

Priprava i reakcija karbena

Gašparić, Martin

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:275952>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-23**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Martin Gašparić

Priprava i reakcije karbena

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji

Osijek, 2019.

Sažetak:

Karbeni su neutralne molekule koje sadrže divalentni ugljikov atom sa samo šest elektrona u njegovoj valentnoj ljusci, a najjednostavniji karben je metilen ($\text{H}_2\text{C}:$). Kratkog su vijeka trajanja i međutim poznati su i stabilni karbeni. Ovisno o broju elektrona u valentnim ljuskama, odnosno o njihovom rasporedu u istima karbene dijelimo na singletne i tripletne. Singletni karbeni su karbeni koji u svojoj strukturi imaju ugljikov atom u sp^2 hibridiziranom stanju dok tripletni imaju ugljikov atom u sp hibridiziranom stanju. U singletnim karbenima jedna sp^2 hibridna orbitala sadrži dva nevezna elektrona koji imaju antiparalelni spin, a u tripletnim karbenima elektroni su raspodijeljeni u dvije orbitale. Tripletne i singletne karbeni se također razlikuju i po reaktivnosti. Dok singletni karbeni uglavnom sudjeluju u pericikličkim reakcijama kao elektrofilni ili nukleofilni, tripletni karbeni se smatraju diradikalnima i sudjeluju u postepnim radikalnim adicijama.

Specifične reakcije za karbene su umetanje u C-H vezu, umetanje u O-H ili N-H vezu, ciklopropaniranje te dimeriziranje karbenima.

Reakcije kojima dobivamo karbene su raspadanje diazokarbonilnih spojeva, α eliminacija i termalna raspadanje preko hidrazonijevih spojeva.

Ključne riječi:

karbeni, metilen, reaktivnost karbena, ciklopropaniranje, dobivanje karbena

Abstract:

Carbenes are neutral molecules that contain carbon atom with a valence of two with only six electrons in their valent shell. Simplest carbene is methylene ($\text{H}_2\text{C}:$). They are short living species but there are some carbenes that are stable. Regarding the number of the electrons in valent shells, carbenes can be classified as singlet or triplet carbenes. In singlet state carbon atom is in sp^2 hybridisation state. One of sp^2 hybrid orbital contains unshared electron pair with opposite spins & two sp^2 hybrid orbitals form two covalent bonds. In triplet carbenes carbon atom is in sp^2 hybridisation state. Two nonbonding electrons occupy an sp^2 atomic orbital & an unhybridized p-atomic orbital with parallel spin.

Specific reactions for carbenes are insertion into C-H bond, insertion into O-H or N-H bond, cyclopropanation and carbene dimerization.

Carbenes can be prepared by decomposition of diazocarbonyl compounds, α elimination and thermal decomposition through hydrazone compounds.

Key Words:

carbenes, methylene, carbene reactivity, cyclopropanation, generation of carbenes

Sadržaj

1. Uvod	4
1.1. Povijesni pregled	4
1.2. Vrste karbena	4
1.2.1. Singletni karbeni	5
1.2.2. Tripletni karbeni	5
1.2.3. Metilen	6
1.3. Reaktivnost karbena	7
1.3.1. Reakcije s karbenima	7
1.3.1.1. Umetanje u C-H vezu	8
1.3.1.2. Ciklopropaniranje	9
1.3.1.3. Umetanje u O-H / N-H vezu	11
1.3.1.4. Dimerizacija karbenima	11
1.3.2. Reakcije s metilenom	12
1.4. Priprava karbena	13
1.4.1. Reakcije dobivanja karbena	13
1.4.1.1. Raspadanje diazokarbonilnih spojeva	14
1.4.1.2. α eliminacija	14
1.4.1.3. Termalni raspad preko hidrazonijevih spojeva	15
2. Zaključak	16
3. Literatura	17

1. Uvod

1.1. Povijesni pregled

Karbene je prvi puta postulirao Eduard Buchner 1903. godine u ciklopropanacijskoj studiji etil diazoacetata s toluenom. 1912. Hermann Staudinger je također prevodio alkane u ciklopropane s diazometanom i metilenom koji je služio kao intermedijer.

Karbeni su službeno predstavljeni od Doeringa 1950. godine u organskoj kemiji i od Fischera 1964. godine u organometalnoj kemiji te je ustanovljeno da su ove jedinke uključene u mnogobrojne reakcije od visokog sintetskog interesa.

U zadnjih dvadesetak godina naše razumijevanje karbena je napredovalo pripremom tripletnog diarilkarbena i izolacijom heteroatomno substituiranih singletnih karbena. [1]

1.2. Vrste karbena

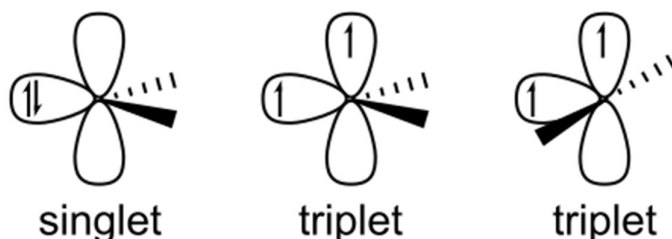
Karbeni su neutralne molekule koje sadrže divalentni ugljikov atom sa samo šest elektrona u njegovoj valentnoj ljusci. Najjednostavniji karben, po kojemu je i cijela skupina dobila ime je metilen ($\text{H}_2\text{C:}$).

Kratkog su vijeka trajanja, iako postoje stabilni karbeni poput N-heterocikličnih karbena. Jedan od najbolje istraženih karbena je diklorokarben $\text{Cl}_2\text{C:}$ koji se dobiva *in situ* iz kloroforma i jake baze.

Karbeni se svrstavaju u singletne ili tripletne, ovisno o njihovoj elektronskoj strukturi tj. ovisno o elektronskom spinu kojeg posjeduju. Singletni karbeni su spinsko spareni odnosno imaju dva sparena elektrona i molekula ima sp^2 hibridnu strukturu dok tripletni karbeni imaju dva nesparena elektrona. Većina karbena ima nelinearno tripletno osnovno stanje osim onih s dušikovim, kisikovim ili sumporovim atomima, te halidi koji su direktno vezani na divalentni ugljikov atom. Tripletni karbeni su paramagnetični i moguće ih je

promatrati preko elektron spin rezonantne spektroskopije (**ESR**) ukoliko su dužeg vijeka trajanja.

Tripletni karbeni su uglavnom stabilni u plinovitoj fazi dok se singletni pojavljuju češće u tekućem mediju.



Slika 1. – prikaz popunjenosti orbitala singletnih i tripletnih karbena

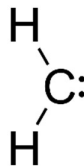
1.2.1. Singletni karbeni

Singletni karbeni su karbeni koji u svojoj strukturi imaju ugljikov atom u sp^2 hibridiziranom stanju. Jedna sp^2 hibridna orbitala sadrži dva nevezna elektrona koji imaju antiparalelni spin. Druge dvije sp^2 orbitale formiraju dvije kovalentne veze. Singletni karbeni su elektron deficijentne vrste i posjeduju nevezni par elektrona usporediv s onima u karbanionima. Elektrofilni i nukleofilni karakter singletnih karbena ovisi o sposobnosti susjednih grupa da povuku ili doniraju elektrone s ugljika u karbenu.

1.2.2. Tripletni karbeni

Tripletni karbeni su karbeni koji u svojoj strukturi imaju ugljikov atom u sp hibridiziranom stanju. Dvije hibridne orbitale u tripletnim karbenima formiraju sigma vezu. Dva nesparena elektrona paralelnih spinova okupiraju okomite p_y i p_z orbitale. Geometrija tripletnih karbena je linearna i takvi karbeni imaju magnetski moment.

1.2.3. Metilen

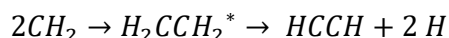


Slika 2. – strukturna formula metilena

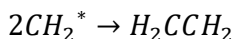
Metilen je organski spoj kemijske formule CH_2 ($[\text{CH}_2]$). On je bezbojni plin koji fluorescira u srednjem infracrvenom spektru. Metilen je najjednostavniji karben i možemo ga detektirati samo pri vrlo niskom tlaku i vrlo niskoj temperaturi ili kao kratkoživući intermedijer u kemijskim reakcijama.

Metilen je prvo otkriven 1960. godine putem infracrvene spektroskopije. On može biti priređen, pod određenim uvjetima, raspadanjem spojeva s metildien ili metandiilnim skupinama poput ketena (etenona, $\text{CH}_2=\text{CO}$), diazometana ($\text{CH}_2=\text{N}_2$), diiodometana (I- CH_2I) i sličnih. Raspadanjem se može utjecati fotolizom, reagensom poput benzofenona ili termalnim raspadanjem. [2]

Neotopljeni metilen će se spontano autopolimerizirati i nastat će različiti oligomeri u pobuđenom stanju, od kojih je najjednostavniji alken etilen u pobuđenom stanju. Takvi pobuđeni oligomeri se raspadaju, pa će se tako pobuđeni oblika etilena raspasti na acetilen i atomarni vodik. [3]



Neotopljeni, pobuđeni metilen će tvoriti stabilne oligomere u osnovnom stanju.



Osnovno stanje metilena ima savijenu konfiguraciju s H-C-H kutom od $133,84^\circ$ te je zbog toga paramagnetičan. Unatoč tome prevođenje u linearnu konformaciju zahtjeva samo 5,5 kcal/mol. [3]

Ovakvo stanje metilena ima malo veću energiju od tripletnog stanja metilena, te tripletni metilen ima H-C-H kut od 102° . U razrijeđenoj mješavini s inernim plinom, ta dva stanja metilena će prelaziti iz jednog u drugo dok se ne postigne stanje ravnoteže.

1.3. Reaktivnost karbena

Singletni i tripletni karbeni također se razlikuju i po reaktivnosti. Singletni karbeni sudjeluju u pericikličkim reakcijama kao elektrofilni ili kao nukleofili. Većina singletnih karbena s nepopunjenom p-orbitalom su elektrofilni. Tripletne karbeni se smatraju diradikalnim i sudjeluju u postepenim radikalnim adicijama i moraju proći kroz intermedijarno stanje s dva nesparena elektrona dok singletni karbeni mogu reagirati u jednom koraku.

Zbog takva dva načina reaktivnosti, reakcije singletnog metilena su stereospecifične dok one tripletnog metilena su stereoselektivne. Ta razlika se može iskoristiti za ispitivanje njihove prirode.

Reaktivnost pojedinog karbena također ovisi i o substituendu.

Neke od reakcija u kojima karbeni mogu sudjelovati su umetanje u C-H veze, ciklopropaniranje, umetanje u O-H veze.

Karbeni se mogu klasificirati kao nukleofilni, elektrofilni ili ambifilni.

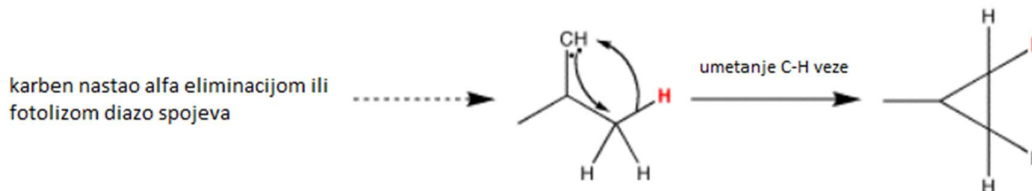
1.3.1. Reakcije s karbenima

Karbeni su po svojoj prirodi željni sparivanja elektrona kako bi popunili svoju valentnu ljusku. U tom pogledu slični su karbokationima. Elektrofilni su ali nenabijeni, što znači da izabiru s kojim tipom nukleofila će karben reagirati. Karbeni napadaju nukleofile tako što im uzimaju elektrone iz njihove HOMO ljuske. Nije toliko bitno o kojoj HOMO ljuski se radi jer reagiraju s bilo kojom pa tako mogu reagirati i sa slobodnim parom u $C=C$

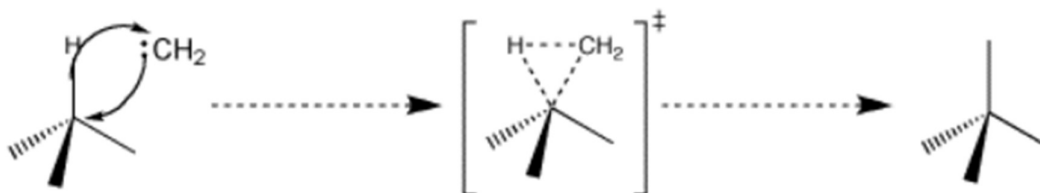
dvostrukoj vezi, pa čak i u C-H vezi. Takve reakcije se mogu smatrati kao reakcije umetanja.

1.3.1.1. Umetanje u C-H vezu

Karbeni mogu sudjelovati u reakcijama umetanja u C-H veze. Takve reakcije umetanja stvaraju nove veze na nefunkcionalnim centrima i stoga mogu biti veoma korisne prilikom sinteze novih organskih spojeva. Put reakcije varira ovisno radi li se o singletnom ili triplenom karbenu. Singletni karbeni mogu umetnuti vezu preklapanjem orbitala, dok tripletni umeću vezu preko dva koraka. Reakcije umetanja s tripletnim karbenima nisu pretjerano istražene te je poznato samo nekoliko primjera. [4]



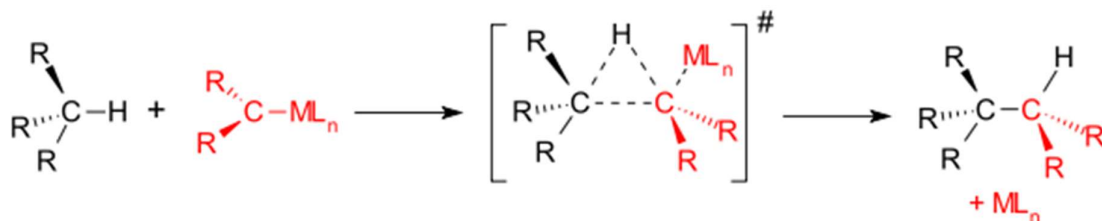
Slika 3. – intramolekularno umetanje u C-H vezu [4]



Slika 4. – mehanizam umetanja u C-H vezu [4]

Jednostavni karbeni poput metilen radikala i diklorkarbena nisu regioselektivni za umetanje. Kada je karben stabiliziran s metalom njegova selektivnost raste. Spoj dirodijev tetraacetat dobar je primjer veoma efikasnog karbena koji sudjeluje u reakciji umetanja u C-H vezu. U reakciji etil diazoacetata i dirodijeva tetraacetata s heksanom umetanje u C-H vezu se pojavljuje u 1% slučajeva na jednoj od metilnih skupina, 63% na alfa-metilenskoj jedinici i 33% na beta-metilenskoj jedinici. Takvu reakciju prvi put je zabilježio Teyssie 1981. godine. [5]

Reakcijske mehanizme za navedenu reakciju predložio je Doyle 1993. [6] Metal koji stabilizira karbene u isto vrijeme disocira, ali ne u jednakoj mjeri kao i nastajanje ugljik-ugljik veze i migracija vodikovog atoma. Ova reakcija se razlikuje od reakcije aktivacije C-H veze s metalom kao katalizatorom gdje se metal zapravo umeće između ugljika i vodika.



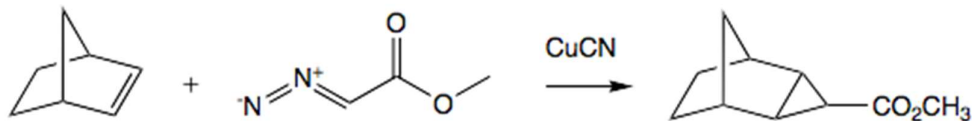
Slika 5. – reakcija umetanja u C-H vezu uz pomoć metalnog karbena [7]

Metal koji je prije korišten za ovu reakciju bio je bakar, sve dok nije zamijenjen s rodijem. Ostali metali previše stabiliziraju karbene (npr. molibden) ili rezultiraju s nastajanjem prereaktivnog karbena (npr. zlato i srebro). Postoje mnogi dirodij karboksilati i karboksamidi, uključujući i one koji su kiralni.

Najuspješnije reakcije umetanja C-H veze su one intramolekularne s geometrijski rigidnim sustavom što su dokazali Wankert i Taber [7].

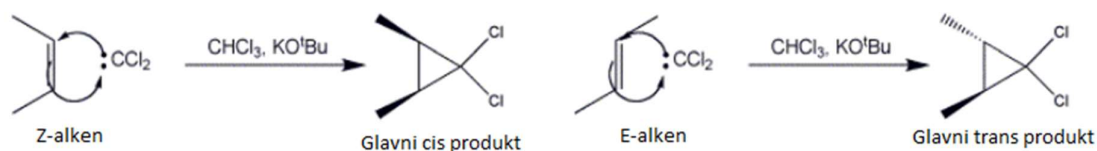
1.3.1.2. Ciklopropaniranje

Jedna od važnijih reakcija s karbenima je ona između karbena i alkena pri čemu kao produkt nastaju ciklopropani. Te reakcije jedan su od važnijih načina pripreve ciklopropana i jedne od važnijih reakcija s karbenima općenito.



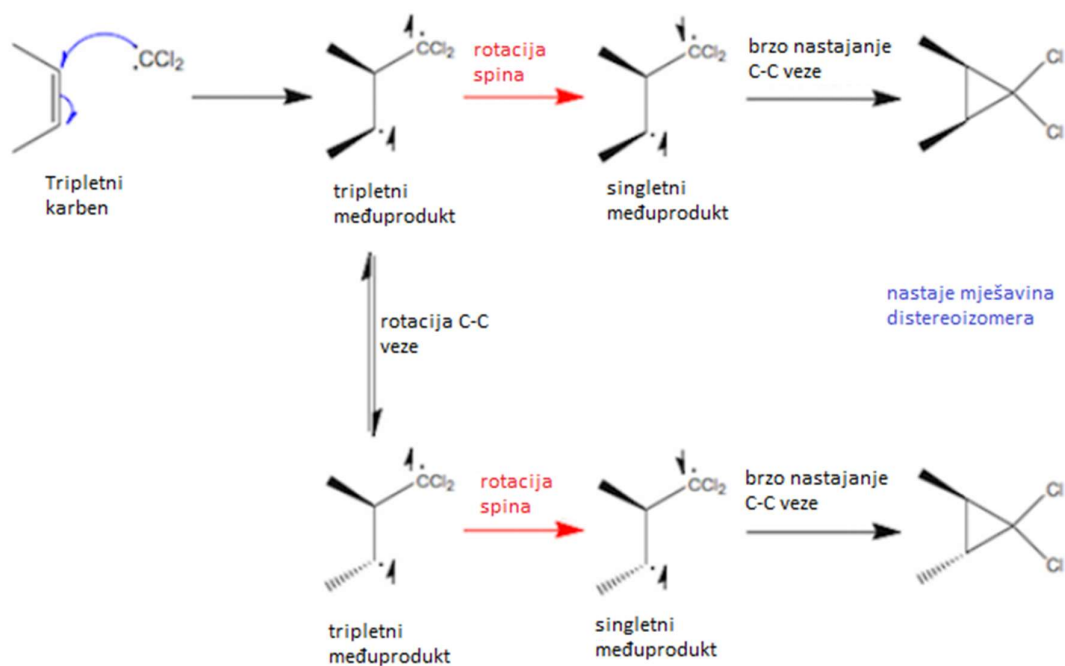
Slika 6. – primjer reakcija ciklopropaniranja

Mehanizam reakcije s alkenima ovisi o tome radi li se o singletnom karbeni ili tripletnom.



Slika 7. – Reakcije ciklopropaniranja Z- i E-alkena [4]

Singletni karbeni mogu na usklađeni način dodati elektrone na alkene. Budući da se radi o usklađenom načinu doniranja elektrona očekivano je da bi se geometrija alkena trebala sačuvati u produktu, stoga se za te reakcije može reći da su stereospecifične. Slika 7. prikazuje način na koji Z- i E-alkeni reagiraju s karbenima. Prilikom reakcije sa Z-alkenom nastaje cis ciklopropan koji je manje stabilan od trans ciklopropana.

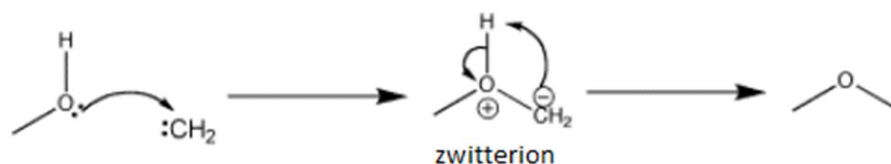


Slika 8. –mehanizam ciklopropaniranja s tripletnim karbenima [4]

Tripletne karbeni sudjeluju u nestereospecifičnim reakcijama ciklopropaniranja što znači da je mehanizam reakcije drugačiji od onog za singletne karbene. Razlog zašto je nemoguća ista reakcija kao i kod singletnih karbena je to što tripletne karbeni imaju drugačije spinove

elektrona koji sudjeluju u reakciji. Nakon dodavanja karbena na alken, tripletni međuprodukt mora pričekati dok se drugom, preostalom elektronu preokrene spin kako bi se mogla stvoriti druga C-C veza. Međuprodukt ima dovoljno dug vijek trajanja da se C-C veza zarotira i da izgubi stereokemiju.

1.3.1.3. Umetanje u O-H / N-H vezu

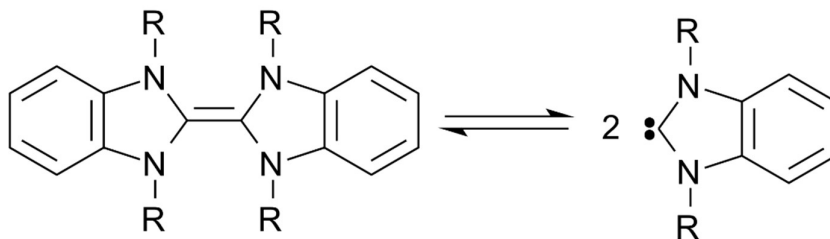


Slika 9. – mehanizam umetanja u O-H vezu [4]

Karbeni se mogu osim u C-H i C=C vezu umetnuti i u O-H ili N-H vezu. Takav mehanizam uključuje adiciju kisikovih ili dušikovih slobodnih parova elektrona u praznu p -orbitalu karbena, nakon čega slijedi transfer protona kako bi nastala neutralna molekula iz zwitteriona koji je nastao.

1.3.1.4. Dimerizacija karbenima

Dimerizacija karbenima je vrsta organske reakcije u kojoj karben ili karbenoid služi kao prekursor za dimerizaciju alkena. Ova reakcija se često smatra neželjenom sporednom reakcijom ali se također istražuje njena sintetska mogućnost. U ovim reakcijama sudjeluju ili dva karbenska intermedijera ili dva karbenska intermedijara s karbentskim prekursorom. Najpoznatija ravnotežna reakcija koja je primjer dimerizacije je Wanzlickova reakcija. [8]



Slika 10. – Wanzlickova ravnotežna reakcija [9]

1.3.2. Reakcije s metilenom

Neutralni metilenski kompleks sudjeluje u različitim kemijskim reakcijama ovisno o π karakteru, odnosno doprinosu njegove koordinacijske veze s ugljikovim centrom. Slabi doprinos π karaktera u spojevima poput diazometana, rezultira uglavnom supstituacijskim reakcijama, dok jaki doprinos, poput onog u etenonu, rezultira adicijskim reakcijama. Ako se spoj tretira sa standardnim lužinama, kompleks sa slabim doprinosom prelazi u metal metoksid. S jakim kiselinama, takvi spojevi će se protonirati i nastat će CH_3L^+ . Oksidacijom ovih spojeva nastaje formaldehid, a redukcija rezultira nastajanjem metana.

Slobodni metilen također podliježe tipičnim reakcijama kao i svi karbeni, a reakcija ciklopropaniranja je vrlo brza i egzotermna.

Kada se metilen nalazi u stanju niske energije, nespareni valentni elektroni su u različitim atomskim orbitalama s nezavisnim spinom i takva konfiguracija se naziva tripletno stanje.

Metilen također može sudjelovati i u reakcijama s anorganskim spojevima, pa se tako često koristi kao ligand u koordinacijskim spojevima poput bakar metilena CuCH_2 . Osim u koordinacijskim spojevima, metilen se može vezati i kao terminalni ligand (metiliden) ili kao premošćujući ligand (metandiil).

1.4. Priprava karbena

Pošto su karbeni molekule s visokim sadržajem energije, moraju biti pripremljeni iz visoko-energetskog prekursora ili se u reakciju treba dovesti dodatna energija. Često se kao vanjski izvor energije koristi svjetlost. Najčešći prekursori za pripravu karbena su organski spojevi koji sadrže diazo grupu. Prilikom fotolize ili pirolize diazo spojeva dolazi do nastajanja pripadajućeg karbena te kao nusprodukt nastaje plinoviti dušik. Također, osim diazo spojeva, koriste se i diazirini (ciklički spojevi slične strukture kao i diazo spojevi) kao prekursori koji podliježu istoj reakciji. Kada se fotoliza diazo spojeva provodi pri niskim temperaturama u neaktivnom čvrstom mediju, moguće je spriječiti karbene od daljnje reakcije te ih je kao takve moguće dalje analizirati.

Osim fotolize spojeva s dušikom moguće je i fotolitičko raspadanje keratin ketena, spojeva koji sadrže dva atoma ugljika i atom kisika koji su spojeni dvostrukim vezama, pri čemu nastaje ugljikov monoksid i odgovarajući karben.

Pod određenim uvjetima, ciklopropani također mogu poslužiti kao prekursori za karbene.

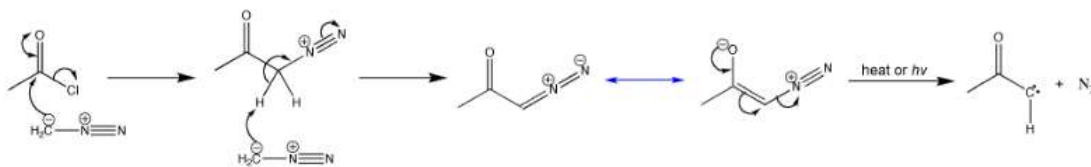
Već prije spomenuto, dobivanje karbena iz kloroforma i jake baze također je validan način pripreme karbena. Primjer takve reakcije je reakcija kloroforma i kalijeve terc-butoksida prilikom čega nastaje diklorokarben.

1.4.1. Reakcije dobivanja karbena

Specifične reakcije dobivanja karbena su raspadanje diazokarbonilnih spojeva, α eliminacija kloroforma s lužinom, termalno raspadanje preko hidrazonijevih spojeva.

1.4.1.1. Raspadanje diazokarbonilnih spojeva

Diazokarbonilni spojevi su puno stabilniji od samog diazometana. Razlog tome je što elektron-odvlačeća karbonilna skupina stabilizira diazo dipole pa su stoga diazokarbonili koristan izvor karbena koji prenose karbonilni supstituend.

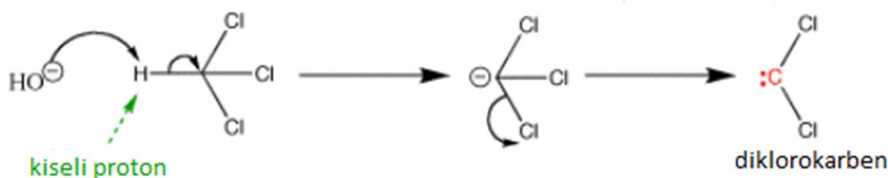


Slika 11. – mehanizam nastajanja karbena reakcijom raspadanja diazometana

Reakcija diazometana s acil kloridom počinje kao reakcija aciklizacije iz koje nastaje diazonijev spoj. Ukoliko se u reakciji nalazi suvišak diazometana, druga molekula ponaša se kao baza kako bi uklonila kiseli proton koji se nalazi između karbonil i diazonilnu skupinu kako bi nastao diazokarbonilni spoj. Diazokarbonilni spoj se tada može raspasti uz pomoć svijetla ili topline na karbene. Uz nestabilni karben nastaje i stabilni plin – dušik.

1.4.1.2. α eliminacija

α eliminacija je reakcija eliminacije u kojoj se i proton i odlazna skupina nalaze na istom atomu. Jaka baza uklanja kiseli proton koji je susjedan elektronu odlazne skupine kako bi nastao karbokation. Gubitak odlazne skupine iz karbokationa rezultira na stajanjem karbena.

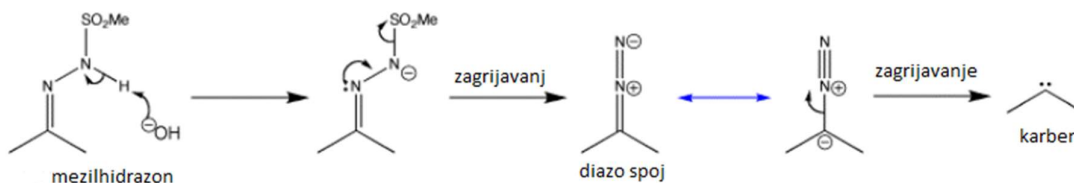


Slika 12. – mehanizam α eliminacije na kloroformu s lužinom

Jedna od najpoznatijih reakcija eliminacije je reakcija kloroforma koji se tretira s lužinom pri čemu nastaje diklorokarben.

1.4.1.3. Termalni raspad preko hidrazonijevih spojeva

Jedna od metoda priprave karbena je reakcija iz diazoalkena ukoliko je diazoalken međuprodukt u reakciji, a ne početni reaktant. Dobri polazni materijali za takve reakcije su tosilhidrazoni, iz kojih nastaje prijelazni diazo spoj preko lužnato katalizirane eliminacije toluensulfinata. Diazo spoj nije obično izoliran i raspada se na karbene zagrijavanjem.



Slika 13. – mehanizam reakcije termalnog raspada mezilhidrazona na karben

2. Zaključak

Karbeni su vrlo nestabilni spojevi koji se mogu koristiti u sintetske svrhe. Ovisno o njihovom rasporedu elektrona dijelimo ih na singletne i tripletne te o tome ovisi i njihova reaktivnost.

Metilen je najjednostavniji predstavnik karbena koji je otkriven 1960. godine putem infracrvene spektroskopije. On može biti priređen, pod određenim uvjetima, raspadanjem spojeva s metildien ili metandiilnim skupinama poput ketena (etenona, $\text{CH}_2=\text{CO}$), diazometana ($\text{CH}_2=\text{N}_2$), dijodometana ($\text{I}-\text{CH}_2\cdot\text{I}$) i sličnih. Raspadanjem se može utjecati fotolizom, reagensom poput benzofenona ili termalnim raspadanjem.

Karbeni su po svojoj prirodi željni sparivanja elektrona kako bi popunili svoju valentnu ljusku. Karbeni napadaju nukleofile tako što im uzimaju elektrone iz njihove HOMO ljuske. Nije toliko bitno o kojoj HOMO ljuski se radi jer reagiraju s bilo kojom pa tako mogu reagirati i sa slobodnim parom u $\text{C}=\text{C}$ dvostrukoj vezi, pa čak i u $\text{C}-\text{H}$ vezi. Takve reakcije se mogu smatrati kao reakcije umetanja.

Važne reakcije umetanja su reakcija umetanja u $\text{C}-\text{H}$ vezu, umetanje u $\text{O}-\text{H}$ ili $\text{N}-\text{H}$ vezu te umetanje u dvostruku $\text{C}=\text{C}$ vezu odnosno reakcije ciklopropaniranja. Također poznata reakcija s karbenima koja se treba dodatno istražiti i treba joj se naći daljnja primjena je dimerizacija karbenima.

Pošto su karbeni molekule s visokim sadržajem energije, moraju biti pripremljeni iz visoko-energetskog prekursora ili se u reakciju treba dovesti dodatna energija kao što je na primjer svjetlost. Najčešći prekursori za pripravu karbena su organski spojevi koji sadrže diazo grupu. Neke od reakcija koje se koriste za pripravu karbena su raspadanje diazokarbonilnih spojeva, α eliminacija i termalni raspad preko hidrazonijevih spojeva.

3. Literatura

- [1] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, Stable Carbenes, *Chem. Rev.* 2000, 100, 39–91
- [2] W. B. DeMore and S. W. Benson, Preparation, properties, and reactivity of methylene. In *Advances in Photochemistry*, John Wiley & Sons, 1964, 453
- [3] I. Shavitt, Geometry and singlet-triplet energy gap in methylene: A critical review of experimental and theoretical determinations. *Tetrahedron*, 1985, 41, 8, 1531
- [3] P. de Frémont, N. Marion and S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 862–892.
- [4] A. F. Noels, A. J. Hubert, P. Teyssié, A. Demonceau, Transition-metal-catalysed reactions of diazoesters. Insertion into C–H bonds of paraffins by carbenoids, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 688
- [5] M. P. Doyle, L. J. Westrum, W. N. E. Wolthuis, M. M. See, W. P. Boone, V. Bagheri, M. M. Pearson, Electronic and steric control in carbon–hydrogen insertion reactions of diazoacetates catalyzed by dirhodium(II) carboxylates and carboxamides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115 (3), pp 958–964
- [6]
https://en.wikipedia.org/wiki/Carbene_C%E2%88%92H_insertion#/media/File:Carbene_carbon_hydrogen_insertion.svg, 13.10.2018.
- [7] D. F. Taber, E. H. Petty, General route to highly functionalized cyclopentane derivatives by intramolecular C–H insertion, *J. Org. Chem.*, 1982, 47 (24), pp 4808–4809
- [8] H. W. Wanzlick (1962). "Aspects of Nucleophilic Carbene Chemistry". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1 (2): 75–80.
- [9]
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Wanzlick_equilibrium_lemal_Hahn_1999.svg, 15.10.2018.