.9454			1.2166	0.7582	0.1503				
	0.0000	3.0284			1.7055	0.0064	0.8657				
OH	1.2632	2.3987	0.68	0.89	1.0498	0.9139	0.0098	0.35	0.76		
	0.4951	2.8749			1.4134	0.6490	0.2315				
	0.0000	3.0284			1.7480	0.0087	0.9049				

<sup>A</sup> $\delta\beta_{av} = (1/n) \sum \delta\beta_i$ , Donde n: número de enlaces involucrados en la reacción

<sup>B</sup> $S_y = 1 - [(2n - 2)^{-1} \sum |(\delta\beta_i - \delta\beta_{av})| / \delta\beta_{av}]$

$\delta\beta_i = (\beta_i^{TS} - \beta_i^R) / (\beta_i^P - \beta_i^R)$

El grado de avance promedio del estado de transición ( $\delta\beta_{av}$ ) permite caracterizar al estado de transición en términos de su proximidad o alejamiento del reactante o productos de la reacción. Por ejemplo cuando  $\delta\beta_{av}$  es igual a 0.5 indica que el estado de transición se encuentra exactamente en la mitad entre el reactante y los productos. De la Tabla II se deduce que en términos generales para la primera etapa de las reacciones estudiadas, el estado de transición se encuentra bastante próximo al producto y por

tanto los procesos de rompimiento y formación de enlaces se encuentran bastante avanzados. De la Tabla II, también se concluye que existe una correlación directa entre los valores de  $\delta\beta_{av}$  y las energías de activación. Por ejemplo para R = H, CH<sub>3</sub>, y *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> se tienen los valores más altos para la energía de activación y a su vez de los cálculos de índice de Wiberg se observa que también presentan los valores más altos para  $\delta\beta_{av}$ , cuyos valores son 0.97, 0.94 y 0.94 respectivamente. Ello se podría explicar en términos de estados de transición muy energéticos e inestables que

propician barreras energéticas más altas debido a que los eventos electrónicos que ocurren en la molécula se encuentran en un estado suficientemente avanzado.

#### IV. CONCLUSIONES

En el seguimiento cinético de la reacción de descomposición de compuestos diazo aldehídos a través de un mecanismo de dos etapas se encontró que la velocidad de reacción está determinada por la capacidad de estabilización del intermedio carbeno mediante interacciones electrónicas y estéricas de grupos sustituyentes en el centro carbénico. Se encontró que la primera etapa de la reacción es la determinante de la velocidad, excepto para el grupo amino y que los mejores grupos sustituyentes en términos de disminución de la barrera energética de activación está dado en el orden:  $\text{NH}_2 > \text{OH} > \text{Cl} > \text{Ph} > \text{CH}_3 > i\text{-C}_3\text{H}_7 > \text{H}$ .

A partir de los cálculos NBO es posible definir la primera etapa de la reacción del mecanismo propuesto para la descomposición de los diazo aldehídos como un proceso altamente sincrónico, es un evento opuesto en referencia a lo que ocurre en la segunda etapa de la reacción donde las sincronicidades absolutas son mucho menores a 0.9.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado gracias al apoyo recibido por la Universidad Nacional de Colombia a través de la Dirección de Laboratorios.

#### REFERENCIAS

- [1] A. Ebrahimi, A. Heydari, and A. Esrafil, "Maghemite Supported Copper Oxide Nanocatalyst for the N-H Insertion Reaction with Ethyl Diazoacetate," *Catal. Letters*, vol. 144, pp. 2204–2209, 2014.
- [2] M. McAllister and T. Tidwell, "Substituent Effects on Diazomethanes and Diazirines by ab Initio Molecular Orbital Calculations," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, pp. 6553–6555, 1992.
- [3] D. Gillingham and N. Fei, "Catalytic X-H insertion reactions based on carbenoids," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, pp. 4918–4931, 2013.
- [4] H. Meier and K.-P. Zeller, "The Wolff Rearrangement of  $\alpha$ -Diazo Carbonyl Compounds," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 14, no. 1, pp. 32–43, 1975.
- [5] G. Burdzinski, Y. Zhang, J. Wang, and M. S. Platz, "Concerted wolff rearrangement in two simple acyclic diazocarbonyl compounds," *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, pp. 13065–13068, 2010.
- [6] W. Kirmse, "100 Years of the Wolff Rearrangement," *Eur. J. Org. Chem.*, pp. 2193–2256, 2002.
- [7] F. Kaplan and G. K. Meloy, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 88, p. 950, 1966.
- [8] I. P. Groor, J. A. Borrma, J. Valk, and H. Wvnhrrg, *J. Org. Chem.*, vol. 33, p. 4025, 1968.
- [9] F. D. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegaw, "Gaussian 09, Revision B.01." Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [10] C. Moller, M. Plesset, *phys. Rev.*, vol. 46, pp. 618–622, 1934.
- [11] W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, and J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. New York: Wiley, 1986.
- [12] J. P. Merrick, D. Moran, and L. Radom, "An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors.," *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, no. 45, pp. 11683–11700, 2007.
- [13] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, and F. Weinhold, "NBO." Madison, WI, 1988.
- [14] K. B. Wiberg, *Tetrahedron*, vol. 24, pp. 1083–1096, 1968.
- [15] K. J. Glasstone, K. J. Laidler, and H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*. New York: McGraw-Hill, 1941, Chapter 4.
- [16] V. G. Prokudin, A. M. Sipyagin, V. G. Kartsev, and S. A. Vozchikova, "Thermal Decomposition Of Benzoyl Azide And Diazoacetone In The Gas Phase," *Plenum Publ. Corp.*, pp. 1541–1544, 1989.
- [17] S. Conejero, "Carbenos estables con estructura electrónica de tipo singlete: una nueva y excepcional familia de ligandos," *An. Quim.*, vol. 105, no. 1, pp. 25–32, 2009.