ベンゾフェノンの芳香族アミン類による光還元反応と
CIDEP—ミセル溶液において

(1992 年 5 月 25 日 受理)

平田 剛**・宮川 浩一**・井早 康正**・村井 久雄*

各種ミセル環境下におけるベンゾフェノンのアミン類との光還元反応を時間分解 ESR 法により研究を行った。通常の溶媒を用いた場合、この化合物においてはイオンラジカルの直接検出は困難であったが、ミセルを用いることにより、ある条件下ではイオンラジカルの生成が確認できた。*N,N*-ジエチルアニリンと *N,N*-ジメチルアニリンにおいては、アニオン性、カチオン性、非イオン性ミセルいずれの場合もベンゾフェノンアニオンラジカルが検出できた。*N*-エチルアニリンと *N*-メチルアニリンにおいては、カチオン性ミセル (CTAB) 中でベンゾフェノンアニオンラジカルが、他のミセル中で中性のケチルラジカルが主に生じた。アニリンを用いた場合は、いずれのミセルにおいても中性のアニリンラジカルとケチルラジカルが主に観測できた。これらの傾向は、各アニリン類のイオン化電位あるいは酸化電位の大きさの順序と、よい一致を示している。ミセルを用いた場合には、このように、電荷移動、さらにイオン過程を経るある種の系に関して、容易にイオンラジカルの分離を促進する力があると結論付けられた。スピン分極はすべての実験に関して、三重項機構 (TM) による全発光が主に観測された。

1 緒 言

ベンゾフェノン (BP) の光還元反応は、アミン類を添加することにより、著しく促進されることが良く知られている。その反応過程が電荷移動型の錯体を、あるいはさらにラジカルイオン対を経由することを示す多くの報告がなされてきた^{1)~6)}。著者らは時間分解 ESR 法により、通常の極性・無極性溶媒を用い、この光還元反応を CIDEP (Chemically Induced Dynamic Electron Polarization) 観測から詳細に研究し、溶媒の極性の影響、またアミンの種類による反応性の違いなどを明らかにした^{7,8)}。とくに第

一級および第二級アミンであるアニリン (AN), *N*-メチルアニリン (NMA), *N*-エチルアニリン (NEA) においては、N-H 結合部位からの水素引き抜きがより速く起こることを明らかにした。アセトニトリル中におけるジエチルアニリン (DEA) の系においては、イオン過程を示唆する CIDEP の結果が得られた⁹⁾。しかしながら、この手法においては、過渡的イオンラジカルの直接検出には成功しなかった。

本研究においては BP とアミン類 (とくに芳香族アミンを中心に) を各種ミセル水溶液に可溶化し、時間分解 ESR 測定を行い、通常の極性・無極性溶媒とは異なった興味深い結果が得られたので報告する。ミセル溶液中における時間分解 ESR 法による BP の SDS 分子による光還元反応はすでに報告されており⁹⁾、得られた異常 CIDEP 現象は、その後、スピン相関したラジカル対として知られるにいたった¹⁰⁾。すなわち、ミセル集合体中においては、ラジカル対としての相互作用が測定時間内で観測可能なほど強く保たれていることを示している。他方ミセル界面の性質に関しては、多くの研究がなされており、イオン解離、たとえば光イオン化による水和電子の生成、の際に電荷分離を促進する力があることが知られている¹¹⁾。本研究では、各種アミン類と異なっ

大阪大学理学部, 560 豊中市待兼山町 1-1

** 電気通信大学, 182 調布市調布ヶ丘 1-5-1

- 1) S. G. Cohen, A. Parola, G. H. Parsons Jr., *Chem. Rev.*, **73**, 141(1973).
- 2) S. Arimitsu, H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 2433(1972).
- 3) M. Hoshino, H. Shizuka, *J. Phys. Chem.*, **91**, 714(1987).
- 4) L. E. Manring, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6452(1985).
- 5) S. Arimitsu, H. Masuhara, N. Mataga, H. Tsubomura, *J. Phys. Chem.*, **79**, 1255(1975).
- 6) H. Miyasaka, K. Morita, K. Kamada, N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 3385(1990).
- 7) a) K. Miyagawa, H. Murai, Y. J. I'Haya, *Chem. Phys. Lett.*, **109**, 97(1984).
b) K. Miyagawa, H. Murai, Y. J. I'Haya, *ibid.*, **118**, 140(1985).
- 8) 宮川浩一, 井早康正, 村井久雄, 日化, 1987, 1358.

- 9) Y. Sakaguchi, H. Hayashi, H. Murai, Y. J. I'Haya, *Chem. Phys. Lett.*, **110**, 275(1984).
- 10) a) C. D. Buckley, D. A. Hunter, P. J. Hore, K. A. McLauchlan, *Chem. Phys. Lett.*, **135**, 307(1987).
b) G. L. Closs, M. D. E. Forbes, J. R. Norris Jr., *J. Phys. Chem.*, **91**, 3592(1987).
- 11) 日本化学会編, 松尾 拓, “化学総説 No. 33, 有機光化学の新展開”, 学会出版センター (1982), pp. 211-228.

た性質のミセル（アニオン性，カチオン性，非イオン性）を組み合わせることにより，BP アニオンラジカルが積極的に生成する系の存在することを明らかとした。これらの系における CIDEP を測定することにより，ミセル特有の性質に関してさらに新しい知見が得られたので，結果を報告し，考察を行う。

2 実験

時間分解 ESR スペクトルは，通常の X-バンド ESR 装置 (Varian E-109) を用い，直接検波法により観測した。光源としては窒素ガスレーザー (Molelectron UV 24, 波長 337.1 nm) を 20 Hz の繰り返しで用いた。信号はボックスカー積分器 (NF BX-531) で積分しながら，磁場掃引を行い，記録した。溶液は窒素ガスでバブリングすることにより脱酸素を行い，ESR キャビティ内の平面セル (光路 0.3 mm) 中を流しながら測定を行った。アミン類としては，*N,N*-ジメチルアニリン (DMA)，DEA，NMA，NEA，AN を用いた。BP とアミン類の精製は前報と同様に行った⁸⁾。

ミセル溶液は以下のように調製を行った。アニオン性，カチオン性，非イオン性の 3 種類のミセルを形成するものとして，硫酸ドデシルナトリウム (SDS，関東化学 G.R. 級)，セチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB，関東化学 G.R. 級)，さらにポリ(オキシエチレン)ドデシルエーテル (Brij 35，関東化学アミノ酸分光分析用) を界面活性剤としてそれぞれ用いた。これらの界面活性剤はとくに精製せずに用いたが，一部精製して行った実験結果と比較して，とくに差異は認められなかった。また BP 無添加の場合は何も信号が観測されなかったため，不純物が直接光化学反応に関与している可能性は否定できた。すべての実験において，BP の濃度は $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ に，アニリン類は $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ とし，SDS は $7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ，CTAB は $6 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ，Brij 35 は $4 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ とし，超音波洗浄器を用いて可溶化した。この濃度関係は，各ミセル種 1 mol に対し BP が約 2 mol，アニリン類が約 10 mol の割合の仕込み量に相当する。他の実験操作の詳細は前回の報告と同様である⁸⁾。

3 結果と考察

3.1 アニオン性ミセル (SDS)

3.1.1 DEA, DMA: 図 1-a, b に BP と DMA を SDS ミセル中に可溶化した溶液 (以後 BP/DMA/SDS と省略して表現する) をレーザー照射した時に得られた CIDEP スペクトルを示した。照射直後は線幅が広く，ラジカル種の正確な同定は困難であるが， $1.2 \mu\text{s}$ (図 1-a)， $1.8 \mu\text{s}$ (図 1-b) と時間が経過することにより，全体の超微細構造 (hf) が明瞭となった。この全発光型のスペクトルは BP アニオンラジカルと同定された¹²⁾。超微細結合定数 (hfc) を $a_0(4) = 0.288$ ， $a_m(4) = 0.107$ ， $a_p(2) = 0.353 \text{ mT}^{13)}$ とした場合のシミュレーションスペクトルを図 1-d に示した。実測スペクトルと良い一致を示している。このような線幅変化は，CIDEP 測定の本質的な現象で，スピンの緩和時間，

Fig. 1 Time-resolved ESR spectra of BP/DMA/SDS (a) (delay time $1.2 \mu\text{s}$), (b) (delay time $1.8 \mu\text{s}$), (c) BP/DEA/SDS (delay time $1.8 \mu\text{s}$). (d) Computer simulated spectra of BP^- (see text)

マイクロ波の出力などの影響を受ける¹⁴⁾。したがって，この実験条件下ではラジカル種の時間による変化を正確に把握することは難しい。全発光型の CIDEP は三重項機構 (TM) によるものであり，このミセル内において反応が BP の励起三重項状態のスピン分極の緩和より速く起こっていることを示している。BP/DEA/SDS ミセル溶液を用いた結果を図 1-c に示した。やはりスペクトルは全発光型のシャープな超微細構造を示し，BP アニオンラジカルと同定できた。これらの系においては，対ラジカルと考えられる DEA および DMA のカチオンラジカルは観測されなかった。この結果からアニオン性ミセルである SDS を用いた場合は BP の光励起後，項間交差によりスピン分極した励起三重項状態となり，すみやかにミセル中あるいはミセル表面でこれらアミン類と反応することが明らかとなった。さらにミセル中でこの反応は電荷移動状態から容易にイオン対へ分離し，さらにイオン対は解離へ進むと考えられる。この点は通常の極性溶媒では時間分解 ESR 法で観測することができず，ミセルを用いた系におけるアニオン性界面の果たす役割の重要な性質と考えられる。すなわち BP アニオンはマイナス電荷の界面でカチオン対イオンから効率良く分離され，引き続きプロトン移動，あるいは逆電子移動は起こり難いためであると考えられる¹¹⁾。SDS ミセル中におけるこの反応は次式で示される。

14) K. A. McLauchlan, "Advanced EPR", ed. A. J. Hoff, Elsevier, Amsterdam (1989) pp. 345~369.

12) P. H. Rieger, G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2811 (1962).

13) a) 下付き文字は，その核種の位置を，括弧内の数字は等価な核種の数を示している。

b) ここで得られた光還元による a_0 と a_m の値は電極還元値 (Ref. 12) と若干異なっていた。

この系に限らず, BP アニオンが観察された系においては, 生成が期待できる対イオンであるアミン類のカチオンラジカルは観測されなかった。均一溶液においてもスピン分極したアミン類のカチオンラジカルの報告例はまれであり, このことはこのカチオンラジカルのスピン格子緩和あるいは反応が非常に速いためであると考えられる。また, アニオンラジカルのスペクトルの左右対称性がよく, RPM の寄与が現れていないことは, このラジカルの hfc が小さいことのほかに, ラジカルイオン対生成初期における S-T₀ 混合が十分に起きていないこともその一因であると推論できる。S-T₀ 混合には 10^{-8} 秒程度の時間を要し¹⁴⁾, このことはミセル界面における各イオンの分離が速いことを示唆している。

3.1.2 NMA, NEA: 図 2 に NMA および NEA を還元剤として用いた場合の時間分解 ESR スペクトルを示した。信号強度は微弱ではあるが, やはり TM による全発光型で, DMA, DEA を用いた場合とは異なったスペクトルである。NMA の場合と NEA の場合のスペクトルは酷似しており, このことから SDS 中ではこの 2 種のアニリンは BP アニオン以外でかつ同一のラジカル種を生成していると考えられ, 最も可能なラジカルとして BP ケチルが考えられる。したがって BP ケチルラジカルの溶液中の hfc を参考にし¹⁵⁾, ヒドロキシル基プロトンの hfc , a_{OH} , を変化させながら得られた, 最も良く実測スペクトルを説明できるシミュレーションスペクトルを図 2-c に示した。このシミュレーションにおいて $a_0(4)=0.327$, $a_m(4)=0.125$, $a_p(2)=$

Fig. 2 Time-resolved ESR spectra (delay time $1.8 \mu\text{s}$) of (a) BP/NMA/SDS, (b) BP/NEA/SDS, (c) Computer simulated spectrum of $\cdot\text{BPH}$ (see text). The solid and broken arrows indicate the center of the respective spectra of $\cdot\text{BPH}$ and $\text{BP}^\cdot$

- 15) a) R. Wilson, *J. Chem. Soc. B*, 1970, 84.
b) R. S. Davidson, R. Wilson, *J. Chem. Soc. B*, 1970, 71.

0.369, $a_{\text{OH}}=0.265 \text{ mT}$ を用いた。したがって DMA, DEA よりも大きいイオン化電位および酸化電位をもつ NMA, NEA においては⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾, 結果的には水素引き抜き反応型のラジカルが主に観測されたことになる。

対ラジカルとしての NMA や NEA からのラジカル種は観測できなかったため, 水素引き抜きが N-H 結合から行われたかどうかはこの実験から確認できなかった。これらラジカル種はシクロヘキサンやアセトニトリル中では観測されているが⁹⁾, 信号強度はケチルラジカルに比べると微弱であり, このため今回のミセル系においては, はっきりとは観測されなかったと思われる。このスペクトル中には再現性良く BP アニオンラジカルの g 値 ($g=2.0036$) の位置に (図中矢印) ピークが現れ, また全体としてのスペクトルの複雑さも, 弱いアニオンラジカルからの信号との重ね合わせで良く説明できる。このことは, この測定時間領域内で中性ラジカルとともに若干のアニオンラジカルが共存していることを示している。

3.1.3 AN: 図 3-a に AN を用いた結果を示した。この実験

Fig. 3 Time-resolved ESR spectra (delay time $1.2 \mu\text{s}$) of (a) BP/AN/SDS, (b) BP/AN/CTAB, (c) BP/AN/Brij35, (d) Computer simulated spectrum of $\cdot\text{AN}$ (see text)

- 16) a) S. L. Murov, "Handbook of Photochemistry", Marcel Dekker, Inc. New York (1973) p.197.
b) 日本化学会編, "化学便覧 (基礎編)", 改定版, 丸善 (1984) p.579.
17) H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner, J. T. Herron, "Journal of Physical and Chemical Reference Data", Energetics of Gaseous Ions, 6, suppl.1, American Institute of Physics, Inc., New York (1977)

で観測された時間分解 ESR スペクトルは前に示した DMA, DEA, さらに NMA, NEA の場合と大きく異なっていたが, 通常の溶媒 (シクロヘキサン, アセトニトリル) 中 AN 存在下で観測されたスペクトルと良い一致を示しており⁸⁾, AN から水素が引き抜かれた N 中心ラジカルが主に観測されているものと結論付けられた。

AN のイオン化電位はこの 5 種類のアミン類では一番大きい。 $h\nu$ 定数を $a_0(2)=0.614$, $a_m(2)=0.194$, $a_p=0.788$, $a_{\text{NH}}=1.35$, $a_N=0.780$ mT として用い, 全発光 TM としてシミュレーションしたスペクトルを図 3-d に示す。スペクトルの中央部は一致していないが, この部分是对ラジカルとしての BP ケチルラジカルが重なっているためである。全体として低磁場側が強く, 高磁場側が弱いのは, 三重項前駆体ジェミニートペア RPM としての発光/吸収の重なり合いがあるためである。以上から SDS ミセルを用いた場合 DMA, DEA はイオンラジカルが, NMA, NEA, AN では中性のラジカル種が, 主に生成していると結論付けられた。中性ラジカル種を生じる系では E/A 型のゆがみがスペクトル上に認められ, 直接水素引き抜き反応が起こるか, あるいは電荷分離する前に速やかにプロトン移動が起こり, 中性ラジカル対として S-T₀ 混合したことを示している。

3.2 カチオン性ミセル (CTAB)

3.2.1 DMA, DEA: カチオン性ミセルとして CTAB を用い, アミン類として DMA と DEA を用いて得られた時間分解 ESR スペクトルを図 4-a, b に示した。この図から明らかなように, DMA, DEA ともによく類似したスペクトルを示した。またこのスペクトルは, DMA, DEA を SDS 中で用いた場合のスペ

Fig. 4 Time-resolved ESR spectra of (a) BP/DMA/CTAB (delay time 1.6 μ s), (b) BP/DEA/CTAB (delay time 1.8 μ s), (c) BP/NMA/CTAB (delay time 1.2 μ s), and (d) BP/NEA/CTAB (delay time 1.2 μ s)

クトルと線幅を除いて, 良い一致を示している。信号はすべて全発光で, 各超微細構造線の強度の対称性は若干くずれている。

他のラジカル種の重なり合いである可能性を完全には除くことはできないが, このスペクトルは主に BP のアニオンラジカルと同定できた。カチオン性ミセル中における BP アニオンラジカルの線幅が, SDS ミセル中で観測されたスペクトルより広い原因としては, CTAB のカチオン性極性基におけるアニオンラジカルの束縛が一つの大きな要因となっているためであると考えられる。

3.2.2 NEA, NMA: CTAB 中で得られた時間分解 ESR スペクトルは超微細構造の分離が悪く (図 4-c, d), 解析は難しいが, BP ケチルとした場合の各超微細構造ラインのピーク位置との対応ははなはだしく悪い。このスペクトルを BP のアニオンラジカルとして, DEA, DMA の CTAB 中のスペクトルと比較すると, ピーク位置は非常に良い一致を見せた。このことから NEA, NMA は SDS ミセル中とは異なり, 主として BP アニオンラジカルを生成しうることが明らかとなった。

CTAB ミセル中における NMA, NEA の存在環境には水分子がより多く浸透しており¹⁸⁾, 極性が大きく, その結果, 初期生成 CT 励起錯体における電荷移動の割合, さらに電荷分離の効率が高くなり, アニオンラジカルが観測されたと考えられる。この線幅の広いスペクトル中に他種ラジカル (とくにケチルラジカル) が重なって存在している可能性は考えられるが, この実験からはその存在は確認できなかった。

3.2.3 AN: 図 3-b に AN を用いた場合のスペクトルを示した。このスペクトルは AN を SDS ミセル中に可溶化した場合と良く一致し, 全体に幅広く分布している全発光型の超微細構造線はやはり水素を引き抜かれたアニリンによるものと同定できた。AN は CTAB 中でもやはり N-H 結合から水素原子引き抜きが主であると結論づけられた。

このスペクトルの中央部は AN ラジカルのスペクトルとの重なり合いで解析が困難だが, やはりケチルラジカルが生じていると考えられる。

3.3 非イオン性ミセル (Brij 35)

3.3.1 DMA, DEA: BP と DMA あるいは DEA を Brij 35 ミセル中で測定した結果を図 5-a, b にそれぞれ示した。結論としては SDS, CTAB 中と同様に BP のアニオンラジカルが主に生成している。やはりアニリン類のカチオンラジカルは明確には観測できなかった。

18) J. H. Fendler, E. J. Fendler, "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press, New York (1975).

Fig. 5 Time-resolved ESR spectra of (a) BP/DMA/Brij 35 (delay time 1.2 μ s) and (b) BP/DEA/Brij 35 (delay time 1.6 μ s)

Fig. 6 Time-resolved ESR spectra (delay time 1.6 μ s) of (a) BP/NMA/Brij 35, (b) BP/NEA/Brij 35, (c) Computer simulated spectrum of $\bullet$ BPH (see text). The solid and broken arrows indicate the centers of respective spectra of $\bullet$ BPH and $\text{BP}^\bullet$

DMA を用いたほうが超微細構造の分離は CTAB 中と同様に DEA と比べてあまりよくなかった。この極性基は SDS, CTAB とは異なり、電気的に中性で、生じたラジカルイオンが極性基とのクーロン力で大きく反発されたり束縛されたりすることはない。アニオンラジカルのスペクトルの線幅が SDS ミセル中における結果と比較して広い原因は、以上の理由でアニオンラジカルがバルク水相へ移動せず、粘性の高いミセル内あるいは表面層近くに存在しているためと考えられる。もちろん対イオンである DMA, DEA カチオンとのラジカル対としての交換相互作用¹⁰⁾なども考えられるが、全発光 TM であるこのスペクトルからはその点は議論できない。

3.3.2 NEA, NMA : 図 6-a, b に NEA, NMA を Brij 35

中に添加した結果をそれぞれ示した。やはり超微細構造の分離は良くなかったが、ケチルラジカルとしてのシミュレーション ($a_0(4)=0.327$, $a_m(4)=0.125$, $a_p(2)=0.369$, $a_{OH}=0.225$ mT) を使用) とピーク位置がよい一致を示したため、この場合はケチルラジカルが主に生成しているものと結論付けられた。対ラジカルである NEA, NMA の中性ラジカルは観測にかからなかったため、その水素引き抜き部位はこの実験においては決定できなかった。シミュレーションで用いた a_{OH} の値が SDS 中における (図 2-c) 値と大きく異なっている。この点はケチルラジカルの存在環境が SDS と Brij 35 で異なっていることを示すものである。このスペクトルにおいても SDS 中と同様にアニオンラジカルの g 中心に信号が存在し (図中矢印)、十分な解析はできないが全体のスペクトルのゆがみなどもアニオンラジカルのわずかな混在によるものと考えられる。

3.3.3 AN : 図 3-c に示したとおり SDS, CTAB と同様、全発光型のアニリンラジカルが主に観測され、中央部にはケチルラジカルが重なっていると考えられる。AN に関してはミセルの種類による影響は非常に小さく、常に N-H 結合からの水素原子引き抜き反応が主たる反応経路であると結論付けられた。

4 結 び

表 1 に以上の CIDEP の結果をまとめた。この表から明らかにようにイオン化電位および酸化電位の低い DMA, DEA においてはいずれのミセルにおいても BP アニオンラジカルの生成が確認できた。とくにアニオン性の SDS ミセルにおいては、このアニオンは極性基により水層に放出されたものと結論付けられた。他のミセル中では、BP アニオンラジカルは水層に移動することなく、ミセル内あるいはその表面に存在していると考えられる。このことはスペクトルの線幅に現れている。NMA, NEA の場合は、SDS ミセル中において水素引き抜き反応がより速く起きており、初期生成 CT 錯体における電荷移動の割合が大きいいため、直接水素引き抜き反応が主となったと考えられる。中性ミセルである Brij 35 ミセル中では、やはり水素引き抜き反応が主に起きている。CTAB ミセル中においては、その存在環境の高い極性のために電荷移動の割合が高くなり、BP アニオンラジカルが観測されたと考えられる。AN においては、すべてのミセル系においてアニリンの N 中心ラジカルが観測された。このことは AN のイオン化電位、酸化電位が高く、電荷移動が起こりにくいこと

Table 1 List of CIDEP results, and ionization potential ($I.P.$)/oxidation potential ($O.P.$) of aromatic amines. Parentheses indicate superposed and weak signals

Amines	SDS	CTAB	Brij 35	$I.P./\text{ev}^{a)}$	$O.P./\text{ev}^{b)}$
DMA	$\text{BP}^\bullet$	$\text{BP}^\bullet$ broad	$\text{BP}^\bullet$ broad	7.10~7.51	0.71
DEA	$\text{BP}^\bullet$	$\text{BP}^\bullet$ broad	$\text{BP}^\bullet$ broad	6.99~7.51	0.76
NMA	$\bullet$ BPH ($\text{BP}^\bullet$)	$\text{BP}^\bullet$	$\bullet$ BPH ($\text{BP}^\bullet$)	7.30~7.73	—
NEA	$\bullet$ BPH ($\text{BP}^\bullet$)	$\bullet$ BP $^\bullet$	$\bullet$ BPH ($\text{BP}^\bullet$)	7.5, 7.56	1.034
AN	$\bullet$ AN ($\bullet$ BPH)	$\bullet$ AN ($\bullet$ BPH)	$\bullet$ AN ($\bullet$ BPH)	7.61~8.08	1.28

a) Ref. 16) and 17). b) Ref. 5).

に起因している。

アニオンラジカルの CIDEP スペクトルにおいて、三重項前駆体 RPM による E/A 型の寄与は実験誤差内で積極的に確認できなかった。このことはアニオンラジカルの $h\nu$ が小さいことのほかに、アニオン生成時にミセル界面で効率良く電荷分離が行わ

れ、S-T₀ 混合が起こるには十分な時間 ($\sim 10^{-8}$ 秒) がないためと考えられる。中性ケチルラジカルにおいても、そのスピン分極が実験誤差以上に異常で、十分に説明できないスペクトルもあり、ミセル中におけるラジカル間の相互作用の特殊性を反映しているものと考えられる。

CIDEP Study of the Photoreduction of Benzophenone with Aromatic Amines—in Micellar Solutions

Tsuyoshi HIRATA**, Koichi MIYAGAWA**, Yasumasa I'HAYA**
and Hisao MURAI*

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University ;
Toyonaka-shi 560 Japan*

*** Department of Applied Physics and Chemistry, The University of
Electro-Communications ; Chofu-shi 182 Japan*

The reactions between photoexcited benzophenone and several aromatic amines were studied by a time-resolved ESR technique in different kind of micellar solutions (SDS, CTAB and Brij 35) at room temperature. The systems of benzophenone(BP)/*N,N*-dimethylaniline and BP/*N,N*-diethylaniline showed the formation of an emissively spin-polarized benzophenone anion radical in all micellar solutions. The systems including *N*-methyl- and *N*-ethylanilines showed mainly the benzophenone ketyl radical with emissive spin-polarization in SDS and CTAB micellar solutions, and the benzophenone anion radical in Brij 35. The systems including aniline yielded an emissively spin-polarized aniline *N*-centered radical in all the micelles. All the emissive spin-polarization observed is explained by the triplet mechanism of CIDEP. These experimental results lead to the conclusion that such micellar environments and/or interfaces promote a function of charge separation and prohibit a back charge transfer of a transient charge transfer complex or a radical-ion pair formed immediately after photolysis, when amines have low ionization potentials.