



论文

吡啶基客体分子对枝状分子表面线状模板的选择性调节

张旭, 王选芸, 王栋*, 万立骏*

中国科学院化学研究所, 分子纳米结构与纳米技术国家重点实验室, 北京 100190

*通讯作者, E-mail: wangd@iccas.ac.cn; wanlijun@iccas.ac.cn

收稿日期: 2010-12-02; 接受日期: 2011-01-25

doi: 10.1360/032010-894

摘要 利用扫描隧道显微术(STM)研究了枝状分子 BIC3 与 4,4'-联吡啶(BP), 吡啶乙炔撑衍生物(PE3, PE4)等分子在石墨表面的二元共组装结构. BIC3 分子能够在端基为吡啶基的客体分子诱导下, 形成柔性线状分子模板, 并捕捉客体分子形成线状主客体结构. 通过选择客体分子结构, 可选择性调节 BIC3 主体模板结构及最终的主客体二元结构. 例如, 客体分子吡啶端基的间距决定 BIC3-吡啶基分子主客体结构中的氢键作用方式, 而客体分子侧向宽度及吡啶环的数目影响线状主客体结构的条带间距和分子比例. 研究结果为可控构筑线状主客体纳米结构, 实现表面自组装结构的功能性提供了思路.

关键词枝状分子
氢键
自组装分子纳米结构
扫描隧道显微镜

1 引言

构筑、调控具有可控的吸附位置和排列方式的有机分子表面自组装结构, 并赋予其特殊的功能性, 为以“自下而上”的方式制备基于有机分子的纳米元件和器件提供了思路, 近年来得到广泛而深入的研究^[1, 2]. 其中, 以表面主客体结构为代表的多元复合结构的研究能够在很大程度上加深对分子间相互作用的认识, 丰富分子组装结构的种类, 增强组装结构的可控性和功能性^[3-6]. 例如, 多种表面分子网格能够作为模板, 调节 C₆₀^[7-13], 卟啉酞菁^[14-17], 有机金属配合物^[18, 19]等有机功能分子的二维结构和物理化学性质. 目前报道的大多数分子模板是刚性较强的分子网格^[3-6], 其确定的孔洞结构对客体分子的尺寸和形状要求较高, 限制了分子模板的适用性. 不同于刚性分子模板, 柔性分子模板能够根据客体分子的结构做出响应, 调

节自身结构, 因此可以适用于不同尺寸和形状的客体分子, 允许对客体分子进行特定的功能化修饰, 从而有利于调控复合结构的功能性^[17, 20].

枝状分子(monodendron)是一类具有柔曲性的骨架、复杂的分枝、多样的分子构象等结构特点的有机功能分子^[21-24]. 在表面组装过程中, 枝状分子易于形成多样的结构. 例如, 对一种 5-甲氧基间苯二酸类枝状分子 BIC 的扫描隧道显微术(STM)研究表明, BIC 在不同溶剂中或不同浓度下, 采取不同的分子构象吸附于高定向裂解石墨(HOPG)表面, 表现出异常丰富的表面自组装结构^[25-28]. 分子的柔曲性有助于构筑柔性的分子模板. 在此基础上, 利用羧基与吡啶基之间可以形成较强的 O-H...N 氢键的特点^[29], 我们构筑了可以填充不同大小、形状和数目的吡啶乙炔撑化合物的柔性线状 BIC 分子模板^[30, 31]. 模板的相邻分子带间距可根据不同的客体分子, 从 3.4 nm 调节

至 7.3 nm, 表现出结构柔性的特点. 这一线状柔性模板主要通过主客体分子间的氢键固定客体分子, 因此在确保氢键作用基团的匹配性的前提下, 可以修饰调节分子的功能模块, 构筑具有特定功能性的表面主客体结构.

为了进一步调节基于枝状分子的柔性线状模板及主客体结构, 特别是考察主体分子和客体分子的氢键作用方式对主客体复合结构的影响, 本文研究了含有三条烷基链的枝状分子 BIC3 与具有不同吡啶端基距离的客体分子 4,4'-联吡啶(BP)以及吡啶乙炔撑衍生物(PE3, PE4)在 HOPG 的二元主客体共组装结构. 它们的分子结构式如图 1 所示. BIC3 可在 HOPG 表面形成条垄状密堆积结构^[25]. 在含吡啶端基分子的诱导下, BIC3 能够与这些客体分子通过 O-H...N 氢键相互作用, 形成线状主客体结构. 不同的客体分子可选择性调节 BIC3 主体模板结构及最终的主客体二元结构. 例如, 客体分子的吡啶端基的间距决定 BIC3-吡啶基分子主客体结构的氢键作用方式; 而客体分子侧向宽度及吡啶环的数目影响主客体结构的条垄间距和分子比例. 研究结果为进一步构筑和调控表面柔性分子模板, 发展表面主客体结构提供了思路.

2 实验方法

BIC3, PE3 及 PE4 按照文献合成^[25, 32, 33], 色谱纯 BP 样品购于 Aldrich 公司. 将样品溶于辛醇溶剂中, 各取 2 μ L 枝状分子及吡啶基分子溶液, 先后滴于新解离的平整 HOPG 表面(品质 ZYB 级, Digital Instruments, Santa Barbara, CA), 制备自组装结构, 并用 STM 对其

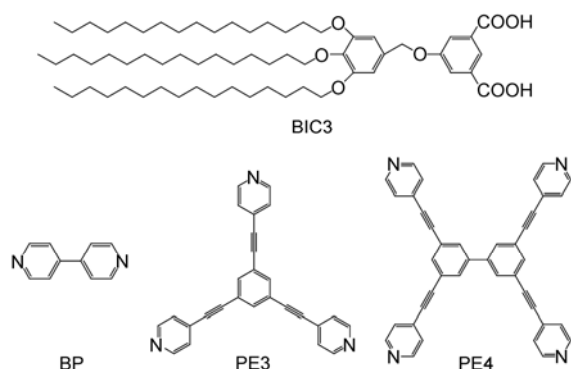


图 1 枝状分子 BIC3 与含吡啶基客体分子 BP, PE3 及 PE4 的结构

结构进行研究.

STM 实验使用 Nanoscope IIIa SPM (Digital Instruments, Santa Barbara, CA), 在室温固液界面下进行成像. STM 针尖为机械剪切的 Pt/Ir (90%/10%)丝. 所有图像均以恒流模式采集, 文中图像未作任何变换处理.

3 实验结果

3.1 BIC3-BP 线状主客体结构

将 BIC3 溶液滴加于 HOPG 表面, 先形成特征的条垄状密堆积结构^[25]. 再将 BP 溶液滴加于样品表面, 利用 STM 观察到一种线状结构. 图 2(a)是线状结构的大范围 STM 图像, 亮带和暗垄交错平行排列, 占据了整个表面. 亮带的两侧点缀着间距相等的亮点, 使亮带呈现锯齿状的形貌特征.

图 2(b)中的高分辨 STM 图像显示, 亮带和暗垄分别由分子的芳香核和烷基链形成. 每条亮带的两侧由长度约 1.2 nm 的亮棒组成, 这与 BIC3 的芳香核长度一致. 而每四个亮棒的中心填充有约 0.8 nm 的

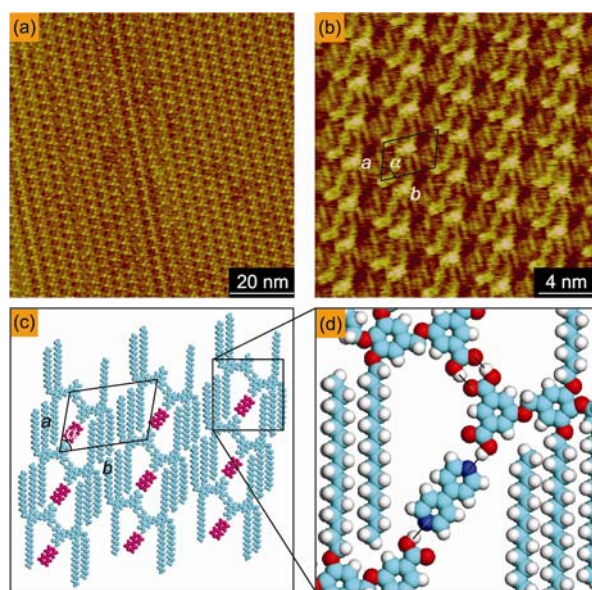


图 2 (a) BIC3-BP 线状主客体结构的大范围 STM 图像. 成像条件: $V_{\text{bias}} = 381$ mV, $I_{\text{tip}} = 324$ pA. (b) BIC3-BP 主客体结构的高分辨 STM 图像. $V_{\text{bias}} = 340$ mV, $I_{\text{tip}} = 324$ pA. (c) BIC3-BP 主客体结构的模型示意图. BIC3 主体模板与 BP 客体分子分别用天蓝和红色显示. (d) BIC3-BP 主客体结构中的氢键作用

暗棒, 这与 BP 分子的长度一致. 暗垄则是由平行排列的暗线形成, 其长度约为 1.9 nm, 与 BIC3 的十六烷基链长度一致. 由分子的形状及尺寸可以判断, BIC3 分子形成了平行排列的分子列. 分子的烷基链近似垂直于芳香核, 沿相反的方向吸附于 HOPG 表面. 相邻分子的烷基链则相互交叉排列, 这使 BIC3 分子列中相邻分子的间距约为 2.9 nm. 每两列 BIC3 分子列相对排列而形成线状主体分子模板, BP 分子作为客体分子填充于 BIC3 分子形成的分子孔洞之中. 高分辨 STM 图像还显示, 每条亮带中的相对的 BIC3 分子列错开一定的距离, 使 BIC3 分子的羧基之间尽量靠近, 这有助于羧基之间形成氢键. 另一方面, 每个 BP 分子倾斜填充于 BIC3 的分子孔洞中, 分子端基和 BIC3 的端基靠近, 这有利于吡啶基和羧基之间形成氢键.

基于 STM 的图像分析, 构建了 BIC3-BP 主客体结构的结构模型, 如图 2(c)所示. 结构单元参数为 $a = 2.9 \pm 0.2$ nm, $b = 4.0 \pm 0.2$ nm, $\alpha = 72^\circ \pm 3^\circ$. BIC3 分子列相对排列形成主体分子模板, 而 BP 分子通过氢键填充于分子模板之中. 图 2(d)显示了 BIC3-BP 主客体结构间形成的氢键, 每个 BIC3 分子的一个羧基与相邻 BIC3 分子的羧基形成一对 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键, 而另一个羧基与 BP 分子的吡啶基形成一个 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ 氢键. 这种氢键作用方式决定了每个 BIC3 的孔洞中只能填入一个 BP 分子, 形成主客体分子摩尔比例为 2:1 的主客体结构.

3.2 BIC3-PE3 线状主客体结构

将 BIC3 与 PE3 样品先后滴加于表面, 也能形成线状主客体复合结构. 图 3(a)显示了 BIC3 与 PE3 形成的线状结构的大范围 STM 图像. 锯齿状亮带和暗垄交错平行排列, 占据了整个表面. 相对于 BIC3-BP 线状结构的亮带, BIC3 与 PE3 分子形成的亮带宽度明显增加, 相邻亮带间距亦随之增至 6.3 nm.

图 3(b)中的高分辨 STM 图像显示, 亮带由两侧的亮棒和中间的两个三角形亮斑组成, 而暗垄则由烷基链组成. 测量得知, 亮棒的长度为 1.2 nm, 与 BIC3 的芳香核长度一致, 而烷基链长度为 1.9 nm, 与 BIC3 的十六烷基链长度一致. 这表明, 类似于 BIC3-BP 主客体结构, BIC3 分子列相对排列, 形成线状的主体分子模板. 分子的烷基链也采取类似的排列, 近似垂直于 BIC3 的芳香核, 沿相反方向吸附于

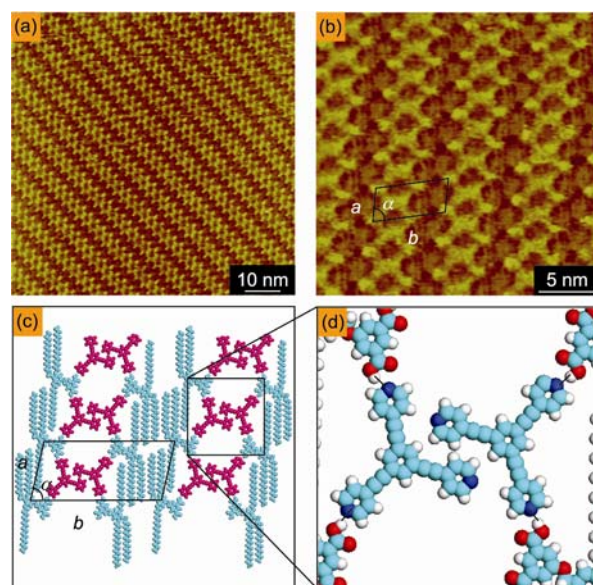


图 3 (a) BIC3-PE3 线状主客体结构的大范围 STM 图像. 成像条件: $V_{\text{bias}} = 332$ mV, $I_{\text{tip}} = 501$ pA. (b) BIC3-PE3 主客体结构的高分辨 STM 图像. $V_{\text{bias}} = 336$ mV, $I_{\text{tip}} = 324$ pA. (c) BIC3-PE3 主客体结构的模型示意图. BIC3 主体模板与 PE3 客体分子分别用天蓝和红色显示. (d) BIC3-PE3 主客体结构的氢键作用

表面. 相邻分子的烷基链相互交叉排列, 同一分子列内相邻 BIC3 的间距为 2.9 nm. 由分子的大小和形状可以判断, 亮带内的三角形亮斑为 PE3 分子. 由于每个主体分子孔洞内填入两个相对于 BP 分子更大的客体分子, 亮带的宽度明显增加, 而相邻带间距也随之增加. 另外, 由于两列 BIC3 分子间距增大, BIC3 分子间羧基不能形成氢键. 而 PE3 分子的端基与 BIC3 分子相距较近, 有利于吡啶基与羧基间形成氢键.

在 STM 图像分析的基础上, 建立了图 3(c)所示的结构模型. 结构单元的参数为 $a = 2.9 \pm 0.2$ nm, $b = 6.3 \pm 0.2$ nm, $\alpha = 77^\circ \pm 3^\circ$. BIC3 分子列相对排列形成主体分子模板, 每个分子孔洞填入两个取向相反的 PE3 分子. BIC3 与 PE3 之间可通过羧基与吡啶基作用, 形成 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ 氢键, 如图 3(d)所示. 相对的两列 BIC3 被客体 PE3 分子撑开, 其羧基间不能形成氢键. 每个 BIC3 模板的孔洞中填入两个 PE3 分子, 各提供两个吡啶基, 与 BIC3 的所有羧基形成 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ 氢键. 这种氢键作用方式导致了新型的分子模板的形成, 并决定了主客体分子的摩尔比例为 1:1.

3.3 BIC3-PE4 线状主客体结构

类似于 PE3, PE4 也可以与 BIC3 相互作用, 形成二维线状主客体复合结构. 图 4(a)是 BIC3-PE4 线状主客体结构的大范围 STM 图像, 锯齿状亮带和暗垄平行交替排列. 亮带的宽度介于 BIC3-BP 与 BIC3-PE3 结构之间, 相邻带间距为 5.4 nm.

图 4(b)中的高分辨 STM 图像显示, 亮带由两侧的亮棒和中间的四方亮斑组成, 而暗垄则由烷基链组成. 从分子的大小和形状可以判断, 亮带外侧的亮棒为 BIC3 的芳香核, 而内部的四方亮斑为 PE4 分子. BIC3 分子列相对排列, 形成类似于 BIC3-PE3 结构中的线状分子模板, 每个孔洞内填入一个 PE4 分子. BIC3 的烷基链也采取和前两种结构类似的方式, 并使同列相邻 BIC3 分子相距 2.9 nm. PE4 分子的填入使 BIC3 分子间距较大, 羧基间不能形成氢键. 而 PE4 分子的端基与 BIC3 分子相距较近, 有利于吡啶基与羧基间形成氢键.

图 4(c)是 BIC3-PE4 主客体结构的结构模型. 结构单胞的参数为 $a = 2.9 \pm 0.2$ nm, $b = 5.4 \pm 0.2$ nm, $\alpha = 83^\circ \pm 3^\circ$. BIC3 分子列相对排列形成主体分子模板, 每

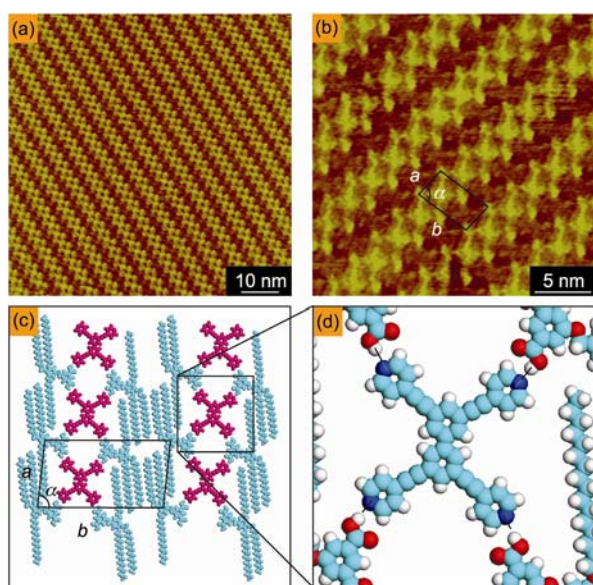


图 4 (a) BIC3-PE4 线状主客体结构的大范围 STM 图像. 成像条件: $V_{\text{bias}} = 457$ mV, $I_{\text{tip}} = 448$ pA. (b) BIC3-PE4 主客体结构的高分辨 STM 图像. $V_{\text{bias}} = 480$ mV, $I_{\text{tip}} = 520$ pA. (c) BIC3-PE4 主客体结构的模型示意图, BIC3 主体模板与 PE4 客体分子分别用天蓝和红色显示. (d) BIC3-PE4 主客体结构的氢键作用

个分子孔洞填入一个 PE4 分子. 图 4(d)显示了 BIC3-PE4 主客体结构中形成的 O-H...N 氢键. 每个主体分子模板的孔洞中填入一个 PE4 分子, 提供四个吡啶基, 并与 BIC3 的羧基形成 O-H...N 氢键. 由于一个 PE4 分子能同时满足一个主体分子孔洞内所有羧基形成氢键的需要, 因此这种结构的主客体分子摩尔比例为 2:1.

4 讨论

以上结果表明, BIC3 分子可在吡啶基分子 BP, PE3 和 PE4 的诱导下, 形成线状分子模板, 并填充这三种吡啶基分子形成线状主客体复合结构. 图 5(a)显示了 BIC3 分子模板的单侧 BIC3 分子列的结构, 分子的三条烷基链近似垂直于芳香核, 一条与另两条沿相反方向伸展, 沿 HOPG 基底晶格方向吸附, 并与临近 BIC3 的烷基链交叉平行排列. HOPG 基底对主体分子 BIC3 的吸附方式和周期性具有重要影响.

通过烷基链之间较强的范德华作用, BIC3 分子形成线形分子列. 烷基链长度和分子排列方式决定了同列 BIC3 的芳香核之间的间距为 2.9 nm. 相应地, 相邻 BIC3 分子相互靠近的两个羧基间距为 1.9 nm. 在主客体复合结构中, BIC3 分子在分子列的方向保持固定的结构, 对线形结构的形成起决定作用; 而分子列的相对位置可以根据客体分子的不同而变化,

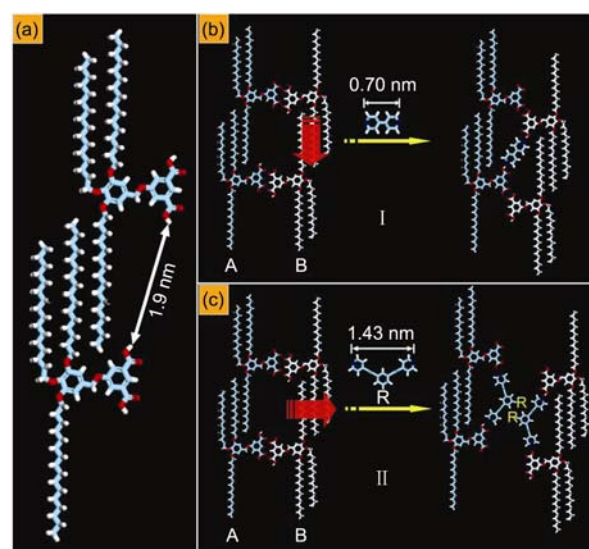


图 5 (a) BIC3 分子列的结构示意图; (b) I 型 BIC3 分子模板的形成示意图; (c) II 型 BIC3 分子模板的形成示意图

表现出极大的柔性. 如果将图 5(b), (c)中的 A 分子列固定, 则主体分子模板的柔性变化可以看作由 B 分子列沿分子列方向和垂直于分子列方向的两种运动所导致. 不同的客体分子将诱导 B 分子列以不同方式运动, 形成 I 型和 II 型线状分子模板, 并形成最终的线状主客体复合结构.

图 5(b)显示了 I 型线状分子模板的形成示意图. BP 分子的长度仅有 0.70 nm, 远小于同列 BIC3 分子的羧基间距, 因此 BP 的两个吡啶基只能与 A, B 两列分子的羧基分别形成 O-H $\cdots$ N 氢键. 由图 5(b)可见, B 分子列采取沿着分子列方向的运动方式, 调整位置使 BP 的吡啶基与 A, B 两列羧基形成 O-H $\cdots$ N 氢键. 同时, BP 分子的宽度较小, 保证了 A, B 两列分子足够接近, 其羧基间形成 O-H $\cdots$ O 氢键. 由于每个 BIC3 只有一个羧基与吡啶基形成 O-H $\cdots$ N 氢键, 因此模板的每个孔洞只填入一个 BP 分子, 形成主客体分子比例为 2:1 的复合结构. 从图中还可以看出, A 与 B 两列分子间距被羧基间形成的 O-H $\cdots$ O 氢键“开关”锁定, 这导致 I 型分子模板的孔洞大小确定, 只在较小的 BP 分子的诱导下形成.

图 5(c)显示了 II 型线状分子模板的形成示意图. 不同于 BP 分子, PE3 和 PE4 两种分子的吡啶基间距为 1.43 nm, 可以同时与同列 BIC3 分子形成 O-H $\cdots$ N 氢键. 同时, PE3 和 PE4 分子的宽度较大, B 列分子垂直于分子列方向运动, 并使 A 与 B 两列分子间距增大. BIC3 分子的羧基不再相互形成 O-H $\cdots$ O 氢键, 而全部与吡啶基形成更强的 O-H $\cdots$ N 氢键. 因此,

模板的每个孔洞可以填入两个 PE3 分子或一个 PE4 分子, 分别形成主客体比例为 1:1 或 2:1 的结构. 在 II 型分子模板中, A 与 B 分子列的位置关系主要靠客体分子确定, 因此模板可在不同大小和形状的 PE3 和 PE4 的诱导下形成, 表现出良好的柔性. 可以预见, 在客体分子的吡啶乙炔撑基团与 BIC3 分子形成 O-H $\cdots$ N 氢键的前提下, 可以选择性地改变和修饰客体分子的 R 基团, 形成具有特定功能的线状柔性主客体结构.

5 结论

在 BP, PE3 和 PE4 三种含吡啶端基的客体分子的诱导下, 枝状分子 BIC3 能够在 HOPG 表面形成柔性线状分子模板, 并填充客体分子, 形成线状主客体二元结构. 在不同客体分子的选择性调节下, BIC3 的主体分子模板表现出不同结构和柔性特征. 吡啶端基间距较小的 BP 分子诱导 BIC3 形成 I 型分子模板, BIC3 的一半羧基与 BP 分子形成 O-H $\cdots$ N 氢键, 而另一半羧基相互作用形成 O-H $\cdots$ O 氢键. 分子模板的孔洞大小也随之被确定. 而吡啶端间距较大的 PE3 与 PE4 分子诱导 BIC3 形成 II 型分子模板, BIC3 的所有羧基与客体分子的吡啶基形成 O-H $\cdots$ N 氢键. 分子模板表现出良好的柔性, 主客体结构的条垄间距和分子比例可被调节. 研究结果为进一步构筑和调控线状主客体纳米结构, 实现表面自组装结构的功能化具有理论价值.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20733004, 20821003, 20821120291, 91023013)资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Barth JV. Molecular architectonic on metal surfaces. *Annu Rev Phys Chem*, 2007, 58: 375–407
- 2 Barth JV, Costantini G, Kern K. Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces. *Nature*, 2005, 437: 671–679
- 3 Cicoira F, Santato C, Rosei F. Two-dimensional nanotemplates as surface cues for the controlled assembly of organic molecules. *Top Curr Chem*, 2008, 285: 203–267
- 4 Liang H, He Y, Ye YC, Xu XG, Cheng F, Sun W, Shao X, Wang YF, Li JL, Wu K. Two-dimensional molecular porous networks constructed by surface assembling. *Coord Chem Rev*, 2009, 253: 2959–2979
- 5 Bonifazi D, Mohnani S, Llanes-Pallas A. Supramolecular chemistry at interfaces: Molecular recognition on nanopatterned porous surfaces. *Chem Eur J*, 2009, 15: 7004–7025
- 6 Zhang X, Chen T, Chen Q, Wang L, Wan LJ. Self-assembly and aggregation of melamine and melamine-uric/cyanuric acid investigated by STM and AFM on solid surfaces. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 7708–7712
- 7 Theobald JA, Oxtoby NS, Phillips MA, Champness NR, Beton PH. Controlling molecular deposition and layer structure with supramolecular

- surface assemblies. *Nature*, 2003, 424: 1029–1031
- 8 Pan GB, Liu JM, Zhang HM, Wan LJ, Zheng QY, Bai CL. Configurations of a calix[8]arene and a C₆₀/calix[8]arene complex on a Au(111) surface. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 2747–2751
- 9 Xu B, Tao CG, Cullen WG, Reutt-Robey JE, Williams ED. Chiral symmetry breaking in two-dimensional C₆₀-ACA intermixed systems. *Nano Lett*, 2005, 5: 2207–2211
- 10 Mena-Osteritz E, Bauerle P. Complexation of C₆₀ on a cyclothiophene monolayer template. *Adv Mater*, 2006, 18: 447–451
- 11 Stohr M, Wahl M, Spillmann H, Gade LH, Jung TA. Lateral manipulation for the positioning of molecular guests within the confinements of a highly stable self-assembled organic surface network. *Small*, 2007, 3: 1336–1340
- 12 Nishiyama F, Yokoyama T, Kamikado T, Yokoyama S, Mashiko S, Sakaguchi K, Kikuchi K. Interstitial accommodation of C₆₀ in a surface-supported supramolecular network. *Adv Mater*, 2007, 19: 117–120
- 13 Yoshimoto S, Honda Y, Ito O, Itaya K. Supramolecular pattern of fullerene on 2D bimolecular "chessboard" consisting of bottom-up assembly of porphyrin and phthalocyanine molecules. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 1085–1092
- 14 Lu J, Lei SB, Zeng QD, Kang SZ, Wang C, Wan LJ, Bai CL. Template-induced inclusion structures with copper(II) phthalocyanine and coronene as Guests in two-dimensional hydrogen-bonded host networks. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 5161–5165
- 15 Huang YL, Chen W, Li H, Ma J, Pflaum J, Wee ATS. Tunable two-dimensional binary molecular networks. *Small*, 2010, 6: 70–75
- 16 Meier C, Landfester K, Kunzel D, Markert T, Gross A, Ziener U. Hierarchically self-assembled host-guest network at the solid-liquid interface for single-molecule manipulation. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3821–3825
- 17 Kong XH, Deng K, Yang YL, Zeng QD, Wang C. H-bond switching mediated multiple flexibility in supramolecular host-guest architectures. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 17382–17387
- 18 Li SS, Yan HJ, Wan LJ, Yang HB, Northrop BH, Stang PJ. Control of supramolecular rectangle self-assembly with a molecular template. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 9268–9269
- 19 Chen T, Pan GB, Wettach H, Fritzsche M, Höger S, Wan LJ, Yang HB, Northrop BH, Stang PJ. 2D assembly of metallacycles on HOPG by shape-persistent macrocycle templates. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 1328–1333
- 20 Furukawa S, Tahara K, De Schryver FC, Van der Auweraer M, Tobe Y, De Feyter S. Structural transformation of a two-dimensional molecular network in response to selective guest inclusion. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 2831–2834
- 21 Grayson SM, Frechet JMJ. Convergent dendrons and dendrimers: From synthesis to applications. *Chem Rev*, 2001, 101: 3819–3867
- 22 Tully DC, Frechet JMJ. Dendrimers at surfaces and interfaces: Chemistry and applications. *Chem Commun*, 2001, 1229–1239
- 23 Wu P, Fan QH, Zeng QD, Wang C, Deng GJ, Bai CL. Observation of functional group mediated assembling of dendritic molecules by STM. *ChemPhysChem*, 2002, 3: 633–637
- 24 Hermann BA, Scherer LJ, Housecroft CE, Constable EC. Self-organized monolayers: A route to conformational switching and read-out of functional supramolecular assemblies by scanning probe methods. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 221–235
- 25 Gong JR, Lei SB, Wan LJ, Deng GJ, Fan QH, Bai CL. Structure and dynamic process of two-dimensional monodendron assembly. *Chem Mater*, 2003, 15: 3098–3104
- 26 Zhang X, Chen Q, Deng GJ, Fan QH, Wan LJ. Structural diversity of a monodendron molecule self-assembly in different solvents investigated by scanning tunneling microscopy: From dispersant to counterpart. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 16193–16198
- 27 Zhang X, Chen T, Chen Q, Deng GJ, Fan QH, Wan LJ. One solvent induces a series of structural transitions in monodendron molecular self-assembly from lamellar to quadrangular to hexagonal. *Chem Eur J*, 2009, 15: 9669–9673
- 28 张旭, 万立骏. 枝状分子表面组装结构的形成与结构转变. *中国科学: 化学*, 2010, 40: 967–978
- 29 Steiner T. The hydrogen bond in the solid state. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 48–76
- 30 Zhang X, Chen T, Yan HJ, Wang D, Fan QH, Wan LJ, Ghosh K, Yang HB, Stang PJ. Engineering of linear molecular nanostructures by a hydrogen-bond-mediated modular and flexible host-guest assembly. *ACS Nano*, 2010, 4: 5685–5692
- 31 Zhang X, Chen T, Yan HJ, Wang D, Fan QH, Wan LJ, Ghosh K, Yang HB, Stang PJ. Hydrogen bond partner reorganization in the coadsorption of a monodendron and pyridylethynyl derivatives. *Langmuir*, 2011, 27: 1292–1297
- 32 Schweiger M, Yamamoto T, Stang PJ, Blaser D, Boese R. Self-assembly of nanoscale supramolecular truncated tetrahedra. *J Org Chem*, 2005, 70: 4861–4864
- 33 Lee J, Ghosh K, Stang PJ. Stoichiometric control of multiple different tectons in coordination-driven self-assembly: Preparation of fused metallacyclic polygons. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 12028–12029

Formation of hierarchial linear monodendron templates in response to guest molecules with pyridyl terminals on graphite surfaces

ZHANG Xu, WANG XuanYun, WANG Dong & WAN LiJun

CAS Key Laboratory of Molecular Nanostructure and Nanotechnology, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract: The two-component self-assemblies of a monodendron (BIC3) and three molecules with pyridyl terminals including 4,4'-bipyridine (BP), and two pyridylethynyl molecules (PE3, and PE4) were investigated by scanning tunneling microscope (STM) on graphite surface. It has been found that BIC3 can self-assemble into flexible and linear molecular templates to accommodate the pyridyl derivatives. By choosing guest molecules with different structures, BIC3 host templates and the ultimate host-guest structures can be selectively regulated. The distance of terminal pyridyl groups in the guest molecules determine the hydrogen bond pattern in the host-guest assemblies. Moreover, the size and the number of pyridyl groups of the guest molecules affect the unit cell parameter and molar ratio of different components in the resulted structures. The result is helpful for the fabrication of the linear host-guest nanostructures, and provides important insight to design two dimensional structures with desired functions.

Keywords: monodendron, hydrogen bond, self-assembly molecular nanostructure, scanning tunneling microscope