

〔Chem. Pharm. Bull., 32, 3830 (1984)〕

### Aqueous and Nonaqueous Polarographic Studies of Substituted 2,6-Dimethylbenzointrile N-oxides

TANEKAZU KUBOTA, SADA AKI HIRAMATSU, KENJI KANO,  
BUNJI UNO, HIROSHI MIYAZAKI\*

#### 2,6-Dimethylbenzointrile N-oxide の類の水系および非水系ポーラロ グラフ的研究

窪田種一, 平松完昭, 加納健司, 宇野文二, 宮崎 寛\*

芳香族 N-oxide 類の N=O 結合は通常 2 重結合性を示す。我々は新しく 3 重結合性を示す N-oxide 類である 4-置換 2,6-dimethylbenzointrile N-oxides (安定な nitrile-N-oxides) の水系および非水系ポーラログラフの特性を研究した。これらの結果を我々が先に報告した, 典型的な 2 重結合性を示す N-oxide である置換 pyridine N-oxide 類および benzylidenemethylamine N-oxide (nitrones) 類の結果と比較検討した。他方還元電位の置換基依存性を検討するために PPP 法および CNDO/2 法による半経験的分子軌道法を用いて理論的に考察した。Nitrile N-oxide 系化合物の水系および非水系での第 1 還元波は, 特殊な置換基を除いて,  $-C\equiv N\equiv O$  基の脱酸素に起因しており, また pyridine N-oxide 類および nitrone 類のそれらに比べて置換基効果が小さく, 特に水溶液中では正に shift していることがわかった。これらの実験事実は 3 重結合性をもった N=O 結合を考慮に入れて合理的に解釈することができた。

\* 塩野義製薬株式会社研究所

〔Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 2383 (1984)〕

### Electrochemical Properties of Adriamycin Adsorbed on a Mercury Electrode Surface

KENJI KANO, TOMONORI KONSE, NAOMI NISHIMURA,  
TANEKAZU KUBOTA

#### 水銀電極表面に吸着したアドリアマイシンの電気化学的挙動

加納健司, 紺世智徳, 西村直美, 窪田種一

アドリアマイシンの電気化学的挙動を, 静止つり下げ水銀滴電極を用いて, 直流および交流サイクリックボルタメトリーによって検討した。また, モデル化合物として, キニザリンを用いた。アドリアマイシンやキニザリンは, 水銀電極に, 拡散律速で, 非常に強く吸着し, そして, それらの芳香環は電極表面に平行な状態であることが示された。一方, これらの化合物は, 2 つの還元波を与えた。第 1 の波は, 吸着したアドリアマイシンまたはキニザリンのキノン骨格の酸化還元由来し, さらにこれは, 2 段階 1 電子表面酸化還元機構でよく説明できることがわかった。直流および交流ボルタモグラムを, この反応機構の理論式に基づいて詳細に解析し, キノン骨格の表面酸化還元反応の標準酸化還元電位, セミキノン形成定数, および電子移動速度定数を決定した。また, アドリアマイシンの還元型は, 化学的に不安定で, pH 4.54 では, 数分で, 安定でかつ電気化学的に活性な型に変化することがわかった。この安定な化学種は, 7-デオキシアグリコンであると考えられる。キノン骨格の酸化還元波より負電位側で観測される第 2 波は, 電気化学的に非可逆で, 反応電流または接触電流であると思われる。