

# 立体拥挤二苯基卡宾分子结构的电子效应

胡应模\*, 平井克幸, 富冈秀雄

(日本国津市三重大学工学部 514-8507)

**摘要:** 通过对二苯基重氮甲烷的光照射产生了一系列具有对称对位取代基的三线态二(2,6-二甲苯基)卡宾. 用电子顺磁共振波谱对其进行了研究. 通过对不同粘度的基质(matrix)中零磁场分裂参数  $D$  和  $E$  的测定, 依据电子自旋离域取代基常数  $\sigma$  对三线态二苯基卡宾的分子结构的取代基效应进行了分析. 并通过对卡宾的热消失温度及其室温脱气苯溶液中寿命的测定, 对三线态二(2,6-二甲苯基)卡宾的稳定性进行了定量考察. 结果表明, 对卡宾中心的自旋电子具有离域效应的取代基使三线态二(2,6-二甲苯基)卡宾采取低能稳定的直线型结构, 且显示了更好的热稳定性和更长的寿命.

**关键词:** 三线态二苯基卡宾; 取代基效应; 零磁场分裂参数; 电子顺磁共振波谱; 自旋离域取代基常数

中图分类号: O644.18 文献标识码: A

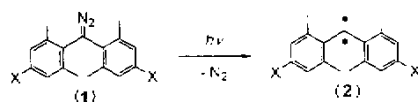
## 1 引言

自从游离基被发现以来, 已产生了十分稳定的长寿命游离基<sup>[1]</sup>. 由于其特殊的自旋单电子结构, 已被广泛应用于有机磁性体单元<sup>[2]</sup>. 与此相比, 虽然有许多科学工作者对卡宾的特殊结构及其反应性能进行了研究<sup>[3]</sup>, 但是具有平行自旋电子结构的稳定三线态卡宾尚未产生<sup>[4]</sup>. 一般来说, 活性中间体的稳定作用有两种方法, 其一是立体效应(或称动力学稳定作用)就是在活性中心附近引入取代基, 由于取代基的立体保护作用阻碍了外部试剂对活性中心的进攻; 其二是电子效应(即热力学稳定作用), 引入的取代基与其活性中心产生电子相互作用, 从而使活性中间体自身的反应性降低. 通过对卡宾的结构和反应的关系研究表明<sup>[3b, 3c, 5]</sup>, 热力学稳定性对单线态活性种的稳定性有着非常好的效果, 由于一定程度的电子共轭作用使其反应性降低, 从而可达到室温分离. 另一方面, 动力学稳定性更有利于三线态活性种的稳定, 在卡宾中心的周围引入庞大的取代基, 由于取代基的空间立体效应使卡宾的中心角增加, 从而产生直线型的稳定的三线态卡宾<sup>[6, 7]</sup>.

为了能得到室温稳定的三线态二苯基卡宾, 许多科学工作者对邻位的取代基效应进行了研究<sup>[3, 4]</sup>,

虽然尚未得到像游离基一样稳定的三线态卡宾, 但通过在邻对位引入庞大的取代基, 能在室温溶液中存在 1 h 以上的三线态二苯基卡宾已经产生<sup>[8]</sup>. 虽然如此, 在邻位引入庞大的取代基时, 由于其空间位阻效应, 其前驱体二苯基重氮甲烷的合成变得非常困难.

至此, 我们尚未对活性中心的另一稳定途径, 即对位取代基的电子效应(即热力学稳定作用)进行系统的探讨. 为了考察其对位取代基的电子效应, 我们合成了一系列与对位具有不同强电性取代基的二(2,6-二甲苯基)重氮甲烷(1), 使之发生光分解产生了一系列二(2,6-二甲苯基)卡宾(2), 其结构式为:



a: X = F, b: X = OMe, c: X = H, d: X = CN, e: X = NO<sub>2</sub>

使用电子顺磁共振(EPR)波谱对其分子结构进行了探讨, 并由对位取代基的自旋离域效应对零磁场分裂(ZFS)参数进行了分析考察.

## 2 实验

### 2.1 合成方法

本研究所用的二苯基重氮甲烷化合物均依据

\* 通讯联系人, Email: huyingmo@abelia.ocn.ne.jp

收稿日期: 2001-03-26; 修回日期: 2001-06-16.

Zimmerman 和 Paskovich 等的方法<sup>[9]</sup>,用  $\text{LiAlH}_4$  对相应的 N-亚硝基二芳基酮亚胺进行还原而得.详细的合成方法及其光谱数据已发表<sup>[10]</sup>,并且在使用前以三氯甲烷为溶剂,用 Shodex GPC H-2001 色谱进行再精制而成.

## 2.2 EPR 谱的测定

重氮化合物溶于适当的有机溶剂(1 mmol/L)中,将溶液放入 EPR 石英管内,进行冻结-脱气-融化循环 5 次脱气,然后用液氮冷却至 77 K,用 Wacom 500 W 的氙灯进行光照射,通过硬质玻璃(Pyrex)过滤器进入光学透射 EPR 共振器内,以 JEOL JES TE 200 光谱仪进行 EPR 记录.

关于温度变化的测定,将 EPR 管放入装有 JEOL ES-DVT3 液氮转移系统的光谱仪内,其温度以 PID 控制器进行控制和监测,每升高 10 K 稳定 1 min,再冷却至初始温度进行信号检测.所有溶剂均为光谱纯或使用前进行蒸馏精制.

## 3 结果与讨论

### 3.1 零磁场分裂(ZFS)参数

于 77 K 2-甲基四氢咪喃(2-MTHF)溶液中对重氮甲烷(1)进行光照射( $\lambda > 300$  nm)产生顺磁活性种,由 EPR 光谱确认为三线态亚甲基衍生物(2)<sup>[11]</sup>.图 1a 为于 77 K 2-MTHF 溶液中观察到的三线态二(2,6-二甲基-4-氟苯基)卡宾(2a)的电子自旋共振光谱,如图所示,出现了 4 条典型的吸

收峰( $\text{H}_{z1}$ 、 $\text{H}_{z2}$ 、 $\text{H}_{y2}$ 、 $\text{H}_{z2}$ ).本研究中其它所有二苯基卡宾的 EPR 谱均显示了相同的光谱特征.

三线态卡宾的吸收可依据哈密顿函数进行描述<sup>[11,12]</sup>

$$H = g\beta H S + D(S_z^2 - \frac{1}{3}S^2) + E(S_x^2 - S_y^2)$$

根据上述观察到的光谱吸收峰通过重复计算机程序即可得到其零磁场分裂(ZFS)参数  $D$  和  $E$ ,如表 1 所示.其中  $D$  值是与其未成对电子分裂相关的参数,随三线态特征而变化, $D$  值的微小区别亦反应了三线态卡宾结构上的差异,较小  $D$  值的卡宾表明其自旋电子的离域性能. $E$  值是反映分子轴对称性差异的参数,与卡宾中心角 C-C-C 的大小相关<sup>[11-13]</sup>,较小  $E$  值的卡宾表明其分子为近直线型结构.

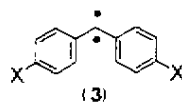
表 1 77 K 2-MTHF 溶液中二(2,6-二甲苯基)卡宾(2)的  $D$  和  $E$  值

Table 1  $D$  and  $E$  value for d(2,6-dimethylphenyl)carbenes (2) in 2-MTHF at 77K

Carbene(2)	$x$	$D/\text{cm}^{-1}$ a	$E/\text{cm}^{-1}$ a
a	F	0.377 (0.344)	0.0129 ( $2.8 \times 10^{-6}$ )
b	MeO	0.368 (-)	0.0134 (-)
c	H	0.337 (0.335)	0.0101 ( $2.8 \times 10^{-6}$ )
d	CN	0.340 (0.283)	0.0093 ( $2.7 \times 10^{-6}$ )
e	$\text{NO}_2$	0.335 (0.259)	0.0081 ( $2.7 \times 10^{-6}$ )

- a. The values in parentheses refer to those observed in 1,2,3-propanetriol triacetate (PT) at 200K.  
b. The triplet signals disappeared before the relaxation.

本研究所观察到的二(2,6-二甲苯基)卡宾(2)的 ZFS 参数  $D$  和  $E$  值均比非取代二苯基卡宾(DPC)及多数 4- $A'$ -二取代二苯基卡宾(DPCs (3))<sup>[14]</sup>要小得多.4- $A'$ -二取代二苯基卡宾(DPCs (3))的结构式:



X = a: OMe; b: H; c: CN; d:  $\text{NO}_2$

### 3.2 温度和基质的影响

在 77 K 2-甲基四氢咪喃(2-MTHF)溶液中对重氮甲烷(1)进行光照射时观察到了典型的三线态二苯基卡宾(2a)的电子自旋共振光谱.改变条件(如基质和温度)对重氮甲烷(1)进行光照射所观察到的吸收光谱与之类似,且显示了不同的分子构型.图 1b

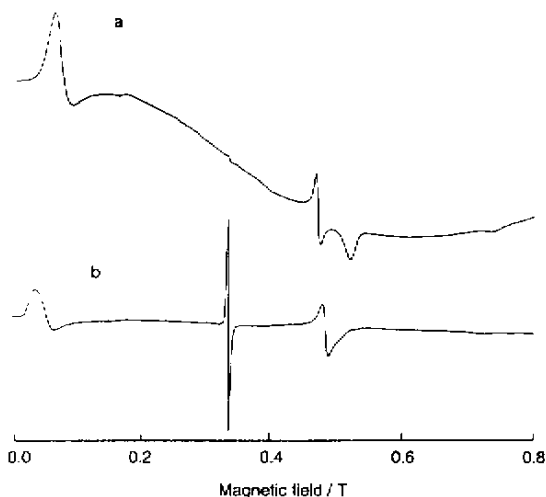


图 1 二(2,6-二甲基-4-氟苯基)卡宾(2a)的 EPR 谱  
a. 77 K 2-MTHF 溶液中; b. 200 K 甘油三乙酸酯溶液中  
Fig. 1 EPR spectra of d(2,6-dimethyl-4-fluorophenyl)carbene (2a)  
a. In 2-MTHF at 77K; b. In 1,2,3-propanetriol triacetate at 200K

对于 200 K 甘油三乙酸酯溶液中所观察到的二(2,6-二甲基-4-氟苯基)卡宾(2a)的电子自旋共振光谱,与图 1a 相比,  $x$  线与  $y$  线相互靠近,  $z$  线也发生了明显的迁移, 结果使其  $D$  和  $E$  值显著减小(表 1)。

如上所述,  $E$  值是其卡宾分子中心角的大小相关的参数, 表 1 中近似于零( $10^{-6}$ )的  $E$  值表明, 在高温柔软基质(甘油三乙酸酯)<sup>[15]</sup>中, 卡宾分子采用扩大中心角的近直线形构型; 同时  $D$  值的减小亦表明自旋电子趋于更为离域效应, 这亦与其近直线形构型相一致。

这种立体构型的变化在立体拥挤型三线态二芳基卡宾中经常发生<sup>[16]</sup>。这是因为在低温硬质基质(如 2-MTHF)中产生的卡宾, 由于硬基质的影响阻止卡宾分子向热力学稳定的几何构型转移, 而只能保持先驱化合物重氮甲烷所固定的构型, 但在高温柔软的基质(如甘油三乙酸酯)中, 卡宾分子可以经过松弛作用消除分子内的立体张力, 得到热力学稳定的几何构型。这表明三线态二苯基卡宾的零磁场参数与其基质的性质相关<sup>[13b, 16c]</sup>, 也就是说, 三线态二苯基卡宾的分子构型在一定程度上取决于其基质的性质。类似的  $D$  和  $E$  值减小的现象在其它的卡宾分子中亦可观察到(表 1)。

比较图 1a 和 b 还可看到, 在图 1b 的中央出现了很强的单峰。这是由于在高温(200 K)溶液中, 三线态卡宾的稳定性降低, 从基质中夺得氢而形成了游离基所致。

### 3.3 二苯基卡宾分子结构的取代基效应

在相同条件(77 K 2-MTHF)下, 将二(2,6-二甲基)卡宾(2)的零磁场参数与其母体 DPC 的相比较发现, 在邻位引入四个甲基后的二苯基卡宾的  $D$  和  $E$  值显著减小, 如(2c)的  $D$  和  $E$  值比母体二苯基卡宾( $D = 0.5055 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = 0.0194 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[13]</sup>的要小得多。 $D$  和  $E$  值随着卡宾分子的立体拥挤程度的增加而减小的现象表明, 由于邻位取代基的立体效应, 在一定程度上迫使卡宾分子的中心角扩张。这表明即使在低温硬基质中, 强大的立体几何作用亦能在一定程度上使卡宾向减小其几何能结构的状态松弛。

Arnold 等人曾经对邻位非取代二苯基卡宾(3)的  $D$  值的对位取代基效应进行过系统的探讨<sup>[14]</sup>。虽然没发现对(3)的  $D$  值有明显的影 响, 但作者由此得出了两条结论, 其一, 对位取代基使其  $D$  值降低; 其二, 在对位同时引入强吸电子基(如  $\text{NO}_2$ )和强推电子基(如  $\text{NMe}_2$ )时, 其  $D$  值的降低最大。后者被解

释为由于不对称取代基的引入产生电荷分裂型共振结构, 使二苯基卡宾分子  $\pi$  轨道上的自旋电子产生离域效应而得以局部稳定<sup>[17]</sup>。在此我们仅对对称型对位取代基的影响进行探讨。

为了排除极性及其立体因素的影响而考察电子自旋离域能力, 我们选用了取代基常数  $\sigma^1$ , 如 Arnold 常数  $\sigma_a^1$ <sup>[18]</sup>、Creary 常数  $\sigma_c^1$ <sup>[19]</sup>及 Jiang 常数  $\sigma_{JJ}^1$ <sup>[20]</sup>, 进行分析考察。

图 2 显示了二苯基卡宾的  $D$  值随对位取代基常数  $\sigma_a^1$ 、 $\sigma_c^1$  及  $\sigma_{JJ}^1$  的变化。

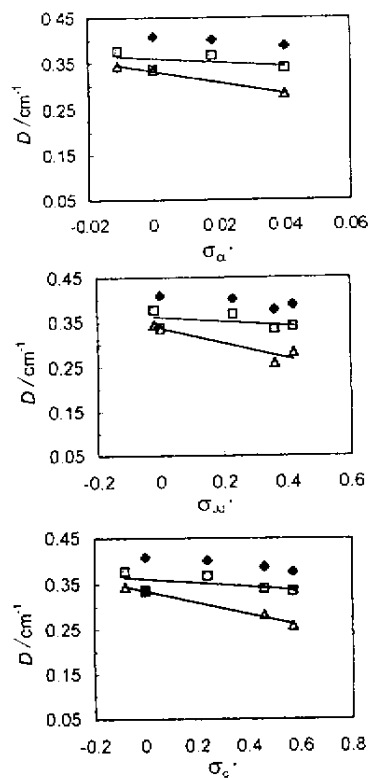


图 2 二苯基卡宾的  $D$  值随对位取代基常数  $\sigma^1$  的变化

- ◆. (3) 于 77 K 2-MTHF 中;
- . (2) 于 77 K 2-MTHF 中;
- △. (2) 于 200 K 甘油三乙酸酯中

Fig. 2 The plot of  $D$  value for diphenylcarbenes against  $\sigma^1$

- ◆. (3) in 2-MTHF at 77 K,
- . (2) in 2-MTHF at 77 K,
- △. (2) in 1,2,3-propanetriol triacetate at 200 K

我们从图 2 中可以看到,  $D$  值随对位取代基常数  $\sigma_a^1$ 、 $\sigma_c^1$ 、 $\sigma_{JJ}^1$  的变化显示了几乎完全相同的趋势。首先, 在相同的条件(77 K 2-MTHF)下, 邻位引入 4 个甲基的立体拥挤型二苯基卡宾(2)的  $D$  值均较其相应的邻位非取代二苯基卡宾(3)的小, 且随取代基

的变化趋势几乎完全相同. 即受硬基质的阻碍作用卡宾分子仅能维持其前驱体重氮甲烷的固有构型. 其次, 对于立体拥挤型二(2,6-二甲苯基)卡宾(2)在高温柔软基质(200 K 甘油三乙酸酯)中所得到的  $D$  值要比低温硬基质(77 K 2-MTHF)中所观察到的小得多. 再次, 77 K 2-MTHF 中(2)的  $D$  值随对位取代基常数  $\sigma_a^1$ 、 $\sigma_c^1$  及  $\sigma_{JJ}^1$  变化的直线斜率分别为  $r_{2\text{-MTHF}} = 0.42$ 、 $0.04$ 、 $0.05$ ; 而在 200 K PT 中其变化斜率分别为  $r_{\text{PT}} = 1.22$ 、 $0.13$ 、 $0.17$ . 后者几乎均是相应前者的 3 倍. 这说明在柔软基质中, 向热力学稳定的近直线型结构松弛后的二苯基卡宾对对位取代基的电子效应更为敏感. 随着对位取代基对卡宾中心自旋电子的离域能力的增加而得到热力学上更为稳定的构型.

### 3.4 对位取代基的稳定效应

上述结果表明, 在对位引入强吸电性取代基时, 由于对卡宾中心的自旋电子产生了较强的离域效应, 有利于二苯基卡宾的热力学稳定性. 在此我们进一步对对位引入取代基的二(2,6-二甲苯基)卡宾(2)的热稳定性及其在室温脱气苯溶液中的寿命进行了定量测定, 如表 2 所示.

表 2 二(2,6-二甲苯基)卡宾(2)的稳定性

Table 2 The stabilities of d[(2,6-dimethylphenyl)carbenes (2)]

Carbene(2)	$T/\text{K}^a$	$t_{1/2}/\text{ms}^b$
a	120	60
b	120	20
c	140	180
d	170	590
e	180	-

a. Temperature at which the triplet signal disappeared in 2-MTHF.

b. In degassed benzene at room temperature.

从表 2 中可以更清楚地看出, 在对位引入了强吸电子取代基(CN、NO<sub>2</sub>)的二(2,6-二甲苯基)卡宾(2d)和(2e)的消失温度分别为 170、180 K, 其热稳定性明显高于引入推电子取代基(F、OMe)的(2a)和(2b)(120 K). 这是因为推电子取代基(F、OMe)的引入使卡宾中心的自旋电子产生了定域效应, 提高了卡宾中心的反应性, 而吸电子取代基(CN、NO<sub>2</sub>)的引入使卡宾中心的自旋电子产生离域效应, 降低了卡宾中心的反应性<sup>[21]</sup>, 从而使二(2,6-二甲苯基)卡宾

(2d)和(2e)得以热力学稳定.

通过对在室温脱气苯溶液中二(2,6-二甲苯基)卡宾(2)寿命的测定, 亦显示了与上述完全相同的结果(表 2).

当然, 就取代基的效应的统计规律而言, 因所选用的取代基尚少, 还不能断下结论. 本文仅阐明了强吸电子基团及强推电子基团对二苯基卡宾的分子结构所产生的电子效应及其稳定性影响的趋势. 我们正以此为契机对大量的取代基进行探讨, 以期得到室温稳定的卡宾.

## 4 结 论

本文通过对对位引入不同强电性取代基的二(2,6-二甲苯基)重氮甲烷进行光照射产生了一系列三线态二苯基卡宾, 用电子顺磁共振光谱对产生的三线态二苯基卡宾进行了直接观察, 并通过零磁场分裂参数随对位取代基的电子自旋离域取代基常数  $\sigma^1$  的变化规律, 对三线态二苯基卡宾的分子结构的取代基效应进行了探讨. 结果表明, 由于卡宾分子的立体松弛作用, 在高温软基质中产生的卡宾具有近直线型的热力学稳定结构, 且对卡宾中心的自旋电子产生离域效应的取代基能使具有动力学稳定化的二苯基卡宾得以进一步热力学稳定效应.

## 参 考 文 献

- [1] (a) Schoepfle C S, Bachman W E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**: 2921  
(b) Forrester A R, Hay J M, Thomson R H. *Organic Chemistry of Stable Radicals*, Academic Press, London, 1968  
(c) Griller D, Ingold K U. *Acc. Chem. Res.*, 1976, **9**: 13  
(d) Ballester M. *Acc. Chem. Res.*, 1985, **18**: 380
- [2] (a) Rajca A. *Chem. Rev.*, 1994, **94**: 871;  
(b) Iwamura H. *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1990, **26**: 179
- [3] (a) Kirmse W. *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York, 1964.  
(b) Lgau A, Grutzmacher H, Baccaredo A, Bertrand M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**: 6463  
(c) Arduengo A J III, Harlow R L, Kline M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**: 361  
(d) Regitz M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, **30**: 674  
(e) Heinemann C, Muller T, Apeloig Y, Schwartz H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**: 2023  
(f) Beohme C, Frenking G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**: 2039

- [ 4 ] ( a ) Tomioka H , Nakajima J , Mizuno H , Sone T , Hirai K . *J. Am. Chem. Soc.* , 1995 , **117** : 11355  
( b ) Tomioka H . *Acc. Chem. Res.* , 1997 , **30** : 1315  
( c ) Tomioka H , Mizuno H , Itakura H , Hirai K . *J. Chem. Soc. Commun.* , 1997 : 2261  
( d ) Tomioka H , Hattori M , Hirai K , Sone K , Shiomi D , Takui T , Itoh K . *J. Am. Chem. Soc.* , 1998 , **120** : 1106  
( e ) Tomioka H . *Advances in Carbene Chemistry* , Brinker U , JAI Press , Greenwich , CT . , Vol.2 , 1998 .
- [ 5 ] ( a ) Herrman W A , Kocher C . *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , 1997 , **36** : 2162  
( b ) Arduengo A J III , Krcaczyk R . *Chem. Unserer Zeit.* , 1998 , **32** : 6
- [ 6 ] Sulzbach H M , Bolton E , Lenoir D , Schleyer P R , Schaefer H F III . *J. Am. Chem. Soc.* , 1996 , **118** : 9908
- [ 7 ] ( a ) Hu Y M , Hirai K , Tomioka H . *Acta Chimica Sinica* , 2000 , **58** : 1332  
( b ) Hu Yingmo ( 胡应模 ) , Hirai Katsuyuki ( 平井克幸 ) , Tomioka Hideo ( 富冈秀雄 ) . *Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ) , 2001 , **14** : 397
- [ 8 ] Hirai K , Tomioka H . *J. Am. Chem. Soc.* , 1999 , **121** : 10123
- [ 9 ] ( a ) Zimmerman H E , Paskovich D H . *J. Am. Chem. Soc.* , 1964 , **86** : 2149  
( b ) Tomioka H , Okada H , Watanabe T , Banno K , Komatsu K , Hirai K . *J. Am. Chem. Soc.* , 1997 , **119** : 1582
- [ 10 ] Hu Y M , Hirai K , Tomioka H . *Bull. Chem. Soc. Japan* , 2001 , **74** : 2207
- [ 11 ] Wertz J E , Bolton J R . *Electron Spin Resonance* . McGraw - Hill , New York , 1972
- [ 12 ] McGlynn S P , Azumi T , Kinoshita M . *Molecular Spectroscopy of the Triplet State* , Prentice - Hall , New Jersey , 1969 .
- [ 13 ] ( a ) Sander W , Bucher G , Wierlacher S . *Chem. Rev.* , 1993 , **93** : 1583  
( b ) Trozzolo A M , Wasserman E . *Carbenes* , Jones M Jr , Moss R A , Eds . , Wiley , New York , Vol.2 , 1975 . 185
- [ 14 ] Humphreys R W R , Arnold D R . *Can. J. Chem.* , 1979 , **57** : 2652
- [ 15 ] Murov S L , Carmichael I , Hug G L . *Handbook of Photochemistry* , Marcel Dekker , New York , 1993
- [ 16 ] ( a ) Takada H , Sugawara T , Murada S , Iwamura H . *Tetrahedron Lett.* , 1986 , **27** : 235  
( b ) Nazran A S , Gabe E J , LePage Y , Northcott D J , Park J M , Grille D . *J. Am. Chem. Soc.* , 1983 , **105** : 2912  
( c ) Gilbert B C , Griller D , Nazran A S . *J. Org. Chem.* , 1985 , **50** : 4738  
( d ) Nazran A S , Lee F L , LePage Y , Northcott D J , Park J M , Griller O . *J. Phys. Chem.* , 1984 , **88** : 5251  
( e ) Tomioka H , Watanabe T , Hirai K , Furukawa K , Takui T , Itoh K . *J. Am. Chem. Soc.* , 1995 , **117** : 6376
- [ 17 ] ( a ) Baldock R W , Hudson P , Katritzky A R . *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* , 1974 : 1422  
( b ) Katritzky A R . *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* , 1974 : 1427
- [ 18 ] ( a ) Dust J M , Arnold D R . *J. Am. Chem. Soc.* , 1983 , **105** : 1221  
( b ) Dust J M , Arnold D R . *J. Am. Chem. Soc.* , 1983 , **105** : 6531  
( c ) Wayner D D M , Arnold D R . *Can. J. Chem.* , 1984 , **62** : 1164  
( d ) Wayner D D M , Arnold D R . *Can. J. Chem.* , 1985 , **63** : 2378
- [ 19 ] ( a ) Creary X . *J. Org. Chem.* , 1980 , **45** : 280  
( b ) Creary X , Mehrsheik-Mohammadi M E , McDonald S . *J. Org. Chem.* , 1987 , **52** : 3254
- [ 20 ] Jiang X K . *Acc. Chem. Res.* , 1997 , **30** : 283
- [ 21 ] Hu Y M , Hirai K , Tomioka H . *Chem. Lett.* , 2000 : 94

## Electronic Effect on the Molecular Structure of Sterically Congested Triplet Diphenylcarbenes

Hu Yingmo\* , Hirai Katsuyuki , Tomioka Hideo

( *Chemistry Department for Materials , Faculty of Engineering , Mie University , Tsu , Mie 514 – 8507 , Japan* )

**Abstract** Carbenes are important reactive intermediates in a variety of chemical reaction , and therefore have been extensively studied both experimentally and theoretically to explore their chemical properties and various parameters that affect their stabilities .

In order to stabilize triplet carbenes kinetically to extent that they are able to survive under normal conditions , we attempt to protect the carbenic center of triplet diphenylcarbenes by introducing a series of substituents at the ortho position , and revealed that it is very effective on the stabilities of triplet diphenylcarbenes to introduce the big and unreactive substituents at ortho position .

But this method has been limited that diazo compounds are used as precursor of carbenes and the preparation of diazo compound becomes more difficult as the bigger substituents are introduced in the ortho position . For this reason , the other approach , that the electronic ( thermodynamic ) effect of para substituents on the stabilities of triplet diphenylcarbenes , has been considered .

To explore this effect , a series of triplet d( 2,6-dimethylphenyl )carbenes ( 2 ) bearing symmetrical para strong electronic disubstituents have been generated by the irradiation of the corresponding diazo precursors and studied by means of electron paramagnetic resonance ( EPR ) spectroscopy . The zero field splitting parameters ,  $D$  and  $E$  , were measured in matrices of different viscosities and were analyzed with molecular structures in terms of a scale of spin – delocalization substituent constants . And studied the stabilities of triplet d( 2,6-dimethylphenyl )carbenes ( 2 ) by measuring the disappearance temperature of ( 2 ) . Finally we have measured the life – time of the triplet d( 2,6-dimethylphenyl )carbenes ( 2 ) by laser flash photolysis ( LFP ) . It was showed that the triplet d( 2,6-dimethylphenyl )carbene having stronger spin delocalized substituent have more line structure and show more stability .

**Key words** Triplet diphenylcarbene , Effect of substituent , EPR spectroscopy , Zero field splitting parameters , Spin-delocalization substituent constant

\* To whom correspondence should be addressed , Email : huyingmo@abelia.ocn.ne.jp