

第六章 討論

6.1 多胺基多酸基大環配位子結構最佳化之比較

在此將討論不同位置質子化的氫、取代基及 preorganization 對大環結構的影響，並預測配位子與金屬離子錯合之穩定性比較。

6.1.1 雙質子化位置之結構最佳化比較

ONO2A 雙質子化位置之討論

ONO2A 2,3 位置質子化在真空跟水溶液下所模擬出來的結構疊合在一起相比較，如圖 6-1 所示。

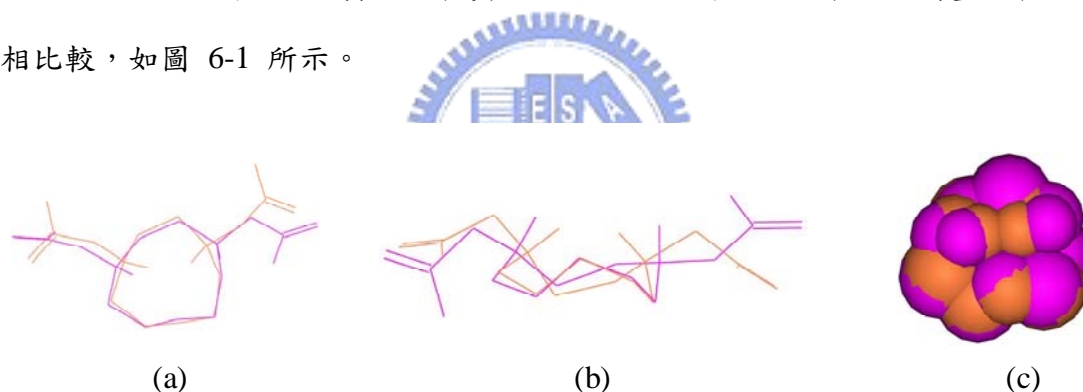


圖 6-1、ONO2A 在真空和水溶液下最佳化結構之疊合比較。(a) top view；(b) side view；(c)空間填充模型 (CPK)，忽略 carboxymethyl group 後之 top view。粉紅色為水溶液下的最佳化結構，橘色為真空下的最佳化結構。

由圖 6-1 我們可觀察到在真空狀態下所得到的分子結構，其原子之間的距離會比較緊縮，另外，在水溶液中所模擬出來的結構，兩個氮上質子化氫之距離會比在真空中較遠，如圖 6-1 (c) 所示，表示在水溶液中兩者的斥力較小，因此在水溶液下所做的模擬結果，顯示出其結構比在真空狀態下所做的模擬結果較為合理。而我們又得知，在水溶液中比在真空中會多出來水分子來與 ONO2A 產

生氫鍵，並伴隨有水分子間氫鍵之影響，因此會使 ONO2A 在水溶液中與在真空中的結構有所不同。

由 ONO2A 所預測的最佳化結構得知具有 preorganization，因此與金屬離子錯合時只需轉動 carboxymethyl group 的方向即可，大環結構的改變不會太大。

NO2A 雙質子化位置之討論

NO2A 1,2 位置質子化與 1,3 位置質子化在真空及水溶液下之結構疊合比較如圖 6-2 所示。

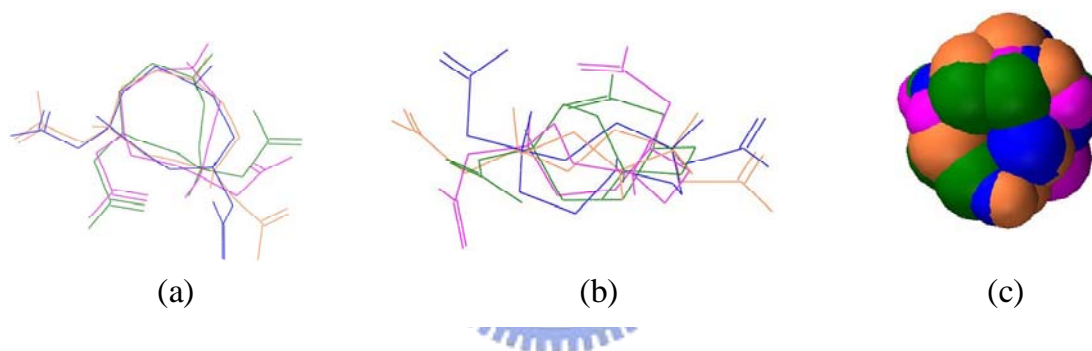


圖 6-2、NO2A 1,2 位置質子化與 1,3 位置質子化在真空及水溶液下最佳化結構之疊合比較。(a) top view；(b) side view；(c)空間填充模型 (CPK)，為忽略 carboxymethyl group 後之 top view。粉紅色是 1,3 質子化位置在水溶液下之最佳化結構；橘色是 1,2 質子化位置在水溶液下之最佳化結構；綠色是 1,3 質子化位置在真空下之最佳化結構；藍色是 1,2 質子化位置在真空下之最佳化結構。

由圖 6-2 中可觀察到，模擬出來的大環結構是以在真空下 1,3 質子化位置的環穴最小，其次依序為水溶液下 1,3 質子化位置、在真空下 1,2 質子化位置，環穴最大為在水溶液下 1,3 質子化位置，由此我們可以推測環穴大小雖與

能量有關，但不是唯一決定能量高低的關鍵。且我們可以發現在水溶液中比在真空中會多出來水分子來與大環配位子產生氫鍵，並伴隨有水分子間氫鍵之影響，故會使大環配位子在水溶液中與在真空中的結構有所不同。

比較在水溶液下 NO₂A 1,2 位置上有質子化，和 NO₂A 1,3 位置上有質子化之結構，可以得知質子化在 1,2 位置時，會發現兩個質子化氫之間的距離較遠，所形成的斥力相對會比較小，導致其結構從圖 6-2 (a) 看起來會像長形；而質子化在 1,3 位置時，我們可以觀察到大環的結構似 boat-shaped，由此推測質子化位置的不同會影響到大環結構及環穴的變化，連帶對於 carboxymethyl group 的方位也有影響。

從圖 6-2 中我們也可以發現 NO₂A 1,3 位置質子化在水溶液下之結構，其兩個 carboxymethyl group 的方向位在不同邊，故推測欲與銻系金屬形成錯合物時，一邊的 carboxymethyl group 的方位會翻轉至金屬錯合進來的方向，以便於與銻系金屬配位鍵結；且由大環結構可發現，由於 NO₂A 1,3 位置質子化的結構似 boat-shaped，與 1,3 位置質子化的結構比較，易提供金屬一個較佳的環穴形狀以利於錯合反應的進行。

NO₂A 與 NOTA 雙質子化位置之比較

NO₂A 1,2 位置質子化，NO₂A 1,3 位置質子化，以及 NOTA 1,2 位置質子化在水溶液下之結構疊合的比較如圖 6-3 所示。

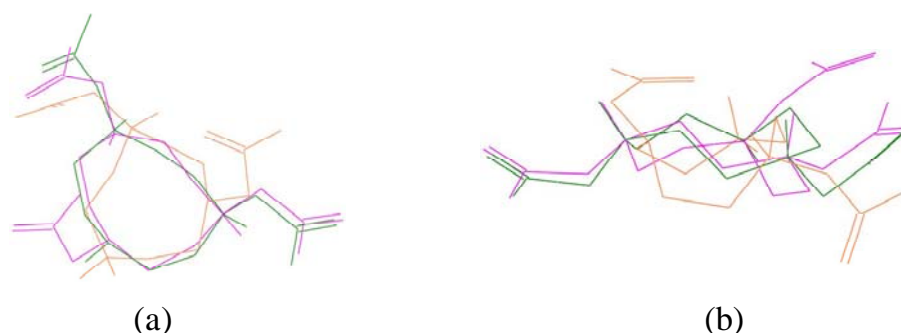


圖 6-3、NO₂A 1,2 位置質子化、1,3 位置質子化以及 NOTA 1,2 位置質子化在水溶液下的結構最佳化。(a) top view；(b) side view。粉紅色為 NOTA 1,2 位置有質子化之最佳化結構；橘色是 NO₂A 1,3 位置上有質子化之最佳化結構；綠色是 NO₂A 1,2 位置上有質子化之最佳化結構。

由圖 6-3 的結構比較，我們可以進而可發現，NOTA 1,2 位置上有質子化之大環結構是與 NO₂A 1,3 位置上有質子化之大環結構相似，都是屬於 boat-shaped 結構，可提供一個較佳的環穴結構使金屬錯合至配位子中；且由於 NOTA 比 NO₂A 多了一個 carboxymethyl group，理論上可以更易與金屬配位鍵結。又由預測結果發現，NOTA 的結構具有 preorganization，且其中兩個 carboxymethyl group 為 syn 結構，但對第三個 carboxymethyl group 為 anti 結構，NO₂A 1,3 位置有質子化的結構也具有 preorganization，其 carboxymethyl group 為 anti 結構，倘若與鑰系金屬要產生錯合時，由於 NOTA 之 carboxymethyl group 要轉的角度比 NO₂A 1,3 位置有質子化的結構來的小，且多具有一個 carboxymethyl group 可以與鑰系金屬配位鍵結，因此推測 NOTA 是比 NO₂A 之結構更易與金屬錯合。與實驗數據相比較，此模擬結果之推測與我們實驗室所做的研究結果相符合。

NO₂A 與 ONO₂A 雙質子化位置之比較

NO₂A 1,3 位置質子化與 ONO₂A 2,3 位置質子化在水溶液下之結構疊合的比較如圖 6-4 所示。

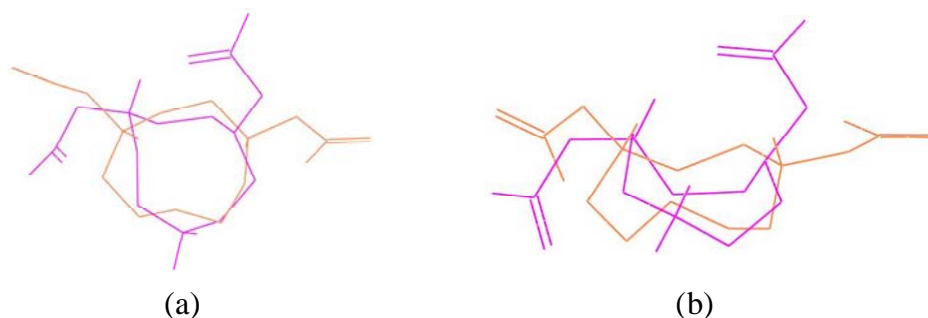


圖 6-4·NO₂A 1,3 位置質子化與 ONO₂A 2,3 位置質子化在水溶液下的結構最佳化。(a) top view；(b) side view。粉紅色為 NO₂A 1,3 位置有質子化之最佳化結構；橘色是 ONO₂A 2,3 位置上有質子化之最佳化結構。

由圖 6-4 的結構比較，我們可以進而可發現，NO₂A 1,3 位置上有質子化之大環結構是與 ONO₂A 2,3 位置上有質子化之大環結構相似，都是屬於 boat-shaped 結構，可提供一個較佳的環穴結構使金屬錯合至配位子中。又由預測結果發現，NO₂A 1,3 的結構具有 preorganization，且其中兩個 carboxymethyl group 為 anti 結構，ONO₂A 2,3 位置有質子化的結構也具有 preorganization，其 carboxymethyl group 為 anti 結構。由於 ONO₂A 上的氧原子很容易與金屬形成配位，雖然 NO₂A 上的氮原子不像氧原子那麼容易與金屬形成鍵結，但是其形成共價鍵的能力較氧原子來得好，倘若與過渡系金屬要產生錯合時，我們推測是以 NO₂A 比 ONO₂A 之結構更易與金屬錯合。

BzNO₂A 雙質子之討論

BzNO₂A 1,2 位置質子化與 BzNO₂A 1,3 位置質子化在水溶液之結構疊合比較如圖 6-5 所示。

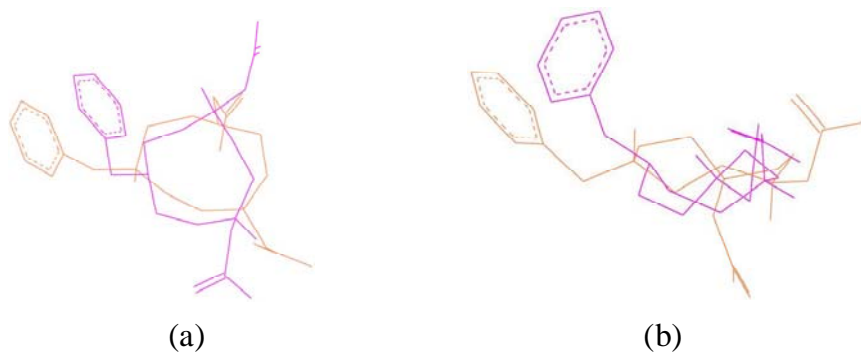


圖 6-5、BzNO₂A 1,2 位置質子化與 1,3 位置質子化在水溶液下的最佳化結構。(a) top view；(b) side view。粉紅色為 BzNO₂A 1,2 位置質子化在水溶液下之最佳化結構；橘色是 BzNO₂A 1,3 位置質子化在水溶液下之最佳化結構。

由圖 6-5 最佳化結構得知，當質子化 1,2 位置時，會發現 benzyl group 的位置較靠近大環，而質子化 1,3 位置時，會發現 benzyl group 的位置較遠離大環，表示在接有 benzyl group 的三級氮上質子化會對 benzyl group 產生斥力，因此會發現 benzyl group 位置會較偏離大環，故推測氮上質子化氫的位置會影響到大環上取代基如 carboxymethyl group 及 benzylmethyl group 的方位；另外，亦可觀察到 BzNO₂A 1,3 位置質子化其大環的結構似 boat-shaped，可提供一個較佳的環穴形狀以利於與金屬進行錯合反應。

由軟體計算所得到的 potential energy 得知，BzNO₂A 1,2 位置質子化的最佳化結構之能量較 1,3 位置質子化的最佳化結構低，表示 BzNO₂A 1,2 位置質子化之最佳化結構較為穩定。若欲與銅系金屬錯合時，由於不具有 preorganization 現象，故猜測欲進行錯合時，BzNO₂A 會先經過結構的重組，先使得三個氮上的 lone pair 皆朝向金屬欲進入配位子環穴的方向，之後再與金屬配位鍵結，因此推測此反應會比較不容易進行。

PhNO₂A 雙質子之討論

PhNO₂A 1,2 位置質子化與 PhNO₂A 1,3 位置質子化在真空及水溶液下之比較，如圖 6-6 所示。

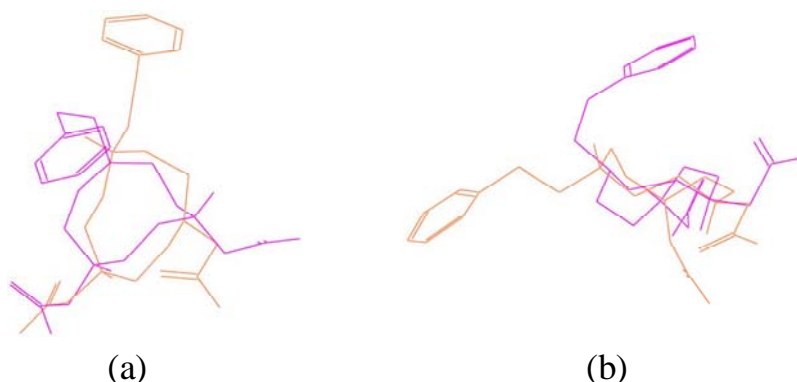


圖 6-6、PhNO₂A 1,2 位置質子化與 1,3 位置質子化在真空及水溶液下最佳化結構之疊合比較。(a) top view；(b) side view。粉紅色是 1,2 質子化位置在水溶液下之最佳化結構；橘色是 1,3 質子化位置在水溶液下之最佳化結構。

由圖 6-6 得知，當質子化在 1,3 位置時，phenethyl group 位置會比較接近大環，而質子化 1,2 位置時，會發現 phenethyl group 的位置較遠離大環，表示在接有 phenethyl group 的三級氮上的質子會對 phenethyl group 產生斥力，由最佳化結構觀察到質子是位在大環外側朝向上方，這迫使 phenethyl group 位置會朝向下並較偏離大環，因此推測氮上質子化氫的位置會影響到大環上 phenethyl group 的方位。

由軟體計算所得到的 potential energy 得知，PhNO₂A 1,2 位置質子化的能量較 PhNO₂A 1,3 位置質子化的能量低，表示 PhNO₂A 1,2 位置質子化之最佳化結構較為穩定。若欲與銅系金屬錯合時，由於不具有 preorganization 現象，故猜測欲進行錯合時，BzNO₂A 會先經過結構的重組，先使得三個氮上的 lone pair 皆朝向金屬欲進入配位子環穴的方向，且 phenethyl group 的方向要較遠離

大環，才不至於對與金屬錯合時形成立體阻礙，最後再與金屬配位鍵結，因此推測此反應會比較不容易進行。

BzNO₂A 與 PhNO₂A 之比較

BzNO₂A 1,2 位置質子化、BzNO₂A 1,3 位置質子化、PhNO₂A 1,2 位置上有質子化以及 PhNO₂A 1,3 位置上有質子化之比較如圖 6-7 所示。

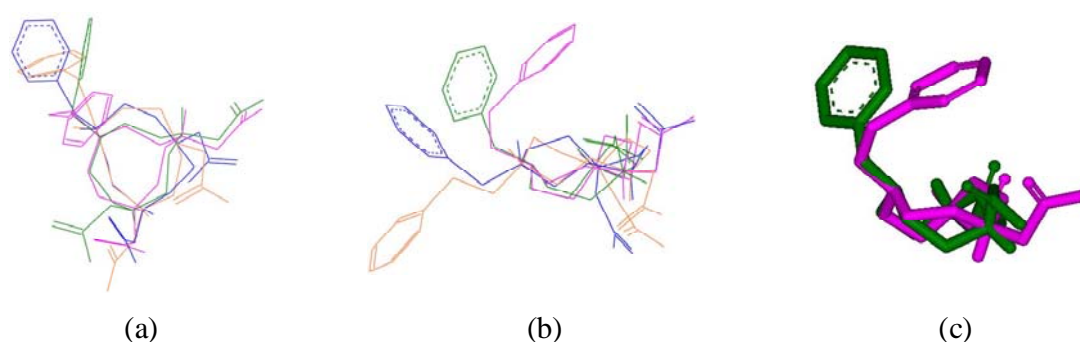


圖 6-7、BzNO₂A 與 PhNO₂A 在水溶液下不同質子化條件下之最佳化結構。(a) top view；(b) side view；(c) BzNO₂A 與 PhNO₂A 1,2 位置質子化之最佳化結構 side view。粉紅色為 PhNO₂A 1,2 位置質子化之最佳化結構；橘色為 PhNO₂A 1,3 位置質子化之最佳化結構；綠色是 BzNO₂A 1,2 位置質子化之最佳化結構；藍色是 BzNO₂A 1,3 位置質子化之最佳化結構。

在前述討論我們可得知，BzNO₂A 1,2 位置質子化以及 PhNO₂A 1,2 位置質子化是比較穩定的結構。由上圖的結構比對中，我們可以進而發現 BzNO₂A 1,2 位置質子化的大環結構是比 PhNO₂A 1,2 位置質子化的大環結構更似 boat-shaped，如圖 6-7 (c) 所示，對於之後的金屬錯合可以提供較好的環穴形狀；且由於 PhNO₂A 1,2 位置質子化結構之 phenethyl group 會比較靠近大環上方，這使得之後欲與鏷系金屬錯合時可能會產生相當的立體阻礙，因此

我們可以猜測當與銅系金屬要形成錯合時，BzNO₂A 的結構會比 PhNO₂A 的結構更易與銅系金屬錯合。

ODO2A 雙質子之討論

ODO2A 2,3 位置質子化與 ODO2A 2,4 位置質子化在真空及水溶液下結構疊合之比較如圖 6-8 所示。

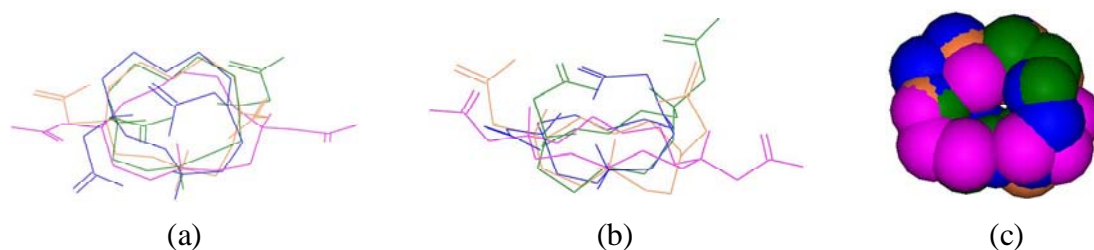


圖 6-8、ODO2A 2,3 位置質子化與 2,4 位置質子化在真空及水溶液下最佳化結構之疊合比較。(a) top view；(b) side view；(c)空間填充模型 (CPK)，為忽略 carboxymethyl group 後之 top view。粉紅色是 2,4 質子化位置在水溶液下之最佳化結構；橘色是 2,3 質子化位置在水溶液下之最佳化結構；綠色是 2,4 質子化位置在真空下之最佳化結構；藍色是 2,3 質子化位置在真空下之最佳化結構。

由圖 6-8 中可觀察到，模擬出來的大環結構是以在真空下 2,4 質子化位置的環穴最小，其次為在真空下 2,3 質子化位置與水溶液下 2,3 質子化位置差不多大小，而環穴最大為在水溶液下 2,4 質子化位置，由此我們可以推測環穴大小雖與能量有關，但不是唯一決定能量高低的關鍵。且我們可以發現在水溶液中比在真空中會多出來水分子來與大環配位子產生氫鍵，並伴隨有水分子間氫鍵之影響，故會使大環配位子在水溶液中與在真空中的結構有所不同。

比較在水溶液下 ODO2A 2,3 位置質子化，和 ODO2A 2,4 位置質子化之最佳化結構，可以得知質子化在 2,4 位置時，會發現兩個質子化氫之間的距離較遠，所形成的斥力相對會比較小，因此可從圖 6-8 (a) 發現其環穴比 ODO2A 2,3 位置質子化之環穴較長；另外，我們可以觀察到這些結構產生的環穴形狀比較扁平且不深。

我們也可以發現 ODO2A 2,4 位置質子化在水溶液下之結構，其兩個 carboxymethyl group 的方向位在同一邊，但卻不具有 preorganization，故推測欲與鏽系金屬形成錯合時，必須要先經過再重組的過程，使三個氮及一個氧的 lone pair 要朝向金屬要進來的方向，以便於與鏽系金屬配位鍵結；並由大環結構可發現，由於 ODO2A 2,4 位置質子化的結構較扁平且不深，因此較不易提供一個比較好的環穴形狀讓金屬進入。



12N32A 雙質子之討論

12N32A 1,2 位置質子化與 12N32A 1,3 位置質子化在水溶液下結構疊合之比較如圖 6-9 所示。

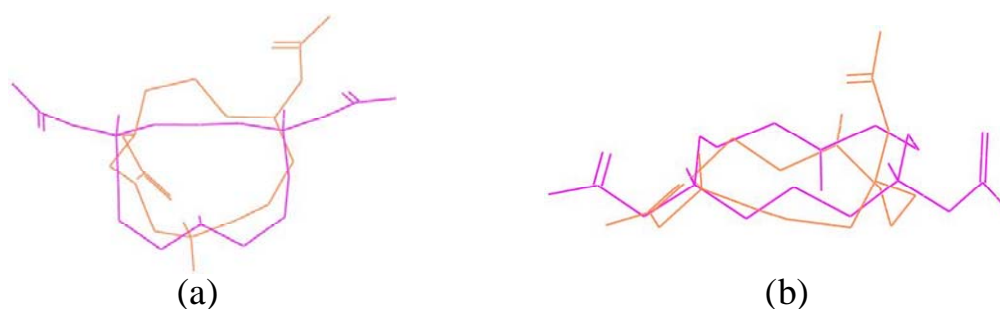


圖 6-9、12N32A 1,2 位置質子化與 1,3 位置質子化在水溶液下最佳化結構之疊合比較。(a) top view；(b) side view。粉紅色是 1,2 質子化位置在水溶液下之最佳化結構；橘色是 1,3 質子化位置在水溶液下之最佳化結構。

比較在水溶液下 12N32A 1,2 位置質子化, 和 12N32A 1,3 位置質子化之最佳化結構, 可以得知質子化在 1,2 位置時, 會發現兩個質子化氫之間的距離較遠, 所形成的斥力相對會比較小, 因此可從圖 6-9 (a) 發現其環穴呈現扁長形; 另外, 我們可以觀察到這些結構產生的環穴形狀比較扁平且不深。由軟體計算所得到的 potential energy 得知, 12N32A 1,2 位置質子化的結構之能量較 12N32A 1,3 位置質子化能量低, 因此推測 12N32A 的雙質子化是接在兩個三級氮上較為穩定。

我們也可以發現 12N32A 1,2 位置質子化在水溶液下之結構, 其兩個 carboxymethyl group 的方向位在同一邊, 且具有 preorganization, 但由大環結構可發現 12N32A 1,2 位置質子化的結構較扁平且不深, 因此較不易提供一個比較好的環穴形狀讓金屬進入。



6.1.2 單質子化位置之結構最佳化比較

ONO2A 單質子化位置之討論

ONO2A 單位置質子化與雙質子化位置在水溶液下所模擬出來的結構疊合在一起相比較, 如圖 6-10 所示。

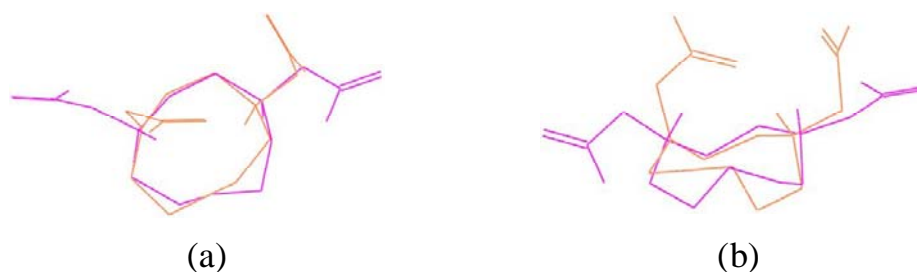


圖 6-10、ONO2A 單質子化與雙質子化位置在水溶液下最佳化結構之疊合比較。(a) top view; (b) side view。粉紅色為雙質子化在水溶液下的最佳化結構,

橘色為單質子化在水溶液下的最佳化結構。

我們可以發現單質子化的大環結構不像雙質子化的為較似 boat-shaped 的形狀，從 N-C-C-N 的方向來看，雙質子化的結構有兩組 boat-shaped，而單質子化的結構有僅有一組 boat-shaped，且單質子化的兩個 carboxymethyl group 為 syn 結構，而雙質子化的兩個 carboxymethyl group 為 anti 結構。

NO2A 單質子化位置之討論

NO2A 1 及 3 單質子化位置與 1,3 雙質子化位置在水溶液下所模擬出來的結構疊合在一起相比較，如圖 6-11 所示。

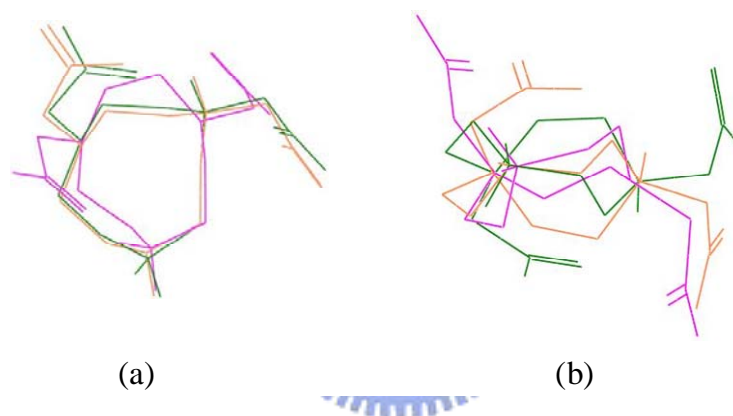


圖 6-11、NO2A 1 及 3 單質子化位置與 1,3 雙質子化位置在水溶液下最佳化結構之疊合比較。(a) top view；(b) side view。粉紅色為 3 單質子化位置在水溶液下的最佳化結構，橘色為 1 單質子化位置在水溶液下的最佳化結構；綠色為 1,3 雙質子化位置在水溶液下的最佳化結構。

我們可以發現從 N-C-C-N 的方向來看，NO2A 3 單質子化位置的結構僅有一組 boat-shaped 結構，而 1 單質子化位置的結構有兩組 boat-shaped 結構，而 1,3 雙質子化位置則亦有兩組 boat-shaped 結構，並發現單質子化及雙質子化位置結構其兩個 carboxymethyl group 皆為 anti 結構。單質子化位置的結構完全跟雙質子化位置的結構不一樣了，會發現起因於 N-C-C-N 的扭轉現象。

從 potential energy 得知，雙質子化的結構以 1,3 位置質子化為較穩定的

結構，而單質子化的結構則是以 3 位置質子化為較穩定的結構。由文獻得知，因二級氮上的鹼性比三級氮大，且質子化在二級氮上也較無立體阻礙，因此二級氮上理論上會先被質子化¹，這與單質子化的模擬相吻合。

BzNO₂A 單質子化位置之討論

BzNO₂A 1 及 3 單質子化位置與 1,2 雙質子化位置在水溶液下所模擬出來的結構疊合在一起相比較，如圖 6-12 所示。

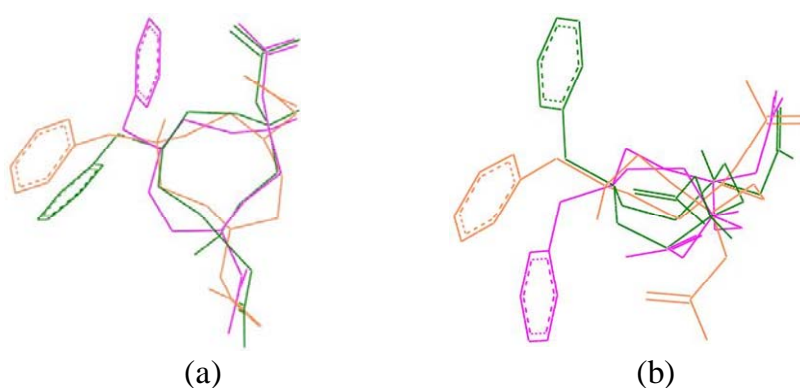


圖 6-12、BzNO₂A 1 及 3 單質子化位置與 1,2 雙質子化位置在水溶液下最佳化結構之疊合比較。(a) top view；(b) side view。粉紅色為 1 單質子化位置在水溶液下的最佳化結構，橘色為 3 單質子化位置在水溶液下的最佳化結構；綠色為 1,2 雙質子化位置在水溶液下的最佳化結構。

我們可以發現從 N-C-C-N 的方向來看，BzNO₂A 1 單質子化位置的結構僅有一組 boat-shaped 結構，而 2 單質子化位置的結構有兩組 boat-shaped 結構，而 1,2 雙質子化位置則亦有兩組 boat-shaped 結構；並發現 3 位置單質子化及雙質子化位置之結構其兩個 carboxymethyl group 皆為 syn 結構，而 1 位置單質子化之結構其兩個 carboxymethyl group 為 anti 結構。單質子化位置的結構完全跟雙質子化位置的結構不一樣了，會發現起因於 N-C-C-N 的扭轉現象。

從 potential energy 得知，雙質子化的結構以 1,2 位置質子化為較穩定的結構，而單質子化的結構則是以 1 位置質子化為較穩定的結構。

PhNO₂A 單質子化位置之討論

PhNO₂A 1 及 3 單質子化位置與 1,2 雙質子化位置在水溶液下所模擬出來的結構疊合在一起相比較，如圖 6-13 所示。

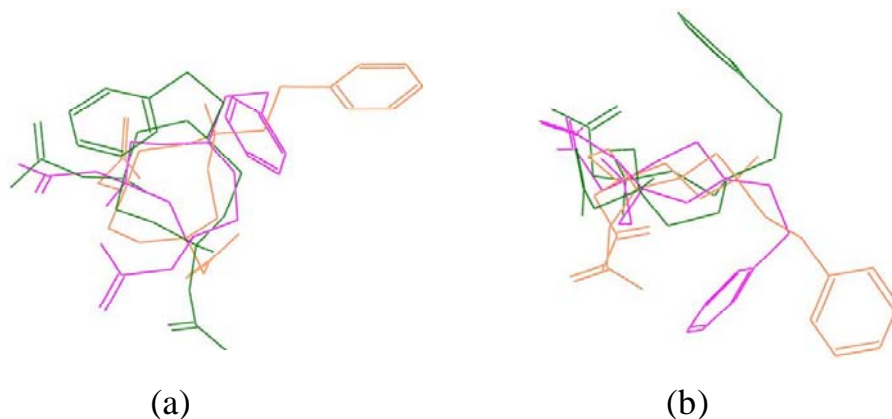


圖 6-13、PhNO₂A 1 及 3 單質子化位置與 1,2 雙質子化位置在水溶液下最佳化結構之疊合比較。(a) top view；(b) side view。粉紅色為 1 單質子化位置在水溶液下的最佳化結構，橘色為 3 單質子化位置在水溶液下的最佳化結構；綠色為 1,2 雙質子化位置在水溶液下的最佳化結構。

我們可以發現從 N-C-C-N 的方向來看，PhNO₂A 1 單質子化位置的結構僅有一組 boat-shaped 結構，而 2 單質子化位置的結構有一組 boat-shaped 結構，而 1,2 雙質子化位置則有兩組 boat-shaped 結構，且單質子化位置的結構完全跟雙質子化位置的結構已不盡相同了；並發現兩個單質子化位置及雙質子化位置之結構其兩個 carboxymethyl group 皆為 syn 結構。單質子化位置的結構跟雙質子化位置的結構已經不盡相同了，會發現起因於 N-C-C-N 的扭轉現象。

從 potential energy 得知，雙質子化的結構以 1,2 位置質子化為較穩定的結構，而單質子化的結構則是以 1 位置質子化為較穩定的結構。

ODO₂A 單質子化位置之討論

ODO2A 2 及 3 位置單質子化與 2,4 位置雙質子化在水溶液下所模擬出來的結構疊合在一起相比較，如圖 6-14 所示。

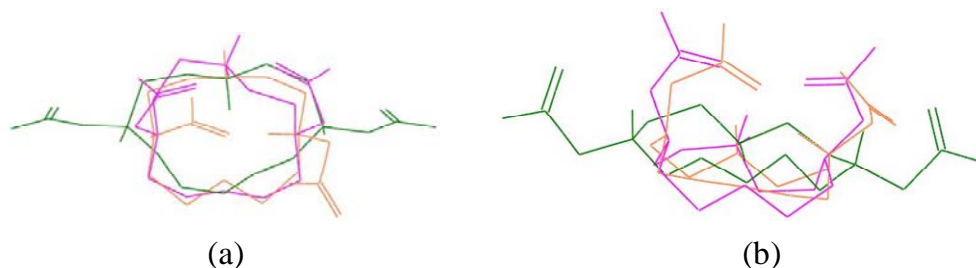


圖 6-14、ODO2A 2 及 3 單質子化位置與 2,4 雙質子化位置在水溶液下最佳化結構之疊合比較。(a) top view；(b) side view。粉紅色為 3 單質子化位置在水溶液下的最佳化結構，橘色為 2 單質子化位置在水溶液下的最佳化結構；綠色為 2,4 雙質子化位置在水溶液下的最佳化結構。

我們可以發現 ODO2A 3 單質子化位置的大環結構為似 boat-shaped 的結構，從 N-C-C-N 的方向來看，3 單質子化位置的結構有四組 boat-shaped 結構，而 2 單質子化位置的結構有兩組 boat-shaped 結構，但 2,4 雙質子化位置則無。

從 potential energy 得知，雙質子化的結構以 2,4 位置質子化為較穩定的結構，但單質子化的結構卻是以 2 位置質子化為較穩定的結構。由文獻得知，因二級氮上的鹼性比三級氮大，且質子化在二級氮上也叫無立體阻礙，因此二級氮上理論上會先被質子化¹，這與單質子化的模擬相符合。故我們推測一開始的確會先質子化在二級氮上，但由於第二個質子會質子化在二級氮旁的三級氮上，為使得質子跟質子之間的斥力最小化，此時二級氮上質子就會轉移到另一個三級氮上，形成兩個對位的三級氮被質子化，這種現象即所謂的 microscopic 與 macroscopic 的差別。

6.2 鑷系金屬離子錯合物之最佳化結構

將模擬結構最佳化與結晶檔的資料相比較，我們發現 $\text{Eu}(\text{TETA})^-$ 與 $\text{Eu}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O})^-$ 最佳化後結構所得到的鍵長及 $\text{Eu}(\text{III})$ 離子與氮、氧平面的距離來看，都與結晶資料有些微差異，如表 6-1 及 表 6-2 所示。

表 6-1、當 $S=1$ 時 $\text{Eu}(\text{TETA})^-$ 與 $\text{Eu}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O})^-$ 結晶結構與最佳化結構之對照。

鑷系金屬離子錯合物	鍵長 (angstrom)				平均 (angstrom)	與結晶結構相比較 ^{55,56}
$\text{Eu}(\text{TETA})^-$						
Eu-N	2.797	2.744	2.795	2.744	2.770	2.60
Eu-O (COO^-)	2.265	2.297	2.265	2.296	2.280	2.31
Eu-O plane					0.976	1.168
Eu-N plane					1.327	1.310
$\text{Eu}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O})^-$						
Eu-N	2.760	2.742	2.703	2.740	2.736	2.680
Eu-O (COO^-)	2.292	2.357	2.360	2.290	2.324	2.393
Eu-O (H_2O)	2.491					2.463
Eu-O plane					0.608	0.713
Eu-N plane					1.721	1.651

我們可以得知 $\text{Eu}(\text{TETA})^-$ 最佳化結構之 Eu-N 平面距離比結晶結構的位置高 0.170 \AA ，即最佳化結構之 $\text{Eu}(\text{III})$ 與氮平面的距離會比結晶結構來的長，但與氧平面的距離會比結晶結構來的短； $\text{Eu}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O})^-$ 最佳化結構之 Eu-N 平面距離比結晶結構的位置高 0.071 \AA ，即最佳化結構之 $\text{Eu}(\text{III})$ 與氮平面的距離會比結晶結構來的長，但與氧平面的距離會比結晶結構來的短。

表 6-2、當 S=7 時 Eu(TETA)⁻ 與 Eu(DOTA)(H₂O)⁻ 結晶結構與最佳化結構之對照。

鐳系金屬離子錯合物	鍵長 (angstrom)				平均 (angstrom)	與結晶結構相 比較 ^{55,56}
Eu(TETA)⁻						
Eu-N	2.846	2.719	2.889	3.129	2.895	2.60
Eu-O (COO ⁻)	2.445	2.428	2.467	2.682	2.505	2.31
Eu-O plane					1.029	1.168
Eu-N plane					1.672	1.310
Eu(DOTA)(H₂O)						
Eu-N	2.741	2.803	3.185	2.818	2.866	2.680
Eu-O (COO ⁻)	2.482	2.527	2.732	2.433	2.543	2.393
Eu-O (H ₂ O)	2.656					2.463
Eu-O plane					0.713	0.713
Eu-N plane					1.898	1.651

我們可以得知 Eu(TETA)⁻ 最佳化結構之 Eu-N 平面距離比結晶結構的位置高 0.362 Å，即最佳化結構之 Eu(III) 與氮平面的距離會比結晶結構來的長，但與氧平面的距離會比結晶結構來的短；Eu(DOTA)(H₂O)⁻ 最佳化結構之 Eu-N 平面距離與結晶結構的位置一樣，即最佳化結構之 Eu(III) 與氮平面的距離與結晶結構差不多，但與氧平面的距離會比結晶結構來的短。

我們發現最佳化後的金屬與氮、氧之鍵長及金屬與氮、氧平面之距離仍與結晶結構有所差異，這與我們所選用的 basis sets 有關。對於碳、氮、氧原子，我們選用 3-21 G* basis set，此 basis set 只考慮到 p orbital，故與鐳系金屬形成配位鍵結時會有一定程度的影響。且由於結晶為 solid-state，故會與在真空或水溶液下的結構也不盡相同。另外，由我們實驗室之前的研究發現，配位水的數目多寡會影響到切割 BNPP 的效率，且亦可能為形成其他錯合物物種的因素之一，而配位水與 Eu(III) 之間的角度推測亦是影響切割 BNPP 的相關重要因素。