

二光子励起で放出制御可能な一酸化窒素放出剤

菱川和宏, 中川秀彦, 宮田直樹*

Nitric Oxide Donors Activated by Two-Photon Excitation

Kazuhiro HISHIKAWA, Hidehiko NAKAGAWA, and Naoki MIYATA*

Graduate School of Pharmaceutical Science, Nagoya City University, 3-1 Tanabe-dori,
Mizuho-ku, Nagoya 467-8603, Japan

(Received August 5, 2010)

Nitric oxide (NO) is a key molecule in blood pressure regulation, neuromodulation, and biodefense. Since it is an unstable gas under ambient conditions, various NO donors have been developed and employed for biological studies as an alternative to direct NO application. However, many of them release NO *via* spontaneous decomposition, so that it is difficult to control the NO release. Therefore, NO donors from which NO release can be temporally and spatially well-controlled by means of photoexcitation offer considerable advantages. Various NO donors from which NO release is activated by photoirradiation have been reported. However, the maximum absorption of these NO donors is generally limited to the UV or short-wavelength visible light range, which does not adequately penetrate living tissues. To overcome this limitation, NO donors working *via* two-photon excitation (TPE) were developed by Ford and Prasad, based on NO release from Fe-nitrosyl complex. We have also developed TPE-type NO donors based on our photo-controllable 2,6-dimethylnitrobenzene derivatives, and investigated their NO-releasing properties. Here, we present an overview of photocontrollable NO donors and discuss their properties in relation to biological applications.

Key words—nitric oxide donor; caged compound; two-photon excitation; photoinduced release; two-photon uncaging cross section

1. はじめに

窒素原子と酸素原子の二原子からなる一酸化窒素 (NO) は常温常圧で無色無臭の気体であり, その構造中に不対電子を有するフリーラジカルである。元々は大気汚染物質の1つとして捉えられていたNOだが, 血管内皮由来弛緩因子 (EDRF) として血管弛緩作用を示すことが発見されて以降, 免疫応答や神経伝達などに係わる重要な因子であることが示されている。¹⁻⁷⁾

しかし, NOはその反応性の高さから直接生物試験に用いることは容易ではなく, 生理的条件下でNOを放出するNO放出剤 (NOドナー) が用いられてきた。⁸⁾ところが, これまでに報告されているNOドナーは自発分解でNO放出を起こすものがほとんどであり, 放出させる時間・場所が制御できる

NOドナーが必要とされてきた。

そのような中で, 時空間的に放出制御ができるNOドナーとして, 光照射によりNO放出を起こす化合物がいくつか報告されている。光照射でNO放出をコントロールできる化合物は研究用試薬としてだけではなく, 光線力学療法の治療薬としての応用も期待できる。

以下に光作動型NOドナーについて例を示して説明する。

2. 光照射により放出制御が可能なNOドナー

2-1. CNO類⁹⁾ DEA/NO (diethylamine/NO) は自発分解でNO放出を起こすことが知られているNONOateの1つである (Fig. 1)。KeefeらはDEA/NOの様々な誘導体を合成し, 1位の酸素をアルキル化した化合物は自発分解せずNO放出を起こさないことを報告した。^{10,11)}これに基づきTsienらはDEA/NOの1位の酸素に光分解性保護基である2-nitrobenzyl基を導入したCNO類を開発した。

汎用される代表的なCNO類であるCNO-4では365 nmにおけるモル吸光係数は $\epsilon_{365\text{ nm}} = 3700\text{ M}^{-1}$

名古屋市立大学大学院薬学研究科 (〒467-8603 名古屋市瑞穂区田辺通3-1)

*e-mail: miyata-n@phar.nagoya-cu.ac.jp

本総説は, 日本薬学会第130年会シンポジウムGS04で発表したものを中心に記述したものである。

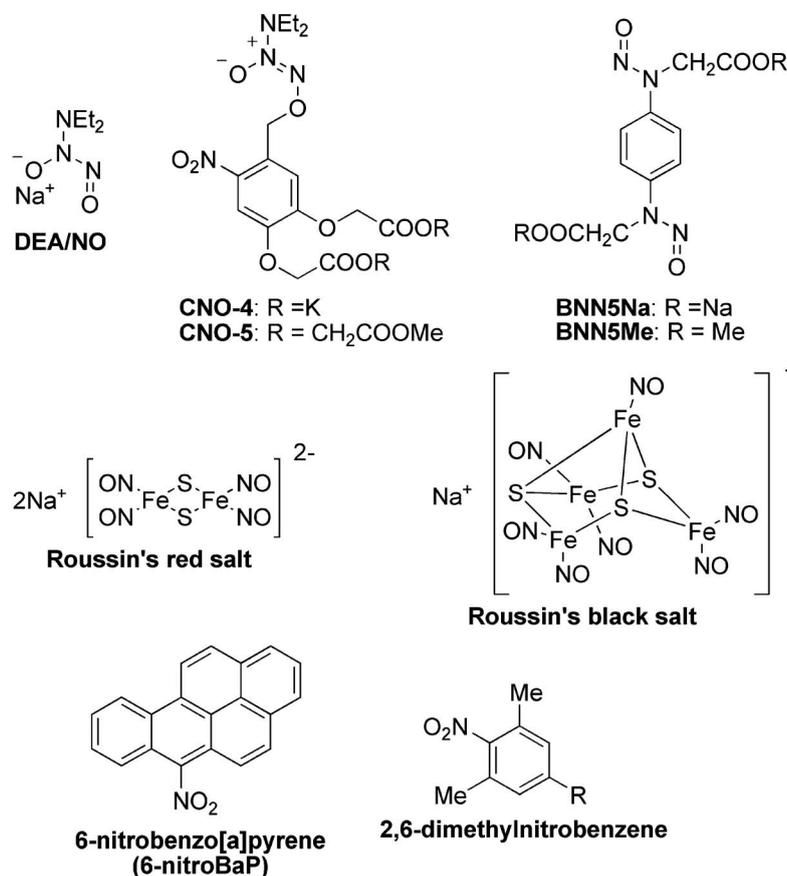


Fig. 1. Structures of NO Donors Working with One-photon Excitation

cm⁻¹でありNO放出の量子収率は $\Phi=0.01$ である。また、CNO-4には細胞膜透過性が低いという問題点があり、それを改善するためにプロドラッグ化を行ったCNO-5が開発されている。

CNO類の光作動型NOドナーは総じて水溶性が低く、またNO放出の量子収率が低いという欠点がある。

2-2. BNN類^{12,13)} BNN (Bis-*N*-nitroso) 類化合物はFujimoriらにより開発された光作動型NOドナーである (Fig. 1)。¹²⁾ その構造は*N,N'*-dinitroso-*p*-phenylenediamine骨格を有し、1つの分子から2つのNO分子が生成するという特徴がある。

汎用される代表的なBNN類であるBNN5Naは300 nmにおけるモル吸光係数は $\epsilon_{300\text{ nm}}=13500\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ でありNO放出の量子収率は $\Phi=1.87$ である (一分子のBNN5Naから二分子のNOが放出されるため量子収率は1より大きくなる)。また、BNN5Naは細胞膜透過性が低いという問題点があり、それを改善したBNN5Mが開発されている。¹³⁾

2-3. 金属-ニトロシル錯体 金属-ニトロシル

錯体も光作動型NOドナーとなることが知られている。例えば鉄-硫黄-ニトロシルであるRoussin's black salt (RBS)やRoussin's red salt (RRS) (Fig. 1)はpH 7の水中で365 nmの光照射を行うことによりそれぞれ0.0065及び0.069の量子収率で分解しNO放出を起こすことが示されている。¹⁴⁾ RBS及びRRSの問題点としては、RBSの高い細胞毒性が挙げられる。また、RRSが長期間の保存によって徐々にRBSに変化していくため、RRSの使用にも注意を要する。

また、クロム-ニトロシル錯体¹⁵⁾やマンガン-ニトロシル錯体、¹⁶⁾ ルテニウム-ニトロシル錯体¹⁷⁾等も光作動型NOドナーとして報告されているが、遷



菱川和宏

1984年愛知県一宮市生まれ。2007年名古屋市立大学薬学部卒業。2009年同大学院薬学研究科博士前期課程修了。現在、同大学院薬学研究科博士後期課程在学中。2006年より宮田直樹教授の主宰する薬化学分野にて二光子励起作動型一酸化窒素供与剤の創製研究を行っている。

移金属イオン由来と考えられる毒性がみられる化合物もある。

2-4. 6-nitrobenzo[*a*]pyrene (6-nitroBaP)¹⁸⁾及び2,6-dimethylnitrobenzene¹⁹⁾ 6-nitrobenzo[*a*]pyrene (6-nitroBaP)はわれわれのグループが2001年に報告した光作動型NOドナーである (Fig. 1).¹⁸⁾これは、ニトロ基のペリ位に存在する水素原子の立体障害によりニトロ基が芳香環平面から大きく傾いているためにニトロ基の光異性化反応が起こり易くなっており、異性化によって生じた亜硝酸エステルがホモリシス開裂を起こすことでNO放出が起こると考えられる。

それを基にわれわれは2005年に2,6-dimethylnitrobenzene誘導体が光照射でNO放出を起こすことを報告した.¹⁹⁾これは、ニトロ基のオルト位に存在するメチル基の立体障害によりニトロ基が芳香環平面から大きく傾いているためにニトロ基の光異性化反応が起こり易くなるためと考えられる。

2,6-dimethylnitrobenzene誘導体の問題点としては、2,6-dimethylnitrobenzene誘導体の極大吸収波長が、細胞障害性が高く組織透過性が低いUV-A領域に存在するという点である。医薬品への応用を考えた場合、細胞障害性が低く組織透過性が高い長波長の光で放出制御可能なNOドナーの開発が求められる。

3. 二光子励起

長波長の光で化合物を励起する方法の1つに二光子励起がある。二光子励起とは、一光子励起の場合のおよそ倍の波長の光子2つをほぼ同時に吸収する

ことにより化合物が励起状態へと遷移する現象のことである。二光子励起は1931年にGöppert-Mayerにより予見された現象であるが,^{20,21)}1961年にKaiserとGarrettらにより初めて実験的に観測された。²²⁾その後、1970年代に波長可変色素レーザーが実用化されベンゼンなどの有機化合物での二光子励起が観測可能となった。^{23,24)}近年では二光子励起による蛍光色素からの蛍光発光を利用した二光子蛍光顕微鏡が開発され、実用化されるに至っている。^{25,26)}

一光子励起と二光子励起によるNO放出について概略図をFig. 2に示した。一光子励起では分子は光子1つを吸収して励起状態へと遷移する。励起状態へと遷移した分子はそのエネルギーによりNOを放出しながら分解する。それに対して二光子励起では一光子励起のおよそ半分のエネルギー、つまり倍の波長の光子2つをほぼ同時に吸収して励起状態へと遷移する。二光子励起を用いれば、例えば一光子励起において400 nm付近に極大吸収波長を持つ化合物は倍の800 nm付近の光照射によってNO放出を起こすことが可能となり、近赤外光でNO放出をコントロールすることが可能となる。

効率よく二光子励起を起こすことが知られている構造として電子供与性基 (donor) と電子求引性基 (acceptor) が donor- π -acceptor- π -donor 若しくは acceptor- π -donor- π -acceptor の形で結合した構造が知られている。²⁷⁾また、fluoresceinなどの蛍光色素も二光子励起を起こすことが知られている。²⁸⁾

以下に二光子励起で作動するNOドナーの例を

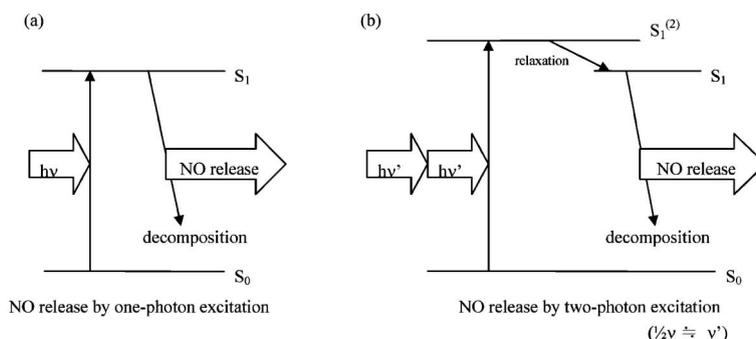


Fig. 2. Schematic View of NO Release in Response to OPE and TPE

In one-photon excitation (OPE), an NO releasing molecule in ground state (S_0) absorbs one photon and it transits to high energy level. If the molecule transits to higher energy levels than the lowest excited energy level, it relaxes to the lowest excited level (S_1) immediately. Then, the molecule decomposes with releasing NO. By contrast, an NO releasing molecule absorbs two photons in two-photon excitation (TPE). The molecule transits to a two-photon excitation-allowed level ($S_1^{(2)}$) and it relaxes to the lowest excited level (S_1) immediately. Then, the molecule decomposes with releasing NO.

挙げて説明する。

4. 二光子励起で作動する NO ドナー

4-1. PPIX-RSE²⁹⁾ PPIX-RSE は Ford らによって開発された二光子励起作動型の NO ドナーである (Fig. 3).²⁹⁾ 本化合物は二光子励起を起こすことが知られている Protoporphyrin IX (PPIX)³⁰⁾ を光吸収アンテナ部位とし NO 放出部位である Roussin's red salt ester (RSE)¹⁴⁾ とつなげた構造であり, PPIX の励起エネルギーが RSE 部分に移動することで NO 放出が起こるよう設計されている。

PPIX-RSE の二光子励起による分解性能を評価するための値としては二光子吸収断面積 δ_a (二光

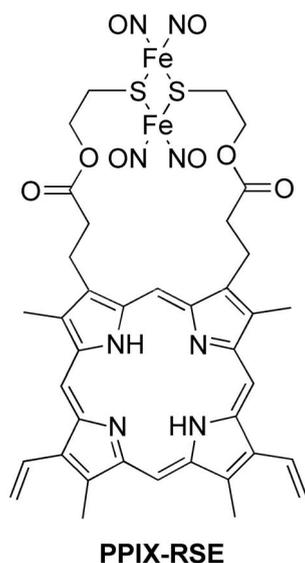


Fig. 3. Structure of PPIX-RSE²⁹⁾

子吸収の効率を示す値) と分解量子収率 ϕ の両方を求めるか, 二光子分解断面積 δ_a (二光子吸収断面積と分解量子収率の積)³¹⁾ を求めるかの 2 つがあるが, ともに求められておらず, Cramb らにより求められた PPIX の二光子吸収断面積 $\delta_{a, 790 \text{ nm}} = 2 \text{ GM}$ ($\text{GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$) という値が分かっているのみである。³⁰⁾

PPIX-RSE は水溶性があまりよくなく, 吸収スペクトルの測定や系中で発生した NO の測定は THF 溶液で行っている。

4-2. Fluor-RSE³²⁾ Fluor-RSE は PPIX-RSE の欠点である溶解性の低さを改善し, また PPIX よりも大きな二光子吸収断面積を持った fluorescein²⁸⁾ を光吸収アンテナ部位に用いた分子として Ford らにより開発された (Fig. 4).³²⁾ Fluor-RSE も PPIX-RSE と同様に, 光吸収アンテナ部位の励起エネルギーが RSE 部分に移動することで NO 放出が起こるよう設計されている。

Fluor-RSE の 800 nm における二光子吸収断面積は $\delta_{a, 800 \text{ nm}} = 63 \pm 7 \text{ GM}$ と求められた。これは, fluorescein のカルボキシル基をエチルエステル化した化合物 Fluor-Et の二光子吸収断面積 $\delta_{a, 800 \text{ nm}} = 32 \pm 3 \text{ GM}$ のおよそ 2 倍であり, Fluor-RSE の構造中に fluorescein が 2 つ付いていることに一致する値となっている。

また, Ford らは Fluor-RSE の NO 放出量子収率も求めている。³³⁾ 一光子励起と二光子励起の量子収率は等しいと考えられており, 一光子励起による実

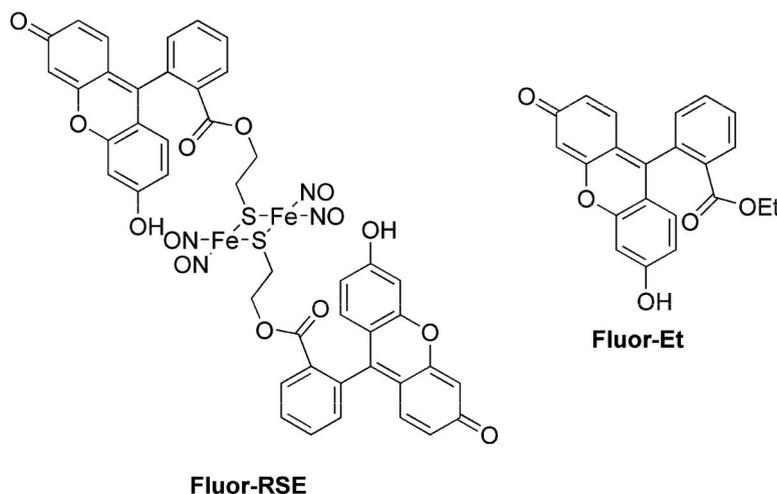


Fig. 4. Structures of Fluor-RSE and Fluor-Et³²⁾

験から Fluor-RSE の NO 放出量子収率は $\phi_{\text{NO}} = 0.0036 \pm 0.005$ と求められた。

Fluor-RSE は PPIX-RSE に比べて水溶性が若干改善されており，二光子吸収断面積や NO 放出量子収率の測定においては $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ の 50/50 溶液を用いている。

4-3. AFX-RSE³⁴⁾ AFX-RSE は Fluor-RSE よりもさらに効率の高い二光子励起作動型 NO ドナーの創製を目指して Ford らにより開発された化合物であり，donor- π -acceptor- π -donor 型色素の AF chromophore³⁵⁾ を NO 放出部位である RSE に導入した化合物である (Fig. 5).³⁴⁾ AF chromophore の励起エネルギーが RSE 部分に移動して NO 放出が起こるように設計されている。

AFX-RSE の二光子吸収断面積は $\delta_{a, 800 \text{ nm}} = 246 \pm 8 \text{ GM}$ と求められた。AF chromophore にトシル基を導入した AF-tosyl (AF343b) の二光子吸収断面積は $\delta_{a, 800 \text{ nm}} \sim 140 \text{ GM}$ であり，AFX-RSE の二光子吸収断面積は AF343b のおよそ 2 倍である。これは AF chromophore 部分が 2 つ結合していることに合致する結果であった。また，NO 放出の量子収率 $\phi_{\text{NO}} = 0.0049 \pm 0.0009$ と求められた。

AFX-RSE は Fluor-RSE に比べ二光子吸収断面積はおよそ 4 倍となり，また NO 放出量子収率も上

昇した。しかし，水溶性は低下し，化合物の評価はすべて THF 中で行われた結果である。

4-4. TP-M³⁶⁾ TP-M は Prasad らによって報告された二光子励起作動型 NO ドナーである (Fig. 6).³⁶⁾ その構造は oligo-phenylene vinylene (OPV)^{37,38)} を光吸収アンテナ部位として RSE に導入することで OPV の励起エネルギーが RSE 部分に移動して NO 放出が起こるように設計されている。また，OPV 部分に tetra (oligo (ethylene glycol)) を導入することで水溶性の向上も図っており，その結果 TP-M は最高 5 mg/ml の濃度で水に溶けることが分かっている。

TP-M の二光子吸収断面積 δ_a は 682 GM であり，これは OPV 構造を Roussin's red salt 部分に結合させる前の構造 TP-I の二光子吸収断面積 $\delta_a = 370 \text{ GM}$ のほぼ 2 倍であり，OPV 構造が 2 つ結合していることに一致する結果を示している。また，TP-M の二光子吸収断面積は AFX-RSE の二光子吸収断面積に比べ 2.8 倍程度大きい。ただし，NO 放出の量子収率は求められていないため，AFX-RSE との性能の違いは単純に比較することはできない。

また，TP-M は二光子励起作動型 NO ドナーにおいて，二光子励起により放出された NO の殺細胞効果が検討された初めての化合物でもある。その結

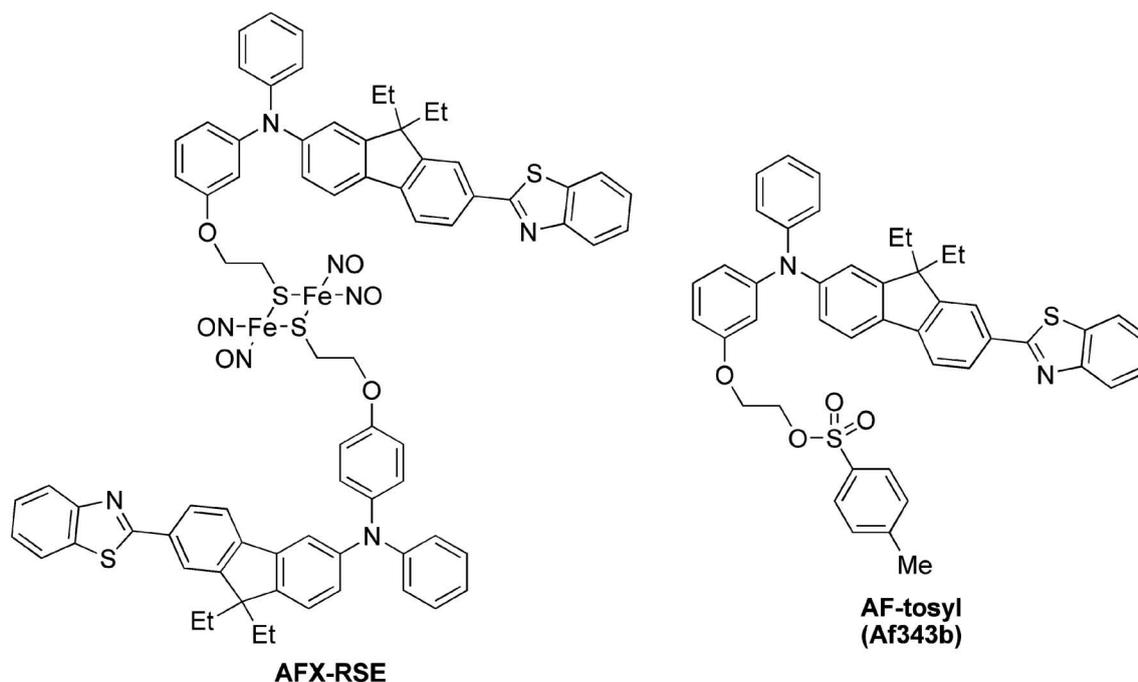
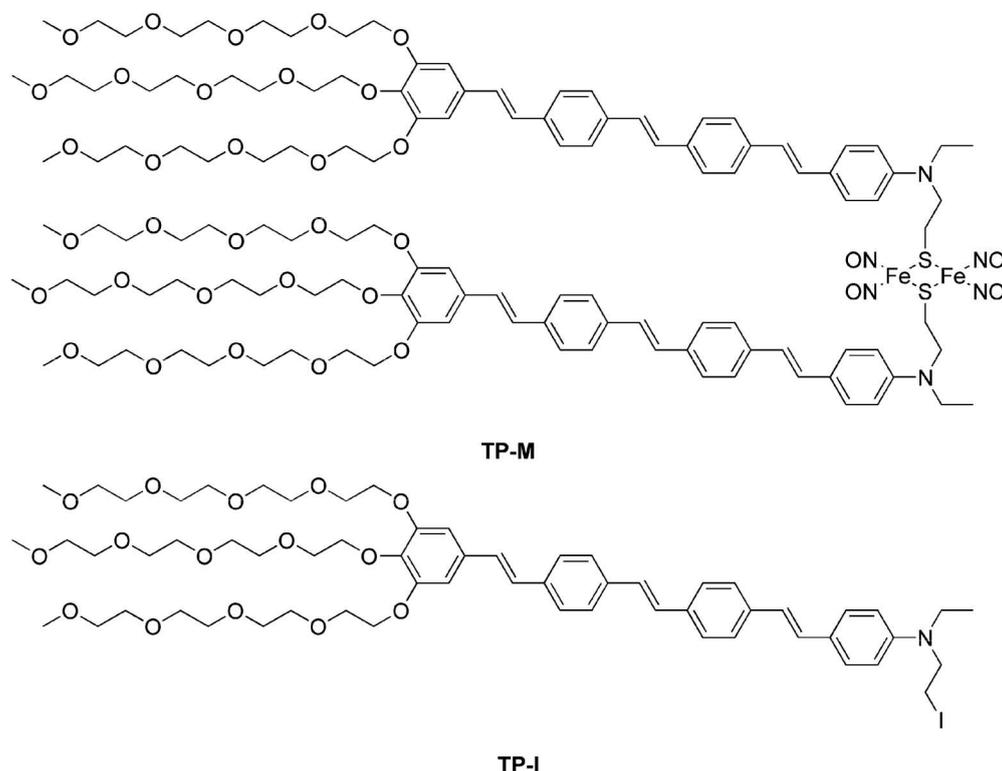
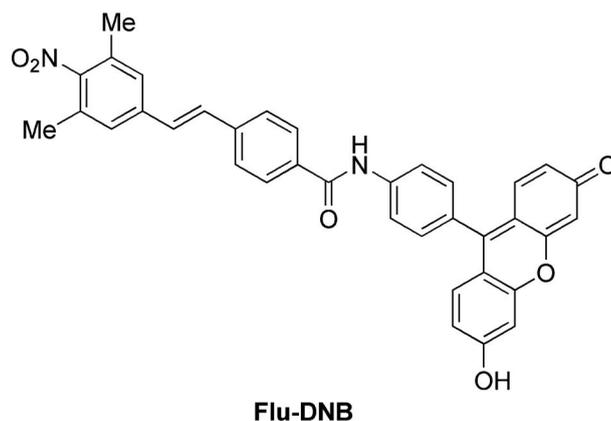


Fig. 5. Structures of AFX-RSE and AF-tosyl³⁴⁾

Fig. 6. Structures of TP-M and TP-I³⁶⁾

果、化合物投与後に光照射を行わなかった細胞に対してレーザー光照射を行った細胞では細胞死が誘導されるという結果が示された。しかし、レーザー光非照射の細胞においても細胞死が誘導されており、化合物自体の毒性が高いと考えられるため、細胞系への応用には適さないと思われる。

4-5. Flu-DNB³⁹⁾ Flu-DNB はわれわれが開発した二光子励起作動型 NO ドナーであり、光吸収アンテナ部位として fluorescein²⁸⁾ を、NO 放出部位としてわれわれが開発した 2,6-dimethylnitrobenzene 構造¹⁹⁾を導入した化合物である (Fig. 7).³⁹⁾ 光吸収アンテナ部位と NO 放出部位の間をスチリル基及び弱い二重結合性を持ったアミド結合を介してつなぐことで fluorescein の励起エネルギーが 2,6-dimethylnitrobenzene 構造に移動し NO 放出を起こすことを期待した設計であったが、一光子励起実験において fluorescein の励起波長域である 450–480 nm の光照射を行っても NO 放出が起こらなかった。しかし、330–380 nm の光照射を行ったところ NO 放出が観察された。このことから、本化合物では恐らくスチルベン部分が二光子吸収を起こして NO 放出が起こっていると考えられる。

Fig. 7. Structure of Flu-DNB³⁹⁾

Flu-DNB の二光子吸収による NO 放出の性能は二光子分解断面積 $\delta_{\text{p}}^{32)}$ により評価し、その結果、二光子分解断面積は 720 nm で 0.12 GM という結果であった。

4-6. TB2-DNB 及びその関連化合物⁴⁰⁾ TB1-DNB, TB2-DNB, DB1-DNB, DB2-DNB はわれわれが開発した二光子励起作動型 NO ドナーである (Fig. 8).⁴⁰⁾ これらの化合物は Kamada らにより開発された二光子励起作動型の蛍光色素である MPPBT をモデルに設計した化合物である。⁴¹⁾

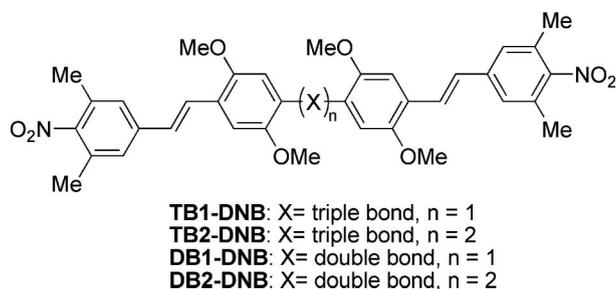


Fig. 8. Structures of TB1-DNB, TB2-DNB, DB1-DNB, and DB2-DNB⁴⁰⁾

MPPBT の構造は acceptor である *N*-メチルピリジニウムと donor であるジメトキシベンゼンが多重結合を介して接続され、効率よく二光子励起されることが知られている acceptor- π -donor- π -acceptor の形で結合している。TB2-DNB 類化合物では MPPBT の *N*-メチルピリジン部分を電子求引性基かつ NO 放出部位である 2,6-dimethylnitrobenzene で置き換え、また中心の多重結合部分の種類と数を変化させた。

4 つの化合物の二光子分解断面積を測定した結果、一番大きな二光子吸収断面を持つ化合物は TB2-DNB であり、その時の二光子吸収断面積 δ_u は 0.051 であった。これは Flu-DNB とは照射している波長が異なるので一概には比較できないものの、Flu-DNB の二光子吸収断面積と比べると小さい。理由として、多重結合部分の回転によりエネルギーが消費され NO 放出に効率よく使用されていない可能性や、2,6-dimethylnitrobenzene 構造の電子求引性が低く、acceptor- π -donor- π -acceptor の構造において分極率が低い可能性が考えられる。

5. 今後の課題

これまでで紹介したように、二光子励起で作動する NO ドナーはそれぞれに欠点を持っており、その研究はいまだ発展途上である。例えば、確立された評価系が存在しないため、その性能を比較するための値も統一されておらず、各化合物の二光子励起による NO 放出効率を直接比較することは難しい。また、化合物を二光子励起させるために必要なパルスレーザーも容易に手に入るものではなく、また生体内部にパルスレーザー光を誘導するための装置の開発もあまり行われてはいない。

しかし、二光子励起で作動する NO ドナーの開発は、医薬品としての応用も考えられる非常に魅力

的な分野である。今後、さらに効率よく二光子励起で NO を放出する化合物の創製を目指してさらなる研究を行っていききたい。

REFERENCES

- 1) Ignarro L. J., Buga G. M., Wood K. S., Byrns R. E., Chaudhuri G., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **84**, 9265–9269 (1987).
- 2) Palmer R. M., Ferige A. G., Moncada S., *Nature*, **327**, 524–526 (1987).
- 3) Schuman E. M., Madison D. V., *Science*, **254**, 1503–1506 (1991).
- 4) Stamler J. S., Singel D. J., Loscalzo J., *Science*, **258**, 1898–1902 (1992).
- 5) Schuman E. M., Madison D. V., *Science*, **263**, 532–536 (1993).
- 6) Cifone M. G., Cironi L., Meccia M. A., Roncaioli P., Festuccia C., De Nuntiis G., D'Alo S., Santoni A., *Adv. Neuroimmunol.*, **5**, 443–461 (1995).
- 7) Xie B. K., Huang S., Dong Z., Juang S.-H., Gutman M., Xie Q., Nathan C., Fidler I. J., *J. Exp. Med.*, **181**, 1333–1343 (1995).
- 8) Wang P. G., Xian M., Tang X., Wu X., Wen Z., Cai T., Janczuk A. J., *Chem. Rev.*, **102**, 1091–1134 (2002).
- 9) Makings L. R., Tsien R. Y., *J. Biol. Chem.*, **269**, 6282–6285 (1994).
- 10) Maragosa C. M., Morley D., Wink D. A., Dunams T. M., Saavedra J. E., Hoffman A., Bove A. A., Issac L., Hrabie J. A., Keefer L. K., *J. Med. Chem.*, **34**, 3242–3247 (1991).
- 11) Hrabie J. A., Klose J. R., Wink D. A., Keefer L. K., *J. Org. Chem.*, **58**, 1472–1476 (1993).
- 12) Namiki S., Arai T., Fujimori K., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3840–3841 (1997).
- 13) Namiki S., Kaneda F., Ikegami M., Arai T., Fujimori K., Asada S., Hama H., Kasuya Y., Goto K., *Bioorg. Med. Chem.*, **7**, 1695–1702 (1999).
- 14) Bourassa J., DeGraff W., Kudo S., Wink D. A., Mitchell J. B., Ford P. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2853–2860 (1997).
- 15) Neuman D., Ostrowski A. D., Absalonson R. O., Strouse G. F., Ford P. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 4146–4147 (2007).
- 16) Eroy-Reveles A. A., Leung Y., Beavers C. M., Olmstead M. M., Mascharak P. K., *J. Am.*

- Chem. Soc.*, **130**, 4447–4458 (2008).
- 17) Rose M. J., Fry N. L., Marlow R., Hinck L., Mascharak P. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8834–8846 (2008).
- 18) Fukuhara K., Kurihara M., Miyata N., *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8662–8666 (2001).
- 19) Suzuki T., Nagae O., Kato Y., Nakagawa H., Fukuhara K., Miyata N., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11720–11726 (2005).
- 20) Göppert-Mayer M., *Ann. Phys.*, **9**, 273–294 (1931).
- 21) Göppert-Mayer M., *Ann. Phys.*, **18**, 466–479 (2009).
- 22) Kaiser W., Garrett C. G. B., *Phys. Rev. Lett.*, **7**, 229–231 (1961).
- 23) Bradley D. J., Hutchinson M. H. R., Koetser H., Morrow T., New G. H. C., Petty M. S., *Proc. R. Soc. Lond. A*, **328**, 97–121 (1972).
- 24) Bradley D. J., Hutchinson M. H. R., Koetser H., *Proc. R. Soc. Lond. A*, **329**, 105–119 (1972).
- 25) Denk W., Strickler J. H., Webb W. W., *Science*, **248**, 73–76 (1990).
- 26) Svoboda K., Denk W., Kleinfeld D., Tank D. W., *Nature*, **385**, 161–165 (1997).
- 27) Albota M., Beljonne D., Bredas J.-L., Ehrlich J. E., Fu J.-Y., Heikal A. A., Hess S. E., Kogej T., Levin M. D., Marder S. R., McCord-Maughon D., Perry J. W., Rockel H., Rumi M., Subramaniam G., Webb W. W., Wu X.-L., Xu C., *Science*, **281**, 1653–1656 (1998).
- 28) Xu C., Webb W. W., *J. Opt. Soc. Am. B*, **13**, 481–491 (1996).
- 29) Weckler S., Mikhailovsky A., Ford P. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13566–13567 (2004).
- 30) Goyan R. L., Cramb D. T., *Photochem. Photobiol.*, **72**, 821–827 (2000).
- 31) Furuta T., Wang S. S.-H., Dantzker J. L., Dore T. M., Bybee W. J., Callaway E. M., Denk W., Tsien R. Y., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 1193–1200 (1999).
- 32) Weckler S., Mikhailovsky A., Korystov D., Ford P. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3831–3837 (2006).
- 33) Weckler S., Hutchinson J., Ford P. C., *Inorg. Chem.*, **45**, 1192–1200 (2006).
- 34) Weckler S., Mikhailovsky A., Korystov D., Buller F., Kannan R., Tan L.-S., Ford P. C., *Inorg. Chem.*, **46**, 395–402 (2007).
- 35) He G. S., Lin T.-C., Dai J., Prasad R. N., Kannan R., Dombroskie A. G., Vaia R. A., Tan L.-S., *J. Chem. Phys.*, **120**, 5275–5284 (2004).
- 36) Zheng Q., Bonoiu A., Ohulchanskyy T. Y., He G. S., Prasad R. N., *Mol. Pharm.*, **5**, 389–398 (2008).
- 37) Reinhardt B. A., Brott L. L., Clarson S. J., Dillard A. G., Bhatt J. C., Kannan R., Yuan L., He G. S., Prasad P. N., *Chem. Mater.*, **10**, 1863–1874 (1998).
- 38) Ventelon L., Charier S., Moreaux L., Mertz J., Blanchard-Desce M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2098–2101 (2001).
- 39) Hishikawa K., Nakagawa H., Furuta T., Fukuhara K., Tsumoto H., Suzuki T., Miyata N., *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7488–7489 (2009).
- 40) Hishikawa K., Nakagawa H., Furuta T., Fukuhara K., Tsumoto H., Suzuki T., Miyata N., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **20**, 302–305 (2010).
- 41) Iwase Y., Kondo K., Kamada K., Ohta, K., *J. Mater. Chem.*, **13**, 1575–1581 (2003).