

## 第七章 結論

綜合以上模擬結果所得到最佳化結構，整理出得到以下的結論：

1. 由於結晶為 solid-state，故會與在真空或水溶液下的結構不盡相同，因此在真空或水溶液下最佳化後的結構會與結晶結構有所差異。

2. 對三氮九員環系統而言，我們猜測 NOTA、NO<sub>2</sub>A、BzNO<sub>2</sub>A 及 PhNO<sub>2</sub>A 其與鑰系金屬離子錯合的錯合能力由大到小排列應為：NOTA > NO<sub>2</sub>A > BzNO<sub>2</sub>A > PhNO<sub>2</sub>A。因為 NOTA 有三個 carboxymethyl group，可以更穩定帶正電的金屬離子，且 NOTA 與 NO<sub>2</sub>A 皆具有 preorganization，故 NOTA 與 NO<sub>2</sub>A 不需要太複雜結構重組的過程，反觀 BzNO<sub>2</sub>A 及 PhNO<sub>2</sub>A 並沒有 preorganization，因此欲與鑰系金屬離子錯合時要先經過結構重組，讓三個氮的 lone pair 要朝向鑰系金屬離子要進來的方向，另外，BzNO<sub>2</sub>A 與 PhNO<sub>2</sub>A 上之苯基推測會對鑰系金屬離子造成立體阻礙，因此對 BzNO<sub>2</sub>A 與 PhNO<sub>2</sub>A 而言，與金屬錯合的能力比 NOTA 及 NO<sub>2</sub>A 較差。在我們的實驗中發現與鑰系金屬離子錯合之能力由大到小排列為：NOTA > NO<sub>2</sub>A > PhNO<sub>2</sub>A，因此從模擬結果所推測的結果與我們的實驗數據相印證。對於 12N32A 而言，雖然具有 preorganization，但由於其大環的結構較為扁平，且其中有兩個氮的距離太遠，因此推測與鑰系金屬軌域的重疊不好，故錯合的能力也較不好。

3. 大環配位子與鑰系金屬錯合的穩定性與電荷密度、金屬離子半徑大小、配位子的 pKa 值及配位子環穴大小等有關，我們從模擬預測實驗更發現，並非配位子的環穴越大其與金屬錯合能力越好，更重要的是配位子的環穴要形成合適的構型。

4. 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，因此比較  $\text{EuDOTA}^-$ 、 $\text{Eu}(\text{DO2A})(\text{H}_2\text{O})_3^+$  及  $\text{Eu}(\text{NO2A})(\text{H}_2\text{O})_3^+$  中 Eu (III) 與水的鍵結情形， $\text{Ce}(\text{DO2A})(\text{H}_2\text{O})_3^+$  及  $\text{Ce}(\text{NO2A})(\text{H}_2\text{O})_3^+$  中 Ce (III) 與水的鍵結情形，與  $\text{Yb}(\text{DO2A})(\text{H}_2\text{O})_2^+$  及  $\text{Yb}(\text{NO2A})(\text{H}_2\text{O})_3^+$  中 Yb (III) 與水的鍵結情形，皆可發現配位水與 Eu(III)、Ce(III) 及 Yb(III) 的角度或許是影響切割 BNPP 的因素之一。

我們成功的利用分子模擬軟體 CHARMM 建立一套可預測多胺多酸基大環配位子最佳化結構的方法，可用以預測分子的穩定性及其結構特殊性，並判斷其可行性，這對我們日後設計優良的切割試劑是很有幫助的。但由於 CHARMM 內對金屬參數的設定並不完整，因此不能執行鑰系金屬錯合物的結構最佳化分析，為彌補 CHARMM 的不足，我們利用量化軟體 Gaussian 03 來預測鑰系金屬錯合物的結構最佳化。

