

# 含联萘基团的手性聚芳醚酮类环状齐聚物修饰电极的制备及其对色氨酸/磷钨杂多酸超分子化合物的手性识别

杨利国, 金海燕, 王永国, 崔岩, 曹晖, 贲腾, 张万金

(吉林大学化学学院, 长春 130012)

**摘要** 用溶剂诱导的含联萘基团的手性聚芳醚酮类环状齐聚物(S-PENEKC)制备修饰电极, 利用循环伏安法实现了对D, L, DL-色氨酸/磷钨杂多酸的超分子化合物(D, L, DL-H<sub>3</sub>Trp<sub>2</sub>-[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>])的手性识别。

**关键词** 修饰电极; 手性识别; 联萘类刚性环状齐聚物; 手性超分子化合物

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)06-1235-05

基于结构的轴不对称性、多种功能性及高度稳定的手性构型, 联二萘类化合物在不对称催化合成、手性识别、手性诱导和新型材料构筑等方面发挥重要作用<sup>[1~6]</sup>。由于其优异的性质及独特的孔穴结构, 联二萘类刚性环状分子在基础与应用研究中引起人们的广泛关注, 在分子识别及主-客体化学方面具有广阔的应用前景<sup>[1,7~12]</sup>。联二萘类手性分子在外界环境(宏观外力、温度、溶剂等)诱导下可发生手性信号的改变<sup>[13]</sup>, 进一步拓宽了其应用范围。

本文研究的具有手性识别作用的手性主体是含联萘基团的手性聚芳醚酮类环状齐聚物(S-PENEKC), 手性客体是D, L, DL-色氨酸/磷钨杂多酸的超分子化合物(D, L, DL-H<sub>3</sub>Trp<sub>2</sub>-[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>])。针对H<sub>3</sub>Trp<sub>2</sub>-[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]在组成和结构上的特点, 通过考察D, L, DL-H<sub>3</sub>Trp<sub>2</sub>-[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]在裸玻碳(GC)电极、非手性聚芳醚酮类环状齐聚物PEAEKC修饰的GC电极以及不同溶剂诱导的S-PENEKC修饰的GC电极上的循环伏安行为, 证实了THF诱导的S-PENEKC对3种构型的色氨酸/磷钨杂多酸的超分子化合物具有手性识别作用。此外, 振动圆二色谱(VCD)研究发现溶剂诱导可以改变含联萘基团的手性聚芳醚酮类环状齐聚物中联萘基团的二面角, 而联萘基团的二面角的变化在很大程度上影响了其对手性客体的手性识别能力。因此, 通过溶剂诱导可以改变含联萘基团的手性聚芳醚酮类环状齐聚物中联萘基团的二面角, 进而可以实现对手性客体的可控识别。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Bruker Vector 22 红外光谱仪, KBr 压片。Bruker-500 核磁共振谱仪, DMSO-d<sub>6</sub>为溶剂, 四甲基硅烷作内标。振动圆二色谱: 采用 Bruker Vector 22 型傅里叶红外光谱仪, 配置 PMA37 附件箱, 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描时间 4 h, 测试范围 1300 ~ 1800 cm<sup>-1</sup>, 应用 OPUS 软件包进行数据处理, 液体池为 CaF<sub>2</sub>窗片, 池厚 0.1 mm。Flash Ea 1112 元素分析仪。上海精密科学仪器有限公司 WZZ-2S 型数字式自动旋光仪, CHCl<sub>3</sub>为溶剂。Siemens CCD Smart X 射线单晶衍射仪, 273 K, 0.35 mm × 0.07 mm × 0.07 mm 单晶, Mo K $\alpha$  射线( $\lambda = 0.071073$  nm),  $\omega$  扫描方式,  $1.81^\circ \leq \theta \leq 28.13^\circ$  范围内收集数据。BAS-100B 循环伏安电化学工作站。Ag/AgCl 饱和电极为参比电极, 铂丝电极为辅助电极, 玻碳电极(CH Instruments, Inc. CHI 104)为工作电极。所用试剂均为国产市售分析纯试剂。

收稿日期: 2008-09-26

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50403002, 20854001)资助。

联系人简介: 贲腾, 男, 博士, 副教授, 主要从事螺旋状高分子的合成及性质研究。E-mail: tben@jlu.edu.cn

## 1.2 实验过程

1.2.1 PEAEKC 和 S-PENEKC 的合成 化合物 PEAEKC 参照文献[14]方法合成。化合物 S-PENEKC 参照文献[15]方法合成。PEAEKC 和 S-PENEKC 的结构式见 Scheme 1。

1.2.2 色氨酸/磷钨杂多酸超分子化合物( $H_3Trp_2-[PW_{12}O_{40}]$ )的合成与表征 取 $D$ ,  $L$ 或 $DL$ -色氨酸0.82 g(4 mmol)和磷钨杂多酸4.00 g(1.33 mmol), 分别溶于10 mL(1 mol/L)稀盐酸溶液中。在电磁搅拌下将10 mL $D$ ,  $L$ 或 $DL$ -色氨酸的盐酸溶液滴加到同体积的磷钨杂多酸盐酸溶液中, 搅拌, 溶液中缓慢析出深紫色晶体, 继续搅拌数小时, 静置, 减压分离, 用1 mol/L盐酸溶液洗涤晶体3次, 抽干, 于30 °C真空烘箱中干燥24 h, 得到深紫色晶体( $H_3Trp_2-[PW_{12}O_{40}]$ )。

$D-H_3Trp_2-[PW_{12}O_{40}]$ : IR,  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 1080( $\nu_{\text{as P-O}_a}$ ), 982( $\nu_{\text{as W=O}_d}$ ), 901( $\nu_{\text{as W-O}_b}$ ), 798( $\nu_{\text{as W-O}_c}$ )。  
 $^{31}\text{P NMR}$ (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ : -15.896。  
 $^{183}\text{W NMR}$ (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ : -88.989。元素分析实测值(%,  $PW_{12}\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_{44}\text{N}_4$ 计算值): C 8.00(8.04), N 1.67(1.70), P 0.97(0.94), W 67.14(67.08)。晶体结构为四方晶系,  $P4_32_12$ 空间群, 晶胞参数 $a = 1.57487(3)$  nm,  $b = 1.57487(3)$  nm,  $c = 4.8084(2)$  nm,  $V = 11.9260(6)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_c = 3.720$  Mg/m<sup>3</sup>,  $M_r = 3339.67$ ,  $\mu = 23.175$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 11752$ , 最后的一致性因子 $R = 0.0605$ ,  $wR = 0.1454$ 。

$L-H_3Trp_2-[PW_{12}O_{40}]$ : IR,  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 1078( $\nu_{\text{as P-O}_a}$ ), 984( $\nu_{\text{as W=O}_d}$ ), 901( $\nu_{\text{as W-O}_b}$ ), 799( $\nu_{\text{as W-O}_c}$ )。  
 $^{31}\text{P NMR}$ (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ : -15.895。  
 $^{183}\text{W NMR}$ (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ : -88.974。

$DL-H_3Trp_2-[PW_{12}O_{40}]$ , IR,  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 1080( $\nu_{\text{as P-O}_a}$ ), 980( $\nu_{\text{as W=O}_d}$ ), 897( $\nu_{\text{as W-O}_b}$ ), 802( $\nu_{\text{as W-O}_c}$ )。  
 $^{31}\text{P NMR}$ (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ : -15.904。  
 $^{183}\text{W NMR}$ (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ : -89.026。

1.2.3 循环伏安电化学实验 (1) 配制1 mL 7.60 mmol/L  $D$ ,  $L$ 和 $DL-H_3Trp_2-[PW_{12}O_{40}]$ 3种构型的超分子化合物的THF溶液, 分别吸取5  $\mu\text{L}$ 于3个玻碳电极(GC)上, 干燥, 测量其循环伏安(CV)曲线。实验参数:  $E_{\text{Initial}} = 400$  mV,  $E_{\text{High}} = 400$  mV,  $E_{\text{Low}} = -600$  mV, 扫描速率: 100 mV/s, Number of segments = 2 or 30, Sensitivity(A/V) =  $1 \times 10^{-4}$ , 1.0 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。(2) 配制1 mL 7.60 mmol/L  $D$ ,  $L$ 和 $DL-H_3Trp_2-[PW_{12}O_{40}]$ 3种构型的超分子化合物的THF溶液及1 mL 6.15 mmol/L非手性环状齐聚物PEAEKC的THF溶液。先分别吸取5  $\mu\text{L}$  PEAEKC的THF溶液于GC电极上, 干燥, 再分别吸取5  $\mu\text{L}$  3种构型的超分子化合物的THF溶液于PEAEKC修饰的GC电极上, 干燥, 测量其CV曲线。实验参数同上。(3)配制1 mL 7.60 mmol/L  $D$ ,  $L$ 和 $DL-H_3Trp_2-[PW_{12}O_{40}]$ 3种构型的超分子化合物的THF溶液及1 mL 5.73 mmol/L的手性环状齐聚物S-PENEKC的THF溶液。分别吸取5  $\mu\text{L}$  S-PENEKC的THF溶液于GC电极上, 干燥, 再分别吸取5  $\mu\text{L}$  3种构型的超分子化合物的THF溶液于S-PENEKC修饰的GC电极上, 干燥, 测量其CV曲线。实验参数同上。(4)分别配置1 mL 7.60 mmol/L  $D$ ,  $L$ 和 $DL-H_3Trp_2-[PW_{12}O_{40}]$ 3种构型的超分子化合物的THF溶液及1 mL 5.73 mmol/L手性环状齐聚物S-PENEKC的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液。取5  $\mu\text{L}$  S-PENEKC的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液于GC电极上, 干燥, 再分别吸取5  $\mu\text{L}$  3种构型的超分子化合物的THF溶液于S-PENEKC修饰的GC电极上, 干燥, 测量其CV曲线。

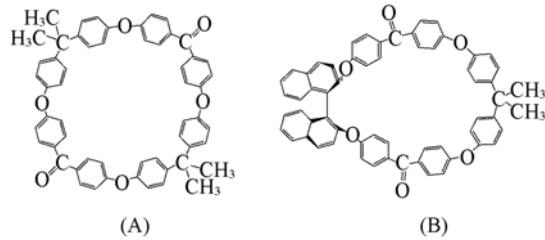
## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构

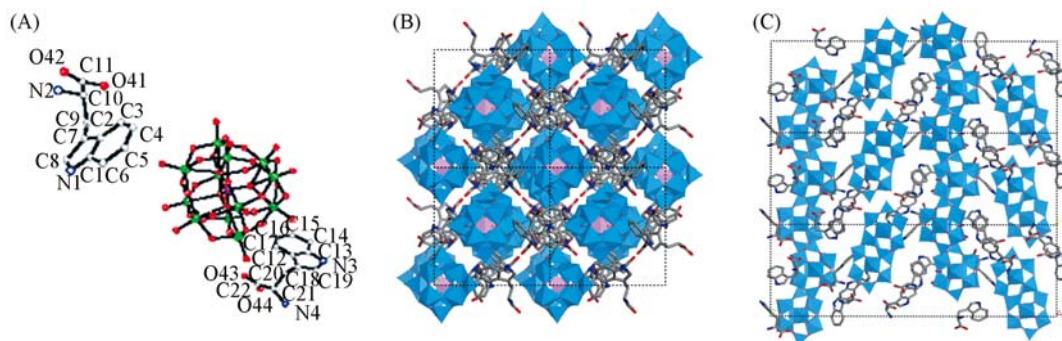
$D-H_3Trp_2-[PW_{12}O_{40}]$ 的晶体结构及沿ab面和bc面的分子排布如图1所示。由图1(C)中沿着c方向观察, 发现形成了多手性孔穴。

### 2.2 循环伏安法研究 THF 诱导的 S-PENEKC 对 3 种构型的超分子化合物的手性识别作用

参照文献[16,17]方法, 测得的循环伏安曲线如图2所示。由图2(A)可见,  $D$ ,  $L$ ,  $DL-H_3Trp_2-$

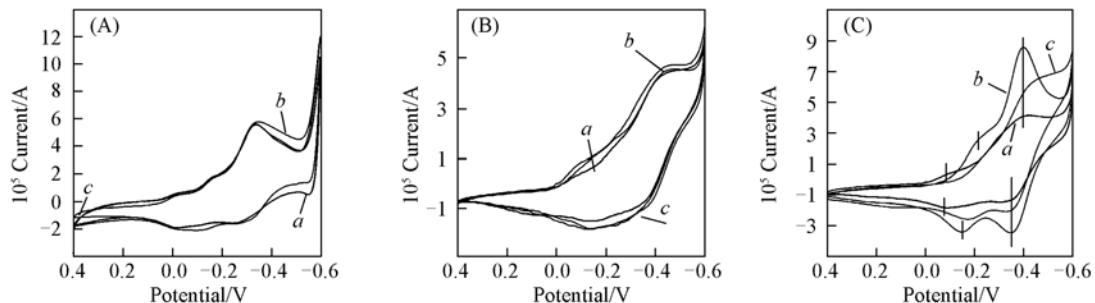


Scheme 1 Structures of PEAEKC(A) and S-PENEKC(B)



**Fig.1** Crystal structure of  $D\text{-H}_3\text{Trp}_2\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  (A), projection of the structure of  $D\text{-H}_3\text{Trp}_2\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  viewed down the  $ab$  planes(B) and  $bc$  planes(C)

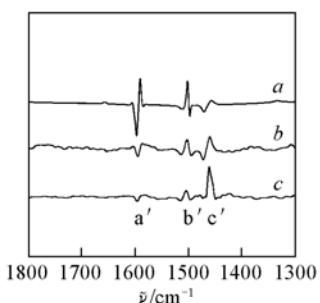
[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]均显示出2个准可逆的氧化还原过程，且每一个过程对应的氧化还原峰电位以及相应的峰形也基本相同。因此，裸电极(GC)对3种构型的超分子化合物没有手性识别作用。由图2(B)可见， $D$ ,  $L$ ,  $DL$ -H<sub>3</sub>Trp<sub>2</sub>-[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]均显示出2个准可逆的氧化还原过程。与 $D$ ,  $L$ ,  $DL$ -H<sub>3</sub>Trp<sub>2</sub>-[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]在裸电极上的循环伏安行为相比，PEAEKC修饰的GC电极改变了 $D$ ,  $L$ ,  $DL$ -H<sub>3</sub>Trp<sub>2</sub>-[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]的循环伏安行为，但其每一个过程对应的氧化还原峰电位以及相应的峰形基本相同。因此，PEAEKC修饰的GC电极对3种构型的超分子化合物也没有手性识别作用。由图2(C)可以看到， $D$ ,  $L$ ,  $DL$ -H<sub>3</sub>Trp<sub>2</sub>-[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]均显示出2个准可逆的氧化还原过程，即THF诱导的S-PENEKC修饰的GC电极改变了 $D$ ,  $L$ ,  $DL$ -H<sub>3</sub>Trp<sub>2</sub>-[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]的循环伏安行为，它们的第一对氧化还原峰电位相差很大，第二对氧化还原峰电位近似相同，但相应的峰形发生了明显的变化。因此，THF诱导的S-PENEKC修饰的GC电极对3种构型的超分子化合物发生了明显的手性识别作用。



**Fig.2** CV curves of  $D$ (a),  $L$ (b),  $DL$ (c)-H<sub>3</sub>Trp<sub>2</sub>-[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]/GC(A),  $D$ (a),  $L$ (b),  $DL$ (c)-H<sub>3</sub>Trp<sub>2</sub>-[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]/PEAEKC/GC(B) and  $D$ (a),  $L$ (b),  $DL$ (c)-H<sub>3</sub>Trp<sub>2</sub>-[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]/S-PENEKC(THF)/GC(C)

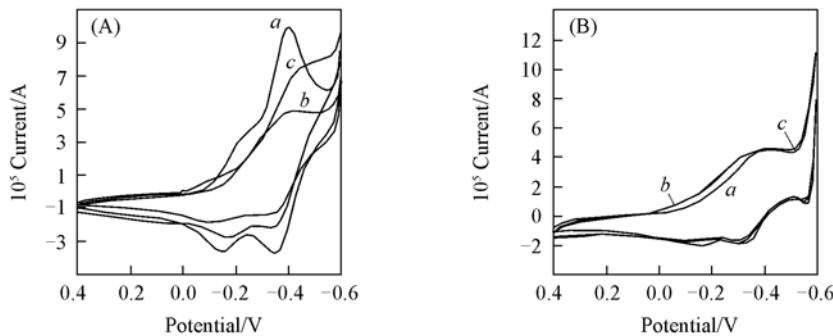
### 2.3 溶剂诱导对含联萘基团的手性聚芳醚酮类环状齐聚物的手性识别选择性的影响

图3为S-PENEKC溴化钾固体压片及在THF和CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶剂诱导后的振动圆二色谱比较<sup>[15,18,19]</sup>。图3中S-PENEKC的联萘基团VCD特征区域分为a', b', c'等3个区域。从图3可以看出，S-PENEKC在CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>和THF诱导后的VCD谱图与未诱导的固体粉末的VCD谱图相比，其VCD信号在c'区域明显增强，而前两者的VCD信号在c'区域基本一致，但在a'和b'区域，前两者的VCD信号都在减弱，相比之下，S-PENEKC在CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>诱导下的VCD谱表现出较强的VCD信号，而在THF诱导下的VCD信号则减弱明显，在a'区域，其VCD信号甚至消失。由于联萘基团的变化将最直接地影响联萘基团的二面角大小，因此可以得出S-PENEKC在不同溶剂诱导下，其联萘基团的二面角不同。由图4可知，THF诱导的S-PENEKC修饰的GC电极对3种构型的超分子化合物发生了明显的手性识别作



**Fig.3** VCD spectra of S-BN-macrocycles  
a. Solid powder; b.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  induced;  
c. THF induced.

用。图4(B)是 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 诱导的S-PENEKC修饰的GC电极对D, L, DL- $\text{H}_3\text{Trp}_2\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 3种超分子识别的循环伏安图, 其每一个氧化还原过程对应的氧化还原峰电位以及相应的峰形基本相同。即 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 诱导的S-PENEKC对3种构型的超分子化合物的手性识别能力在减弱直至消失。



**Fig. 4** CV curves of D(a), L(b), DL(c)- $\text{H}_3\text{Trp}_2\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ /S-PENEKC(THF)/GC(A) and CV curves of D(a), L(b), DL(c)- $\text{H}_3\text{Trp}_2\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ /S-PENEKC( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )/GC(B)

## 2.4 不同物质修饰电极的D, L, DL- $\text{H}_3\text{Trp}_2\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 的表面覆盖度

表1为不同修饰电极下的D, L, DL- $\text{H}_3\text{Trp}_2\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 的表面覆盖度数据, 表面覆盖度可由 $I_p = n^2 F^2 v A * \Gamma_0 / 4RT$ 估算<sup>[20,21]</sup>, 其中 $I_p$ 表示峰电流(A),  $v$ 表示扫描速度(V/s),  $A^*$ 表示接触电极面积( $\text{cm}^2$ );  $\Gamma_0$ 表示氧化还原物种的表面覆盖度( $\text{mol}/\text{cm}^2$ )。这里 $A^*$ 为电极表面积, 因为实际测试中不同修饰下的电极物质覆盖的真实表面积略有不同, 所以不同修饰之间得到的数据之间无可比性, 但一组中3个实验是平行的, 所以每组中的 $A$ 值一样, 即表1中各组数据横向之间具有可比性。

**Table 1** Surface coverage of D, L, DL- $\text{H}_3\text{Trp}_2\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ /GC by various modified

Electrode	$L\text{-H}_3\text{Trp}_2\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	$D\text{-H}_3\text{Trp}_2\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	$DL\text{-H}_3\text{Trp}_2\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$
	$10^9 \Gamma_0 / (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$	$10^9 \Gamma_0 / (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$	$10^9 \Gamma_0 / (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$
GC	3.71	3.75	3.71
PEAEKC/GC	1.24	1.51	1.29
S-PENEKC(THF)/GC	2.87	5.48	3.16
S-PENEKC( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )/GC	1.72	2.06	2.06

从表1中可以得到与2.2和2.3节一致的结论, 即裸电极、PEAEKC修饰电极和 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 诱导的S-PENEKC修饰电极的D, L, DL- $\text{H}_3\text{Trp}_2\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 的表面覆盖度之间相差很小, 裸电极、PEAEKC修饰电极和 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 诱导的S-PENEKC修饰电极对D, L, DL- $\text{H}_3\text{Trp}_2\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 没有手性识别作用。而THF诱导的S-PENEKC修饰电极的D, L, DL- $\text{H}_3\text{Trp}_2\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 的表面覆盖度之间相差明显, 对D, L, DL- $\text{H}_3\text{Trp}_2\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 有明显的手性识别作用。

## 2.5 不同物质修饰电极对D, L, DL- $\text{H}_3\text{Trp}_2\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 的识别机理

D, L, DL- $\text{H}_3\text{Trp}_2\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 3种超分子化合物中的D, L或者DL型色氨酸在酸中质子化:  $\text{C}_9\text{H}_8\text{NCH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_9\text{H}_8\text{NCH}(\text{NH}_3^+)\text{COOH}$ , 质子化得到带正电的色氨酸分子与多酸阴离子之间存在静电相互作用<sup>[22]</sup>, 此外, 色氨酸的氮原子上的氢原子与多酸上的氧原子之间还存在着氢键作用力<sup>[22,23]</sup>。等量的3种超分子化合物直接铺在裸电极上, 没有其它作用, 它们的 $\Gamma_0$ 值相似。等量的3种超分子化合物铺在PEAEKC修饰电极上时, 非手性环和3种超分子化合物之间没有手性识别作用, 所以3种超分子化合物的 $\Gamma_0$ 值相似。等量的3种超分子化合物在 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 诱导的S-PENEKC修饰电极上时, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>诱导的S-PENEKC手性环和3种超分子化合物之间手性识别作用不明显, 所以3种超分子化合物的 $\Gamma_0$ 值也相似。D, L, DL- $\text{H}_3\text{Trp}_2\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 在THF诱导的S-PENEKC修饰电极上时, L- $\text{H}_3\text{Trp}_2\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 超分子中的L色氨酸与THF诱导的S-PENEKC分子之间比D- $\text{H}_3\text{Trp}_2\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 超分子中的D色氨酸与THF诱导的S-PENEKC分子之间具有更强的相互作用, 从而它的多酸组分在电极上的吸附量比后者少, 所以L- $\text{H}_3\text{Trp}_2\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 的 $\Gamma_0$ 值小, D- $\text{H}_3\text{Trp}_2\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 的 $\Gamma_0$ 值大, DL- $\text{H}_3\text{Trp}_2\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 的 $\Gamma_0$ 值介于两者之间。

综上所述，利用溶剂诱导的含联萘基团的手性环状齐聚物制备了修饰电极，利用循环伏安法实现了对 *D*, *L*, *DL*-色氨酸/磷钨杂多酸的超分子化合物([PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>])的手性识别。目前用其它外界条件诱导的含联萘基团的手性环状齐聚物制备修饰电极，并对不同手性分子/各种杂多酸的超分子化合物进行手性识别和手性识别能力控制的研究工作正在进行中。

### 参 考 文 献

- [1] Pu L. . Chem. Rev. [J], 1998, **98**: 2405—2494
- [2] Kočovský P., Vyskočil S., Smrčina M. . Chem. Rev. [J], 2003, **103**: 3213—3245
- [3] Telfer S. G., Kuroda R. . Coord. Chem. Rev. [J], 2003, **242**: 33—46
- [4] Hamilton G. L., Kang E. J., Toste F. D., et al. . Science [J], 2007, **317**: 496—499
- [5] Murai T., Matsuoka D., Morishita K. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2007, **128**: 4584—4585
- [6] Goh M., Kyotani M., Akagi K. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2007, **129**: 8519—8527
- [7] Helgeson R. C., Mazaleyrat J. P., Cram D. J. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1981, **103**: 3929—3931
- [8] Jiang H., Lin W. B. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**: 8084—8085
- [9] Hoger S. . Chem. Eur. J. [J], 2004, **10**: 1320—1329
- [10] Takahira Y., Sugiura H., Yamaguchi M. . J. Org. Chem. [J], 2006, **71**: 763—767
- [11] Ema T., Tanida D., Sakai T. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2007, **129**: 10591—10596
- [12] Li Z. B., Liu T. D., Pu L. . J. Org. Chem. [J], 2007, **72**: 4340—4343
- [13] Kondepudi D. K., Laudadio J., Asakura K. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1999, **121**: 1448—1451
- [14] Wang J. Z., Chen C. H., Wu Z. W., et al. . J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. [J], 1999, **37**: 1957—1967
- [15] CAO Hui(曹晖), BEN Teng(贲腾), ZHANG Wan-Jin(张万金), et al. . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(9): 1724—1726
- [16] Pope M. T., Varga Jr G. M. . Inorg. Chem. [J], 1966, **5**: 1249—1254
- [17] Keita B., Nadjo L. . J. Electroanal. Chem. [J], 1987, **227**: 77—98
- [18] Cao H., Ben T., Zhang W. J., et al. . Macromol. Chem. Phys. [J], 2005, **206**: 1140—1145
- [19] Setnička V., Urbanová M., Bouř P., et al. . J. Phys. Chem. A [J], 2001, **105**: 8931—8938
- [20] Liu S. Q., Shi Z., Dong S. J. . Electroanalysis [J], 1998, **10**: 891—896
- [21] Wang J. . Analytical Electrochemistry, 3rd Ed. [M], VCH: Wiley, 2006
- [22] Wang R. Y., Jia D. Z., Zhang L., et al. . Adv. Funct. Mater. [J], 2006, **16**: 687—692
- [23] Kortz U., Saveljeff M. G., Ghali F. Y. A., et al. . Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2002, **41**: 4070—4073

### Preparation of Modified Electrode and Chiral Recognition Properties of PAEK Macroyclic Oligomer Bearing 1,1'-Bi-2-naphthyl Moiety

YANG Li-Guo, JIN Hai-Yan, WANG Yong-Guo, CUI Yan, CAO Hui, BEN Teng\*, ZHANG Wan-Jin  
(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract** Modified electrode of poly(aryl ether ketone) macrocyclic oligomer containing 1,1'-bi-2-naphthyl moiety was successfully prepared, which was used to recognize chiral supramolecules that were derived from tryptophan and tungstophosphoric acid(*D*, *L*, *DL*-H<sub>3</sub>Trp<sub>2</sub>-[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]/GC in 1.0 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) by the cyclic voltammogram method. By means of vibrational circular dichroism spectroscopy, we found that different solvents treatment could alter the plane angle of the two naphthyl groups(i. e., dihedral angle) of S-PENEKC. Therefore, the selectivity of chiral recognition based on S-PENEKC could be achieved by different solvents treatment, which was approved by the results from electrochemical experiments.

**Keywords** Modified electrode; Chiral recognize; Binaphthyl rigid cyclic oligomer; Chiral supramolecule (Ed. : D, I)