

学校编号：10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号：B199925006

UDC\_\_\_\_\_

厦门大学理学博士学位论文

# 超分子体系中的电子转移和质子转移

马 丽 花

指 导 教 师： 江云宝教授

申请学位级别： 博士

专 业 名 称： 分析化学

论文提交日期： 2002.6

论文答辩日期： 2002.7

学位授予单位和日期： 厦门大学 2002 年 月 日

答辩委员会主席：

评阅人：

2002 年 6 月

**Electron Transfer and Proton Transfer in  
Supramolecular Systems**

**Dissertation Presented**

**By**

**Li-Hua Ma**

**Supervisor: Prof. Yun-Bao Jiang**

**Submitted to the Graduate School of Xiamen University**

**For the Degree of**

**Doctor Philosophy**

**Department of Chemistry, Xiamen University**

**June 2002**

目 录

中文摘要.....	1
英文摘要.....	7
第一章 绪论----光诱导电子转移新进展.....	18
1.1 前言.....	18
1.2 氢键介导的长距离电子转移.....	18
1.2.1 氢键的历史.....	19
1.2.2 氢键的功能性作用.....	19
1.2.3 氢键的结构特性.....	21
1.2.4 氢键与超分子化学.....	22
1.3 $\alpha$ -螺旋肽偶极产生的内电场对电子转移速率的影响.....	28
1.4 光趋动的质子泵.....	30
1.5 质子偶合电子转移(PCET).....	33
1.5.1 氢键与质子转移.....	33
1.5.2 Marcus 理论.....	35
1.5.3 PCET 的发展历程和发展趋势.....	39
1.5.3.1 模拟体系中的 PCET.....	40
1.5.3.2 小分子活化体系中的 PCET.....	42
1.5.3.3 自然体系中的 PCET.....	42
1.5.3.4 PCET 理论模型.....	44
1.5.3.5 动力学同位素效应.....	56

1.6 结语.....	58
1.7 论文设想.....	62
1.8 参考文献.....	62
第二章 基于氢键的质子偶合电子转移荧光传感.....	71
第一节 二苯胍(DPG)对 ICT 荧光探针分子对二甲氨基苯甲酸(DMABOA)双重 荧光的猝灭：质子偶合电子转移.....	71
2.1.1 前言.....	71
2.1.2 实验部分.....	72
2.1.3 结果与讨论.....	73
2.1.3.1 DPG 猝灭 DMABOA 荧光的光谱图.....	73
2.1.3.2 氯仿中 DPG 对 DMABOA 猝灭作用的激发光谱图.....	76
2.1.3.3 $^1\text{H}$ NMR 研究.....	77
2.1.3.4 荧光猝灭常数的溶剂效应.....	77
2.1.3.5 DPG 对 DMABOTB 的猝灭作用及其溶剂效应.....	83
2.1.3.6 DPG 对 DMABOMe 和 DMABOO 的猝灭作用及溶剂效应.....	85
2.1.3.7 动力学同位素效应.....	86
2.1.4 质子转移偶合电子转移.....	87
2.1.5 结论.....	88
第二节 DPX 到 DAABOA 的质子偶合电子转移：电子给体与受体得失电子能力 的影响.....	89
2.2.1 前言.....	89
2.2.2 实验部分.....	89
2.2.3 结果与讨论.....	91

2.2.3.1 DPG 与 DAABOA 之间的 PCET 过程.....	91
2.2.3.1.1 DPG 对 DEABOA 的猝灭作用及其溶剂相关性、动力学同位素效应.....	91
2.2.3.1.2 DPG 对 DBABOA 的猝灭作用及其溶剂相关性、动力学同位素效应.....	97
2.2.3.1.3 DPG 对 HMABOA 的猝灭作用及其溶剂相关性、动力学同位素效应.....	100
2.2.3.1.4 DPG 对 HEABOA 的猝灭作用及其溶剂相关性、动力学同位素效应.....	103
2.2.3.2 $^1\text{H}$ NMR 研究.....	106
2.2.3.3 DPS 与 DPO 对 DAABOA 的猝灭作用.....	110
2.2.3.4 电子转移反应趋动力吉布斯自由能的计算.....	112
2.2.3.5 DPABOA 与 DPG 的相互作用.....	114
2.3 结论.....	118
2.4 参考文献.....	119
第三章 对苯基取代氨基苯甲酸的光物理行为：N-苯基共轭效应促进的光诱导分子内电荷转移.....	121
3.1 前言.....	121
3.2 实验部分.....	125
3.2.1 仪器与试剂.....	125
3.2.2 荧光体的合成.....	125
3.2.2.1 4-(N-苯氨基)苯甲酸(PABOA)的制备.....	125
3.2.2.2 4-(N,N-二苯氨基)苯甲酸(DPABOA)的制备.....	127
3.2.2.3 4-(N-异丙基氨基)苯甲酸(iPrABOA)的制备.....	128

## 目 录

3.2.2.4 4-(N-苯氨基)苯甲酸乙酯(PABOEt)的制备.....	128
3.3 结果与讨论.....	129
3.3.1 PABOA 在不同极性非质子溶剂中的荧光光谱.....	129
3.3.2 DPABOA 在不同极性非质子溶剂中的荧光光谱.....	131
3.3.3 基态的分子结构.....	135
3.3.4 iPrABOA 在有机溶剂中的荧光光谱.....	138
3.3.5 PABOEt 在不同极性溶剂中的荧光光谱和吸收光谱.....	139
3.3.6 PABOA、DPABOA、iPrABOA 和 PABOEt 基态与激发态的偶极矩.....	141
3.3.7 N-苯基共轭效应的另一佐证：氢键效应.....	145
3.3.7.1 PABOA 在质子性醇溶剂中的荧光光谱和吸收光谱.....	145
3.3.7.2 DPABOA 在质子性醇溶剂中的荧光光谱和吸收光谱.....	150
3.3.7.3 PABOEt 在质子性醇溶剂中的荧光光谱和吸收光谱.....	152
3.4 结论.....	155
3.5 参考文献.....	156
第四章 高 pH 介质中萘胺的双重荧光---氨基的激发单重态质子转移.....	160
4.1 前言.....	160
4.2 实验部分.....	167
4.3 结果与讨论.....	170
4.3.1 N-(1-萘基)氨基乙酸(1-NAA)激发态分子内电荷转移和电子转移.....	170
4.3.2 高 pH 介质中 1-NAA 的双重荧光 :阳离子胶束疏水微环境及静电作用的影响.....	172
4.3.3 阳离子胶束介质中 1-NAA 的双重荧光 :氨基的激发态质子转移.....	179
4.3.4 高 pH 介质中萘胺的双重荧光 :氨基激发单重态质子转移.....	185

## 目 录

---

4.4 结论.....	198
4.5 参考文献.....	198
第五章 研究工作的创新性.....	204
附录.....	205
攻读博士学位期间发表与交流的论文.....	205
攻博期间所获奖项.....	208
致谢.....	209

厦门大学博硕士论文摘要库

# 超分子体系中的电子转移和质子转移

## 摘要

本论文共分五章。

第一章为绪论,介绍光诱导电子转移(Photoinduced Electron Transfer, PET)对于认识生物动态过程的重要意义及该领域中已取得的一些令人激动的研究成果,包括(1)氢键在调节长距离电子转移过程的功能性作用;(2) $\alpha$ -螺旋肽偶极产生的内电场对电子转移速率常数的影响;(3)简介了一些复杂的生物模拟体系,利用 PET 作为能源趋动合成 ATP;(4)质子耦合电子转移(PCET)的理论模型及发展趋势。主要评述 PET 理论和实验工作的新进展,探讨当前的发展动向,并提出论文设想。

第二章主要研究基于氢键的 PCET 荧光传感,分两节。如何将 PCET 从反应机理发展为分析学科荧光检测新原理是本论文工作的重点和特色之一。

第一节选择具有分子内扭转电荷转移(Twisted Intramolecular Charge Transfer, TICT)双重荧光(Dual fluorescence)的对二甲氨基苯甲酸(DMABOA)为荧光探针,考察了其与二苯胍(DPG)之间的质子耦合电子转移(PCET)作用过程。在非质子性有机溶剂氯仿( $\text{CHCl}_3$ )中,DPG 可猝灭 DMABOA 的双重荧光,其荧光猝灭行为符合 Stern-Volmer 理论,猝灭常数  $K_{sv}$  为  $1.3 \times 10^4 \text{ L/mol}$ ,相关系数 0.99。已知 DMABOA 在氯仿中的荧光寿命为 2ns,于是得出 DPG 对 DMABOA 的荧光猝灭速率常数  $k_q$  高达  $10^{13} \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ ,远高于扩散控制的双分子动态猝灭速率常数( $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ),因此 DPG 与 DMABOA 的作用应发生在“准分子内”。 $^1\text{H NMR}$  实验表明 DPG 与 DMABOA 形成了氢键结合物;荧



光猝灭常数具有溶剂效应；DPG 猝灭 DMABOA 双重荧光的同时亦使双重荧光的比值发生改变，即 DMABOA 荧光的猝灭伴随着其激发态分子内电荷转移性质的改变，因此，DPG 的荧光猝灭作用并非由于其与 DMABOA 形成非荧光性的基态氢键结合物所致，而应是发生于氢键结合物的激发态过程；动力学同位素效应表明质子转移与电子转移是耦合的。综上所述，DPG 与 DMABOA 之间存在氢键介导的质子耦合电子转移(Proton Coupled Electron Transfer, PCET)过程。以对二甲氨基苯甲酸甲酯(DMABOMe)、对二甲氨基苯甲酸正十二酯(DMABOO)及对二甲氨基苯甲酸四丁基铵盐(DMABOTB)取代 DMABOA 作对照实验，提出了 DPG 与 DMABOA 可能的结合位点。

在第一节系统研究 DMABOA 与 DPG 之间 PCET 过程的基础上，第二节通过改变二者的推拉电子能力以检测其电子转移的方向。首先加长 DMABOA 的电子给体部分胺氮原子的烷基链，提高 DMABOA 给电子能力，合成了七种 DMABOA 的衍生物(DAABOA)，包括对二乙基氨基苯甲酸(DEABOA)、对二丁基氨基苯甲酸(DBABOA)、(N-甲基, N-正己基)对氨基苯甲酸(HMABOA)、(N-乙基, N-正己基)对氨基苯甲酸(HEABOA)、(N-甲基, N-正十六烷基)对氨基苯甲酸(HdMABOA)、(N, N-二正十六烷基)对氨基苯甲酸(DHdABOA)和(N, N-二苯基)对氨基苯甲酸(DPABOA)。这一系列化合物都具有激发态分子内电荷转移(ICT)的特性，并发射典型的双重荧光(DPABOA 除外)，位于短波长的荧光峰为局部激发态(LE)，位于长波长的为 ICT 态，对二烷基氨基部分为电子给体，羧基为电子受体，因而其电荷转移荧光峰随胺氮原子给电子能力的增大而增强。选择 DPG 为底物，HEABOA 为探针，以核磁共振滴定法得出二者基态的结合常数为  $3.8 \times 10^2$  L/mol，结合比 1:1。与 DMABOA 类似的研究表明，DPG 对这一系列 ICT 化合物猝灭作用的机理为氢键介导的 PCET，但猝灭常数随着 DAABOA 给电子能力的提高而减弱。我们从另一角度考虑，合成了 DPG 的衍生物——二苯基硫脲(DPS)和二苯脲(DPO)，其给电子能力依

次减弱，考察二者与 DMABOA 的激发态相互作用。随着 DPG 形成氢键部分拉电子能力提高，猝灭常数减小。结合 DMABOA 的四丁基铵盐 DMABOTB 与 DPG 有类似的反应过程得出，在 DMABOA 与 DPG 的 PCET 过程中，DPG 既是电子给体也是质子给体；DAABOA 为电子受体也是质子受体。测量这两个不同系列化合物在乙腈中的氧化还原电位，求得电子转移反应的趋动力吉布斯自由能  $\Delta G^0$ ，结果与上述动力学结论相符。对于同一猝灭剂， $\Delta G^0$  的排序为 DMABOA > HMABOA > DEABOA > DBABOA ~ HEABOA；对于相同的探针分子， $\Delta G^0$  的排序为 DPG > DPS > DPO，与拉电子能力相反。结合 Marcus 电子转移理论中关于电子转移速率常数与自由能的关系，预估了反应的溶剂重组能。

DAABOA 的分子内电荷转移机制由于其羧基与胍基形成氢键而拓展为“准分子内”质子耦合电子转移，导致原 ICT 荧光发生显著改变而实现分子传感，成为一种新的荧光传感检测原理。将 DMABOA 中的甲基取代基改变为苯基(DPABOA)旨在拓展荧光探针分子的设计思路，DPABOA 与 DPG 之间依然存在 PCET 过程，从而延伸 PCET 传感的应用范围。需要注意的是，DPABOA 与 DAABOA 相比，其光物理性质发生了很大的改变，这种异常的现象正表明它可能隐藏着一些亟待认知和解决的基本光物理问题，因而将在第三章详细讨论其机理。

第三章合成了四种对氨基苯甲酸(ABA)衍生物，4-(N-苯氨基)苯甲酸(PABOA)，4-(N, N-二苯氨基)苯甲酸(DPABOA)，4-(N-苯氨基)苯甲酸乙酯(PABOEt)和 4-(N-异丙基氨基)苯甲酸(iPrABOA)，测定了它们在不同极性溶剂中的荧光光谱和吸收光谱。在非质子极性溶剂中，虽然 PABOA 和 DPABOA 的吸收光谱谱峰位置和形状不同，但却均发射具有 ICT 特征的单重荧光。值得注意的是，除在环己烷中二者的荧光最大发射波长有差别(前者为 371nm，后者为 401nm)外，在其它极性溶剂中如乙醚(DEE)、四氢呋喃(THF)、二氧六

环(DOX)、乙酸乙酯(EtAc)、三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ )、二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )和乙腈(ACN)中荧光光谱的形状与最大发射波长位置都相同,只是后者的荧光半峰宽窄于前者约  $1000\text{cm}^{-1}$ ,但量子产率高于前者的。为了分析产生这种现象的原因,我们合成并研究了其同系物 PABOEt 和 iPrABOA 的光物理行为,结果表明 PABOA、PABOEt 和 DPABOA 这一系列 N-苯基取代 ABA 衍生物的光物理行为与常见的 N-烷基取代的分子内电荷转移(ICT)化合物(如 4-(N,N-二甲氨基)苯甲腈(DMABN),苯甲酸(DMABOA),苯甲酸乙酯(DMABOEt)及不具有 ICT 荧光特性的化合物 4-(N-甲氨基)苯甲腈(MABN)、苯甲酸(MABOA)、苯甲酸乙酯(MABOEt)等的发射机制明显不同。实验还观察到质子性醇溶剂对这类化合物的荧光行为有显著影响,如在甲醇(MeOH)中单重荧光峰蓝移,只发射位于短波长的峰(Locally excited, LE),在叔丁醇(t-BuOH)中则只发射 ICT 峰。详细研究表明造成这种差异的主要原因是醇羟基与胺氮原子之间形成氢键所致。氢键的形成一方面破坏 N-苯基的共轭程度,降低氮原子的平面性;另一方面使 N-苯基的给电子能力下降,两方面均不利于 ICT 的形成,因此提高了 LE 态的布居而观察到双重荧光。结合上述实验现象及结果分析,我们指出 PABOA、DPABOA 和 PABOEt 特异的荧光发射行为与胺氮原子的孤对电子与苯取代基共轭而致使电子处于离域状态有关,而非立体效应所致。

第四章的内容从研究 N-(1-萘基)氨基乙酸(1-NAA)的光物理性质开始,共分四部分。

首先利用 pH 荧光滴定法研究了 1-NAA 激发态的分子内电荷转移(ICT)和电子转移(ET)。1-NAA 的 pH 荧光滴定曲线呈“ $\Omega$ ”型,在 pH4.1 和 pH11.6 有两个突跃,分别对应于羧基和铵阳离子的激发态  $\text{pK}_a^*$ ,均大于其基态的  $\text{pK}_a$  2.64 和 10.83,前者的变化较大,研究表明这可能是由于激发态时发生萘环向铵阳离子的 ICT 削弱了铵离子对羧基的正诱导效应所致。

其次研究了阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十六烷基

三甲基氯化铵(CTAC)对 1-NAA 荧光光谱的影响。在高 pH 水溶液中,低至  $10^{-4}$  mol/L 的 CTAB 即可诱导 1-NAA 的双重荧光发射,分别位于 447nm 和 545nm,双重荧光强度的比值随 CTAB 浓度增大而增大,在其形成胶束后趋于稳定。在类似的体系中阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)和短链的阳离子表面活性剂四丁基溴化铵(TBAB)在胶束形成前后均未引起 1-NAA 荧光发射峰位置和强度的变化。研究表明:CTAB, CTAC 与 1-NAA 经静电作用形成中性离子缔合物在水溶液中簇集有利于双重荧光的形成。

第三部分着重考察 1-NAA 形成双重荧光的原因。前文观察到在高 pH 水溶液中 CTAB、CTAC 可诱导 1-NAA 产生双重荧光,表观上是 CTAB 诱导 1-NAA 激基缔合物(Excimer)所致,然而 1-NAA 的浓度效应却与 Excimer 的形成机理相悖。为了探明双重荧光的来源,合成了 1-NAA 的衍生物,N-(2-萘基)氨基乙酸(2-NAA)、1-萘胺(1-NA)、2-萘胺(2-NA)、N-(1-萘基)乙二胺(1-NEDA)、N,N-(1-萘基)氨基二乙酸钠(1-NADA)、N-甲基,N-(1-萘基)氨基乙酸甲酯(MNAA)、N,N-(2-萘基)氨基二乙酸钠(2-NADA)和 N,N-二甲基-1-萘胺(DMAN)。比较这些化合物在相同体系中的荧光光谱可知,氨基上含有可离解氢原子的分子发射双重荧光而不含氢原子的则只有单重荧光,因此得出结论,高 pH 水溶液中 CTAB、CTAC 诱导含氨基氢的萘胺类衍生物(NAs)所产生的双重荧光系氨基的激发态质子转移所致,短、长波长的荧光峰分别对应中性的 NAs 和其共轭碱。同样的 pH 范围内并没有观察到 NAs 的紫外吸收光谱的变化,NAs 的激发态分子内电荷转移(ICT)无疑促进了中性氨基的去质子过程。

第四部分是在第三部分探讨萘胺及其氨基单取代衍生物(NAs)在高 pH 介质中双重荧光的来源,揭示其内因是激发态 ICT 促进氨基质子转移(Proton Transfer, PT)而非形成激基缔合物(Excimer)的基础上,研究高 pH 水溶液中 1-NAA、1-NA、1-NEDA 和 2-NA 的双重荧光,并利用双重荧光滴定法估计 NAs 的激发态酸碱电离平衡常数  $pK_a^*$  在 14-15 之间,根据 Weller 方程估算

1-NA 的基态  $pK_a$  为 22。在高 pH 水溶液中，氨基阴离子向水分子的电子转移导致 NAs 的荧光强度下降近百倍，不利于方法原理的建立。已知阳离子胶束及拉电子基团可降低弱酸的基态  $pK_a$ ，于是我们研究了阳离子胶束和氨基取代基推拉电子能力对  $pK_a^*$  的影响。实验结果表明，尽管阳离子表面活性剂可诱导 NAs 长波长荧光的形成，但其激发态  $pK_a^*$  与阳离子胶束及氨基取代基的推拉电子能力无明显关联，这显然与基态的现象不同。我们推测若氨基带有拉电子取代基，如 1-NAA，一方面会促进其氨基的酸式离解，另一方面会阻碍有利于酸式离解的激发态 ICT，净结果，ICT 促进的  $pK_a^*$  与取代基的推拉电子能力无关。类似的分析也可用于解释阳离子胶束与  $pK_a^*$  的弱相关性。CTAB、CTAC 一方面会诱导双重荧光的形成，另一方面，其疏水微环境的低极性会提高 ICT 的活化能垒而阻碍 ICT，净结果，阳离子胶束对 NAs 的  $pK_a^*$  几无影响。由于 NAs 的  $pK_a^*$  大约在 14 左右，有一定的误差，为了验证上述推测的合理性，研究了 2-萘酚(2-NOH)在 CTAB 存在下双重荧光比值和 pH 的关系图并与水溶液中的相比较，发现 CTAB 可诱导并降低 2-NOH 双重荧光发射的 pH 值，但并未改变其  $pK_a^*$ ，与上述结论一致，从而证实推测是合理的。

第五章总结本论文的创新性。

应当指出，本论文中有关 PCET 与 ICT 相结合发展荧光检测新原理的工作处于初步阶段，其应用还有待于实验和理论的进一步研究和证实，但是，本论文有益的探索显然已为相关方向的发展搭起一座坚实的桥梁。

### 关键词

分子间氢键，质子偶合电子转移，分子内电荷转移，双重荧光，取代对氨基苯甲酸，N-苯氨基共轭效应，pH 滴定，萘胺的激发态质子转移，胶束效应，取代基效应，荧光传感

## Electron Transfer and Proton Transfer in Supramolecular Systems

### Abstract

This dissertation consists of five chapters.

In Chapter One, highlights of new findings in electron transfer studies, in which elegant synthetic model systems were used to address important fundamental questions, were briefly described. The main examples include: (1) efficient long distance electron transfer mediated by hydrogen bonds; (2) the influence of internal electric fields on the rate of electron transfer in  $\alpha$ -helical peptides; (3) construction of a biomimetic proton pump driven by photoinduced electron transfer; (4) the experimental and theoretical development of proton coupled electron transfer (PCET). The research proposal for this dissertation was also presented.

In Chapter Two, proton coupled electron transfer from diphenylguanidine to the dual fluorescent *p*-dialkylaminobenzoic acids was studied. This chapter was divided in two sections.

Proton-coupled electron transfer (PCET) has deserved attention since the first proposal of the proton translocation driven by electron transfer by Mitchell. Much work in experimental and theoretical has been done in the field owing to the importance of PCET on prediction of energy-storing processes of photosynthesis and respiration. Most of the reported work on PCET, however, has been focused on inorganic fields such as oxoruthenium polypyridyl and iron bi-imidazoline

complexes donors and acceptor. PCET usually occur in molecules with functional groups linked by a hydrogen bond that serves as interface mediating electron transfer: the charge redistribution connected to electronic excitation alters the acid-base properties of these groups, leading to proton transfer along the hydrogen bond in a tautomerization process. We designed, based on the important recognition reaction between guanidium and carboxylate, *p*-dimethylaminobenzoic acids (DMABOA) that bear carboxylic group of hydrogen bonding capacity and emit interesting intramolecular charge transfer (ICT) dual fluorescence. The ICT typical dual fluorescence of DMABOA in aprotic polar solvent such as chloroform was monitored in the presence DPG. A Stern-Volmer quenching behavior was found and the quenching rate constant was  $10^{13} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

In Section One, PCET was proposed as the mechanism for the quenching behavior of DPG to 4-(dimethylamino)benzoic acid (DMABOA) based on the following experimental results: (1) the dependence of quenching constants on solvent polarity; (2) the intermolecular hydrogen bond between DPG and DMABOA and the quenching rate constants were above  $10^{13} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  which were much higher than the rate of diffusion-controlled intermolecular quenching rate constant ( $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ); (3) kinetic isotope effect was 1.2.

In Section Two, proton coupled electron transfer in hydrogen bonded donor-acceptor system and the electron transfer driving force Gibbs free energy were studied. In order to find out the electron transfer orientation, we synthesized on the one hand, a group of DMABOA derivatives (DAABOA), *p*-diethylaminobenzoic acid (DEABOA), *p*-dibutylaminobenzoic acid (DBABOA), *p*-(*N*-methyl, *N*-hexyl)benzoic acid (HMABOA), *p*-(*N*-methyl, *N*-hexyl)benzoic acid (HMABOA) and *p*-diphenylbenzoic acid (DPABOA). On the other hand,

diphenylthiourea (DPS) and diphenylurea (DPO) were synthesized as the derivatives (DPX) of DPG. The solvent polarity dependence of the fluorescence quenching rate constants of DPX to DAABOA and the direct NMR titration, together with the obvious isotope effect established that the quenching occurred within 1:1 hydrogen bonded mediated PCET. The most interesting result was that the quenching rate constants decreased with increasing size of alkyl substitution at the amino moiety of the acid (DAABOA). For the DPG quencher, the order of the quenching constants was DMABOA>HMABOA>DEABOA>DBABOA ~ HEABOA. The direction of the motion of transferred electron was then suggested to be from DPG to DAABOA. In addition, that a dramatic decreased quenching constant was found with the quenching behavior of DPS and DPO also testified the orientation. For the same DAABOA, the quencher action order was DPG>DPS>DPO. The similarity of the interaction between DPG and DMABOA or its tetrabutylammonium salts DMABOTB showed that the hydrogen of carboxyl was not involved in the hydrogen. We therefore, considered that the quenching behavior was originated from PCET with DPG as the electron and proton donor and DAABOA as the electron and proton acceptor. Indeed, we measured the driving force between DPX and DAABOA in acetonitrile and found  $\Delta G^0$  was in good agreement with the kinetic results. The driving force difference also gave a sound evidence of the reason that the quenching by DPS and DPO far less than that of DPG. A proton transfer coupled electron transfer mechanism was hence assumed for the fluorescence quenching and the electron transfer was discussed within the framework of Marcus theory. A clue for designing chemical sensing system based on PCET mechanism was proposed. It should be noted that there was something unusual with the photophysical character of DPABOA, one of the derivatives of DAABOA, which would be discussed in



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库