

덴드리틱 고분자의 응용 연구

원 종 옥 · 박 용 순 · 강 용 수

1. 머 리 말

고분자 과학의 관심은 고분자 구조를 정확히 조절하여 고분자의 특성을 증진시키는 것이다. 이를 만족시킬만한 물질로 최근에는 덴드리틱 고분자에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 덴드리머와 하이퍼브랜치 고분자로 나누어지는 덴드리틱 고분자는 가지들이 만들어내는 가장 효과적인 공간 구조를 하고 있으며, 말단에 많은 작용기를 갖고 있다. 덴드리머는 분자량 분포가 매우 좁고 세대(generation)라고 표현되는 잘 조절된 층 구조를 하고 있으며, 사슬들이 서로 엉켜있는 선형 고분자와는 달리 고유 점도가 낮고, 용해 및 혼합도가 높다. 반면에 하이퍼브랜치 고분자는 분자량 분포가 넓고 backbone에 선형 세그먼트가 포함되어 있다. 하이퍼브랜치 고분자는 덴드리머와 달리 분자의 크기나 구조를 정밀하게 제어하기는 어렵지만 쉽게 합성할 수 있는 장점이 있기 때문에 덴드리머와 함께 주목의 대상이 되고 있다.

나무와 같은 구조를 가진 덴드리머(dendrimer) [덴드론(dendron; 그리스어로 나무)과 고분자(polymer)의 합성어]는 Starburst 덴드리머를 시작으로 수많은 연구가 행해지고 있다.¹⁻³ 연구의 초기에는 특이한 구조, 또는 보다 큰 덴드리머의 합성에 대한 연구가 집중되어 왔으나, Newkome 등이 제조한 chiral 덴드리머 합성을 시작으로 응용에 대한 연구가 활발히 시작되고 있고, 특히 덴드리머 표면의 수많은 작용기는 과학자들로 하여금 표면 작용기를 이용한 덴드리머의 고 기능화에 대한 연구에 몰두하



원종옥

1986 연세대학교 화학과(학사)
1988 인하대학교 화학과(석사)
1993 미국 University of Minnesota
화학과(박사)
1994~ KIST(Post-Doc)
1995
1995~ KIST 고분자 물리 연구팀
현재 선임연구원



박용순

1990 경기대학교 화학과(학사)
1995 일본 교토대학 재료화학과
(석사)
1998 일본 교토대학 재료화학과
(공학박사)
1998 일본 나라첨단과학기술대학원
대학(Post-Doc)
1999~ 한국과학기술연구원
현재 (Post-Doc)



강용수

1976 서울대학교 공업화학(학사)
1978 한국과학원 화학과(석사)
1986 미국 Tufts University(박사)
1992~ 미국 NIST(객원연구원)
1993
1986~ KIST 고분자 물리 연구팀
현재 책임연구원

Applications of Dendritic Polymers

한국과학기술연구원 촉진수송분리막연구단(Jongok Won, Yong Soon Park, and Yong Soo Kang, Center for Facilitated Transport Membranes, Korea Institute of Science and Technology(KIST), P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

게 하고 있다. 덴드리머와 하이퍼브랜치 고분자의 물리적 성질 및 합성에 대하여는 여러 저자들의 소개 및 총설이 있다.^{1,3,4-13}

덴드리틱 고분자는 차세대 기능성 재료로 기대되고 있다. 응용 분야는 크게 1) 중심의 자유 부피가 큰 특성을 이용하는 분야, 2) 말단의 많은 반응기를 이용하는 분야, 그리고 3) 표면 특성 및 박막 형성 능력을 이용하는 분야 등으로 나눌 수 있으며, 4) 특정 성분의 운반체로서의 응용 가능성도 동시에 연구되고 있다. 그러나 덴드리틱 고분자의 비싼 가격 때문에 그 응용이 의약품 정도로 제한되고 있어 싸고 쉽게 만들 수 있는 합성방법이 개발되면 덴드리틱 고분자의 응용에 큰 진전이 있으리라 기대된다.

본 고에서는 위의 응용 분야에 대한 최근 연구 결과를 요약 정리하였다.

2. 포집(Encapsulation) 기능

덴드리틱 고분자는 그의 3차원적 공간형태로부터, 가지에 의해 내부 공간(cavity)을 갖는 모양을 하고 있다. 용매나 작은 유기물질 뿐 아니라, 염료나 형광 물질과 같은 비교적 큰 분자, 그리고 금속이온들도 덴드리머 내부공간에 포집시킬 수 있는 것으로 보고 되고 있다.¹⁴⁻¹⁹

덴드리머가 다른 분자들을 포집하거나 운반체로 사용될 수 있다는 가능성을 보여준 것은 1994년 Meijer 등이 직경이 5 nm 정도의 덴드리머 안에 작은 분자들을 포집한 덴드리머 상자를 제조함으로써 처음으로 밝혀졌다.¹⁴ 이들은 poly(propyleneimine) (PPI) 덴드리머의 64개(5세대)의 말단 amino기를 딱딱한 물질(겍질)로 개질하여 덴드리머 상자를 제조하였다. 겍질은 amino기가 tert-butyloxycarbonyl (t-BOC) 기에 의해 보호된 광학 활성 L-phenylalanine으로 치환하여 만들었다. 이는 입체적으로 커다란 아미노산 유도체가 수소 결합에 의해 표면에 밀집되어 있어 내부의 유연한 구조에 비해 상당히 딱딱한 겍질 층을 형성하여 덴드리머 상자가 되는 것으로 보인다.

이와는 달리 먼저 겍질 층을 형성한 후 guest 분자를 흡수하는 덴드리머 상자도 제조할 수 있다.¹⁶ 덴드리머의 겍질을 지방산으로 치환하여 소수성을 갖게 하여 단분자 덴드리틱 미셀을 제조하고, 이 덴드리머를 Bengal Rose 염료가 들어있는 에탄올에 담그

어 염료가 덴드리머 안으로 확산되어 들어갈 수 있게 하였다. 이렇게 제조된 덴드리머 상자는 물 속에서 내부의 염료를 방출시킬 수 없었다. 다른 흥미로운 연구로 덴드리머 상자 안에 감광제로 사용되는 Bengal Rose 분자가 포집되어 있는 경우, 적절한 조건에서는 강한 형광을 나타내는 것이 보고되었다. 따라서 나노미터 크기의 덴드리머 상자는 형광을 나타내는 표시제(fluorescent marker)로의 응용 가능성이 높다.¹⁴

이러한 덴드리머 상자의 개념을 적용하면 극성 물질들을 비극성 환경에 녹일 수도 있다.¹⁷ Cooper 등은 먼저 액체 이산화탄소에 녹는 불소화 겍질을 갖는 덴드리머를 제조한 후 이산화탄소에 녹지 않는 물질(수용성의 극성 이온 염료, methyl orange 등)을 덴드리머 내부에 포집시켰다.²⁰ 그리고 덴드리머 상자를 액화 이산화탄소에 넣으면 불소화 겍질이 녹아 포집된 것들이 방출되었다. 이러한 특성은 액상이나, 초임계 이산화탄소 용매 내에서 일어나는 화학반응에서의 반응물질 이동 연구, 오염된 물의 처리 및 복구, 또는 발효기에서부터 제조된 약의 추출, target delivery를 위해 선택적인 약의 포집에 사용할 수 있다.

포집된 분자들이 그 모양 또는 환경 조절을 통해 덴드리머 밖으로 나올 수 있도록 덴드리머 상자를 제조하는 연구도 수행되었다.¹⁵ 그림 1에 나타내었듯이, Meijer는 크기가 큰 분자와 작은 분자들이 포집된 덴드리머 상자를 만든 후, 말단의 t-BOC를 포름산으로 가수분해시켜 덴드리머의 겍질에 구멍을 내 포집된 guest 분자들의 방출을 조절하였다. 겍질의 구멍 크기를 조절하면 포집된 분자들의 크기에 따라 분리가 가능하다는 결론을 얻었다. 한편, 위의 덴드리머 상자를 12 N HCl로 처리하면 겍질에 보다 큰 구멍이 생겨 포집된 큰 분자들도 작은 분자와 같이 나왔다.

덴드리머가 작은 guest 분자를 포집하는 특성은 덴드리머 운반체 제조에도 확장할 수 있다. 덴드리머가 주변 환경에 따라 크기나 구조가 바뀌는 성질을 이용하면 intelligent delivery에 적용할 수 있다.²¹ McGrath 등은 원하는 유기 guest 물질을 덴드리머 내부의 빈 공간에 넣고, 자극 등에 의해 내부의 분자들이 선택적으로 방출할 수 있는 덴드리머 운반체 시스템을 만들었다(그림 2).¹⁸ 이와 같은 개념은 약물 방출제어 뿐 아니라, 화학 센서, 분리기술 또는 촉매에도 응용할 수 있을 것이다.

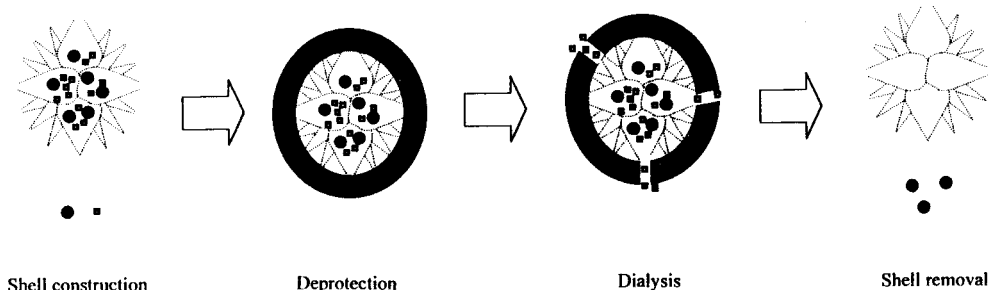


그림 1. 포집된 분자들의 모양이나 환경에 따라 방출될 수 있도록 제조된 덴드리머 상자.¹⁵

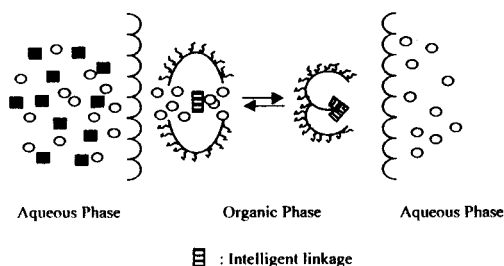


그림 2. 포집된 분자들이 환경에 따라 선택적으로 방출될 수 있는 덴드리머 운반체.¹⁸

유기물 뿐 아니라 금속도 덴드리머에 포집할 수 있다. Tan 등은 Cu^{2+} 금속이 함유된 덴드리머 nano-cluster를 제조하였는데 구리 금속은 덴드리머의 겹질에 의해 완전히 쌓여졌고, 용해도는 덴드리머의 종류에 따라 결정되었다.¹⁹ 구리-덴드리머 착체는 sulfide 이온과 반응하여 CuS , Cu_2S 의 나노화합물을 형성하는 분자 반응기 역할을 함이 보고되었다. 같은 방법으로 Tomalia 등은 poly(amidoamine) (PAMAM) 덴드리머의 표면을 개질한 후 Cu^{2+} 수용액에서 Cu-PAMAM 덴드리머 complex를 만들어 sulfide ions과 반응시켜 CuS -PAMAM nanocomposite 덴드리머를 제조하였다. 물에 10 wt%까지 녹을 수 있는 덴드리머 무기 nanocomposite은 촉매로의 응용가능성이 높다. 이 외에도 core내부에 금속을 포집하는 연구결과들은 유기금속 덴드리머 향에 서술하였다.

3. 말단 작용기의 응용

덴드리머의 가장 큰 특징은 표면에 작용기가 많다는 것이다. 따라서 표면 작용기를 화학적으로 개질

한 덴드리머의 응용에 대하여 활발히 연구되고 있다. 표면 개질은 덴드리머 자체의 성질을 바꿀 뿐만 아니라 물리적 기계적 성질도 변화시키는 것으로 알려져 있다.¹¹ 즉 덴드리머의 친수성 표면이 친유성으로 바뀌고, 친핵성 덴드리머는 친전자성으로 바뀔 수 있다.²² 응용분야는 촉매,²² 전기전도체,²³⁻²⁵ 액정,²⁶ 형광 재료,²⁷ 그리고 광자 흡수제²⁸ 등이 있다.

Froehling은 폴리우레탄 반응 촉매로 표면 작용기가 있는 덴드리머를 사용하여 연구를 수행하였다.²⁹ 보통 폴리우레탄은 diazabicyclooctane(DABCO) 또는 1,3-bis(dimethylamino) propane(BDAP)을 촉매로 사용하여 폴리이소시아네이트[methylenediphenyl isocyanate 또는 toluene diisocyanate]와 폴리올[polypropylene glycol]의 반응에 의해 합성된다. 하지만 dimethylamino 말단기를 가진 PPI 덴드리머인 ASTRAMOL을 폴리우레탄 반응 촉매로 사용하였는데, BDAP만큼의 활성은 있으나 DABCO보다는 활성이 절반정도로 떨어졌지만 냄새가 없는 장점이 있었다.

덴드리머의 기본 가치와 표면 작용기의 화학적 성질을 서로 다르게 합성하면 단분자 미셀이 되어 재미있는 성질이 나타난다.³⁰ 내부는 소수성이고 표면은 친수성인 알콜기를 도입한 덴드리머는 알콜에 잘 녹으나 클로로포름이나 물에는 소량만 녹는다. 이 덴드리머의 알콜기를 ruthenium tetroxide로 산화시켜 산으로 변화시키면 물에 녹는 카르복실레이트-암모늄 착체를 만들 수 있다(그림 3).^{31,32} 이와 같은 덴드리머는 diphenylhexatriene, chlortetracycline, pinacyanol chloride같은 비극성 분자를 덴드리머 내부에 함유할 수 있다. 이 덴드리머는 서로 뭉치지 않고 단분자 미셀처럼 움직이고 수용액에서 유기물질을 흡수하는 데 응용이 기대되고 있으며, 계면 활성제로도 응용이 가능하다. 이러한 미셀은 폐수 처

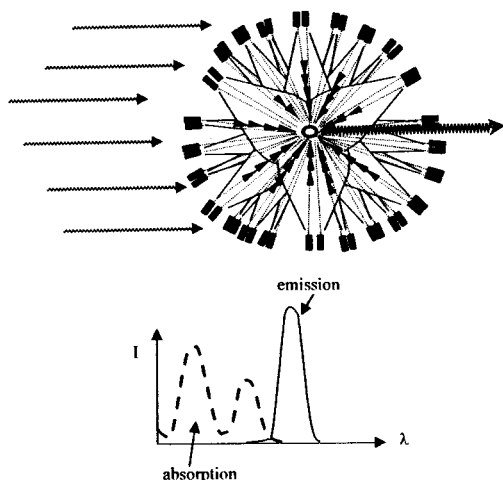


그림 3. 단분자 미셀.³¹

리 시스템에서 독성 물질들을 비활성화 시키거나, 발효공정에 있어서 특정 성분을 추출 등 응용 가능성이 크다. 일반적으로 이러한 덴드리머 미셀은 내부에 비극성을, 겹질에는 극성을 나타내고 있어, 내부에 갖고 있는 소수성 때문에 물에는 녹지 않는 pyrene과 같은 유기물질을 용해시키거나 농축시킬 수 있다. 한편 친수성인 PPI덴드리머의 표면을 소수성인 알킬기로 치환하여 역(inverted) 단분자 덴드리머 미셀을 만들 수도 있다.^{16,33}

상업화되어 있는 PAMAM의 표면 작용기를 변화시켜 필요한 기능을 부여하는 예를 간단히 소개하겠다. Wiener 등은 PAMAM 덴드리머 표면의 아민기와 isothiocyanate를 반응시켜 dendrimer-base macromolecular magnetic resonance imaging (MRI) contrast agents를 제조하였고 그 특성을 분자 동역학으로 고찰하였다.^{27,34} de Leuze-Jallouli 등은 친수성 PAMAM 덴드리머를 화학적 안정성이 높고 소수성인 실리콘 화합물로 표면 개질하였다.³⁵ Frey 등은 안정한 carbosilane 덴드리머의 표면에 액정 또는 생활성 화합물을 도입하여 일정 크기 또는 일정한 표면 밀도를 갖는 액정 덴드리머, 단백질 입자를 합성하였다.²⁶ 이러한 나노미터 크기의 덴드리머는 젖는 성질과 흡착 성질이 우수하여 계면활성제, 분자 반응기, 또는 transport vehicles 등의 응용이 가능하다. 한편으로 Miller 등은 1-5세대의 PAMAM덴드리머의 표면을 diimide anion radical로 개질하여 전기전도성이 있는 덴드리머를 제조하였다.^{23,24} 막 형태에서 높은 전도성($\sigma=10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$)을 보였으며 성형가공이 용이하여 새로운 전도성 재

료로 주목받고 있다.

4. 광특성 응용

나무는 광합성의 에너지원인 태양광을 포집하기에 좋은 공간형태를 갖고 있다. 나무와 같은 형태를 갖고 있는 아조덴드리머를 사용하여 Aida 등은 덴드리머의 광 포집작용을 찾아내었다.³⁶ 방향족 아조화합물은 대표적인 photochromic 분자로 자외선, 가시광선으로 여기시키면 trans-cis로 이성화한다. 크기가 큰 아조 덴드리머에 적외선을 조사하면, 중심의 아조 단위가 cis에서 trans로 이성화한다. 이 경우 크기가 큰 덴드리머 조직이 다수의 적외선 광자를 포집하고 그 에너지가 융합하여 이성화하는데 필요한 에너지가 나오는 것으로 보인다. 한편 충분한 분자 크기를 갖지만 구형이 아닌 덴드론은 적외선에 의한 이성화가 되지 않는 결과로부터 덴드리머의 공간 형태가 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있었다.³⁶ 이 외에도 적외선이 아닌 자외선을 대상으로 한 광포집 안테나 작용을 나타내는 덴드리머도 합성되어 분자 크기, 형태, 에너지 구배 등과 광포집 안테나 작용과의 관련이 연구되고 있다.³⁷

덴드리머 표면의 작용기를 발색단으로 바꾸면 광량자를 흡수하여 에너지를 효과적으로 중심의 laser dye에 전달시켜 스스로 형광을 낼 수 있는 덴드리머도 만들 수 있다.³⁸ 그림 4에 나타냈듯이 덴드리머 표면의 많은 발색단은 빛을 효과적으로 흡수하고 응집하는 안테나 역할을 하여 형광을 방출할 수 있게 한다. 한편으로 발색단을 가진 기본 물질을 공유결합을 통해 덴드론을 제조하여 덴드론의 focal point에 에너지가 이동해 들어오도록 제조한 분자 안테나도 있다.^{28,39} 덴드리머 내의 에너지 전달은 덴드리머의 세대와 에너지 구배에 영향을 받는 것으로 알려져 있다.³⁷ 이러한 덴드리머는 적은 에너지로도 “다광자 과정(multi-photon process)”으로 안테나 분자가 다수의 광자를 포집함으로써 에너지를 분자 내에 축적하고 중심분자의 발광을 유도하게 된다. 따라서 이와 같은 계에서는 적은 에너지에 의해서는 보통은 일어나지 않는 화학반응을 일으킬 수도 있다.

Cross는 PAMAM 덴드리머 표면의 아민기를 naphthalene 유도체로 치환하여 형광을 그리고 표면을 *p*-nitrobenzylic기로 바꾸어 비선형 광학 특성을 갖는 덴드리머를 제조하였다.⁴⁰

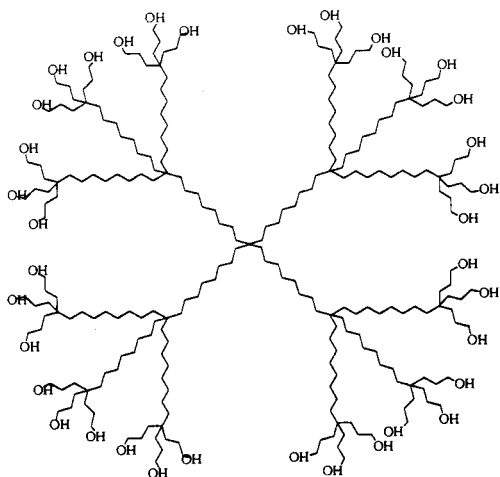


그림 4. 덴드리머 표면의 발색단이 흡수한 빛을 중심에 효과적으로 전달하여 스스로 형광을 나타낼 수 있는 덴드리머.³⁸

5. 유기금속 덴드리머

금속과 연결한 유기금속 덴드리머 제조 및 그 응용에 대하여는 주로 Aida, Fréchet, Campagna, Newkome, van Koten 그룹들에 의해 활발히 연구되어져 왔다. 유기금속 덴드리머의 가장 큰 응용분야는 촉매분야이다. 유기금속 덴드리머 촉매는 균일계와 불균일계 촉매의 장점을 동시에 갖고 있기 때문에 매우 흥미롭고 응용 가능성 또한 매우 높다. 즉 균일계 촉매와 같이 활성이 높을 뿐만 아니라 불균일계 촉매와 같이 쉽게 분리하여 재 사용할 수 있는 장점이 있다.⁴¹ 고분자 촉매도 위와 같은 장점이 기대되어 많은 연구를 해 왔으나, 촉매 활성점이 고분자의 사슬 안에 매몰되는 까닭에 활성이 현저하게 저하되는 결점이 있었으나 촉매 활성점을 덴드리머 외곽에 도입하게 되면 활성점이 고분자 사슬 내부로 매몰될 가능성이 적어져 본래의 활성을 유지할 수 있고 분리도 쉽게 할 수 있게 된다.

유기 금속 덴드리머는 금속이 덴드리머의 중심(core), 가지, 또는 표면 말단기에 연결되어 제조된다. 이들의 특성에 대한 연구 및 응용에 대하여 다음에 정리하였다.

5.1 금속이 중심에 있는 덴드리머

아연을 함유한 porphyrin이 중심에 있는 aryl ether 덴드리머를 convergent법으로^{42,43} Inoue 등이 합성하였다.⁴⁴ 이 경우 금속 주위의 덴드리머 때문에 중심 금속 주변의 극성이 바뀌어 전기 화학적 특성

이 변화되었다. 여러 가지 기능을 갖는 덴드리머 porphyrin compound를 제조하여 조사한 결과, porphyrin의 redox-active chromophore의 환경은 덴드리머에 의해 조절됨을 알 수 있었다. 이 결과로부터 선택적인 redox촉매의 합성에 덴드리머가 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.⁴⁵

Aida 등은 Zinc porphyrin이 중심에 있는 덴드리머는 가지를 통해서 전자의 이동이 일어나고, 4세대 덴드리머로 금속을 싼 경우 porphyrin 중심의 금속이 효과적으로 차폐(shielding)됨을 fluorescence quenching 실험으로부터 밝혔다.⁴⁶ 같은 방법으로 이들은 iron porphyrin이 중심에 있는 aryl ether 덴드리머를 합성하였고, 이 역시 porphyrin의 활성은 그를 둘러싼 덴드리머가 4세대 이상에서부터 감소함을 보고하였다. Iron porphyrin을 함유한 덴드리머는 hemoglobin같이 산소와 가역반응 할 수 있음을 보였고, 이 반응물은 물 존재하에서 수개월간 안정하였다. Collman과 Diederich 등은 최외곽의 작용기가 다른 두 종류의 iron porphyrin 덴드리머의 O₂와 CO의 평형 결합에 대해 연구하였고,⁴⁷ 이 결과들은 Aida 등의 iron porphyrin 덴드리머의 결과들과 함께 생체모사에 응용할 수 있을 것으로 보인다.^{46,48}

앞의 Inoue 등이 제조한 금속 porphyrin 덴드리머는 porphyrin의 중심을 효과적으로 보호하기는 하나, 작은 분자들의 접근을 막을 수 없어 산화성 분해 반응을 막지 못하는 약점이 있었다. 이를 극복하기 위하여 Moore와 Suslick은 regioselective oxidation catalyst에 대한 연구로부터 산화에 강한 poly(phenylester) 덴드리머와 manganese(III) porphyrin을 제조하였고 이 덴드리머는 porphyrin의 중심을 효과적으로 보호하는 결과를 보였다.⁴⁹

이 외에도 Gorman 등은 iron-sulfur cube가 중심에 있고 이를 aromatic thiol 덴드리머로 싼 구조를 만들어 전자 활성(electroactive) 물질을 덴드리머로 코팅할 경우 전자 전달 반응의 감소에 대한 연구를 수행하였다.⁵⁰ 덴드리머는 중심의 전자 이동 반응의 활성을 감소시키는 역할을 한다. 이와 같이 전자의 이동에 대한 연구는 이를 molecular redox switch 같은 분자 전자분야에 응용할 수 있다.

또한 enantiomer selective 촉매의 응용에 대하여서도 연구가 수행되었다.⁵¹ Enantioselective transition metal 촉매로 사용되는 광학 활성 chelate phosphine은 두 diphenylphosphine기를 갖고 있다.

Chiral information은 ligand에서부터 촉매활성이 있는 중심 금속으로 diphenylphosphine기의 phenyl rings의 배열을 통해 이동되나 이 diphenylphosphine기의 제한된 크기 때문에 촉매 활성의 효과가 크지 않다. 따라서 덴드리머를 이용해 광학적으로 활성을 갖는 phosphine의 크기를 증가시켜 expanded ligand를 제조하였다. Expanded ligand로 된 덴드리머는 enantiomer selective 촉매로의 응용이 가능하다. Expanded ligand를 갖는 촉매의 활성은 치환된 위치에 따라 크게 영향을 받음이 보고되었다.⁵¹ 이 외에도 광학 활성 하이퍼브랜치 고분자가 benzaldehyde에 enantioselective diethylzinc addition 반응을 촉매 함이 보고되고 있다.⁵²

5.2 금속이 가지에 있는 덴드리머

Newkome 등은 특정한 위치에 alkyne moieties가 있는 1, 3세대 덴드리머에 decaborane과 반응시켜 *o*-carborane supercluster를 합성하였다.^{53,54} 금속을 덴드리머의 특정 위치에 도입할 수 있는 기술은 높은 친핵성을 갖는 촉매,⁵⁵⁻⁵⁷ multi-electron transfer를 위한 분자 전자소자로서의 유기금속 덴드리머의 초거대분자 집합체 (supramolecular aggregates)⁵⁸ 제조 분야 등 여러 목적으로 이용되고 있다.

흥미있는 광학 및 전기화학 성질을 갖는 전이금속 착체를 기본단위로 하는 덴드리머 제조 연구는 주로 Denti-Campagna, Balzani 등에 의해 이루어졌다.⁵⁷ 그림 5에 나타내었듯이 Os나 Ru를 포함한 기본 단위로부터 형광과 산화환원 특성을 갖는 덴드리머를 제조하였고 이들의 광화학 분자 소자의 응용 가능성도 보였다. 이 외에도 여러가지 응용 가능성이 높은 덴드리틱 착체들이 제조되고 있다.⁵⁹⁻⁶⁴

5.3 금속이 표면에 있는 덴드리머

van Koten 등은 구조가 정확히 알려지고, 쉽게 용해가 되며 반응이 끝난 후 분리가 용이한 균일계 촉매를 덴드리머를 이용하여 제조하였고 그 구조는 그림 6에 나타내었다. 이 촉매는 말단기에 diamino aryl nickel(II)를 도입하여 제조된 polycarbosilane 덴드리머로서 polyhaloalkanes을 alkenes으로 하는 Kharasch addition reaction의 촉매로 사용되었다. 촉매의 활성은 단분자인 균일계 촉매의 활성과 크게 다르지 않을 뿐더러 선택성도 있었다.⁶⁵ 이러한 덴드리머는 분리막 반응기의 균일계 촉매, 또는 반응이 끝난 생성물 용기에서 작은 분자나, 기체들의 제거 (또는 농축) 등의 응용 가능성이 있다.

Astruc 등은 덴드리머 가지를 산화환원이 가능한

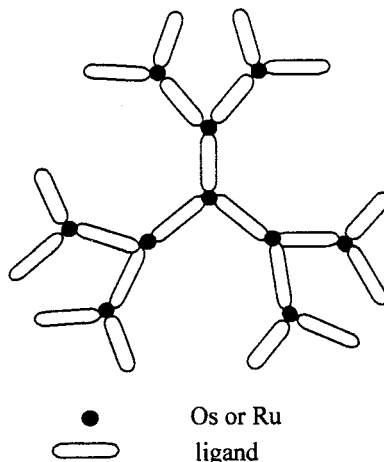


그림 5. 금속이 내부에 있는 유기금속 덴드리머.⁵⁷

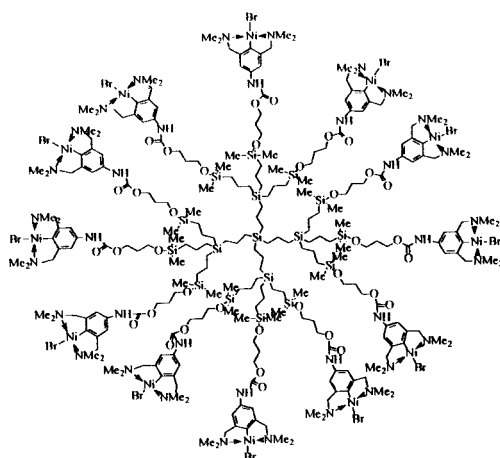


그림 6. 금속이 최 외곽에 있는 유기금속 덴드리머.⁶⁵

시스템으로 치환하여 여러 개의 전자와 양자를 함유하고 있어 전자 소자나 multi-electron redox catalysis로 쓸 수 있는 organometallic molecular tree를 합성하였다.⁶⁶

6. 비대칭 덴드리머

Convergent 방법의 장점을 이용하면 잘 조절된 구조를 가진 서로 다른 물질로 이루어진 비대칭 양쪽성 덴드리머를 제조할 수 있다.⁶⁷⁻⁶⁹ 비대칭 양쪽성 덴드리머는 공기/물 표면에 단분자층을 형성함이 보고되고 그림 7에 나타낸 것과 같이, interfacial liquid membrane을 형성하여 물-유기 에멀전을 안정화시키기도

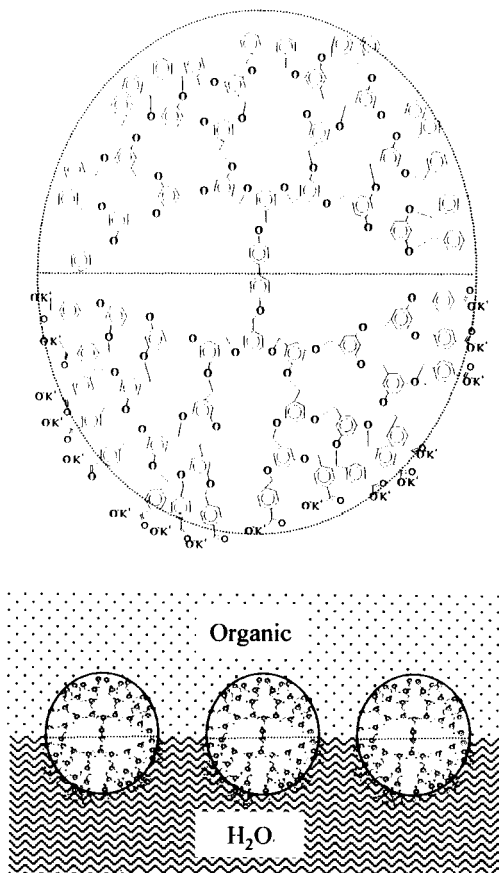
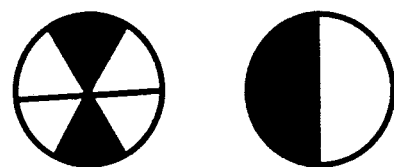


그림 7. Carboxyl기와 phenyl기가 말단에 있는 비대칭 덴드리머와 유기-수용액 표면에서 배열한 모양.³⁰

한다.³⁰

덴드리틱 고분자에 블록 공중합체의 개념을 도입하여 덴드리틱 블록 공중합체를 제조하는 연구가 수행되고 있다. 덴드리틱 블록 공중합체들은 3차원적 구조 때문에 일반 블록 공중합체와는 달리 그림 8에서와 같이 다양한 형태를 갖는 segment 블록 공중합체와 layer 블록 공중합체를 만들 수 있다.

선형고분자와 덴드리머간의 공유결합으로 이루어진 덴드리머-선형 블록 공중합체는 용액상, 고체상 그리고 계면 성질에 있어서 흥미있는 결과를 보이고 있다.⁷⁰⁻⁷⁸ 친수성 또는 소수성 선형 고분자와 polyether를 기초로 한 덴드론을 convergent 방법으로 합성한 덴드리틱-선형 블록 공중합체는 선형사슬이 다른 사슬과 엉키기 쉽도록 공간을 확보할 수 있다.⁴² 또한 선형 사슬들이 말단기의 많은 작용기들과의 열역학적 상호작용을 최적화할 수 있는 장점이 있다.⁷⁴ 선형 poly(ethylene glycol)과 덴드론으로 된



Dendritic segment-block copolymer



Dendritic layer-block copolymer

그림 8. 덴드리틱 블록 공중합체의 모델.

polyether-덴드리머 블록 공중합체는 용매 및 덴드리머 세대에 따라 미셀을 형성하기도 하고 선형 블록은 용매에 따라 결정화도 일어난다.^{74,75} Chapman 등은 친수성 poly(ethylene oxide) 사슬에 소수성 말단기를 갖는 덴드론을 연결하여 양쪽성 성질을 갖는 블록 공중합체를 합성하였다.⁷⁶ 또한 Meijer 등은 선형 polystyrene과 PPI 덴드론으로 덴드리머-선형 블록 공중합체를 합성하고, 덴드리머 세대에 따른 미셀 구조로부터 vesicular 구조로의 변환을 관찰하였다.^{73,79} 덴드리머-선형 블록 공중합체는 일반적인 블록 공중합체와 다른 거동을 보이고 있고, 특히 세대가 낮을 경우 역 미셀을 만들기도 한다. 중앙부에 활성 할로젠 화합물을 갖는 덴드론을 이용하여 CuCl 존재 하에서 styrene을 라디칼 중합시켜 덴드리머-선형 블록 공중합체를 합성하였다.⁷² 이렇게 얻어진 덴드리머-선형 블록 공중합체는 계면 강화를 위한 표면 개질제나 접착, 코팅재료로 사용 가능성이 높다.

한쪽 덴드론은 전자를 줄 수 있는 작용기로, 다른 한쪽은 전자를 받을 수 있는 작용기로 덴드리머를 만들면 전기장에서 배향하여 매우 큰 dipole moment를 갖는 덴드리머를 얻을 수 있다.^{69,80} 그림 7의 carboxy와 phenyl 말단기로 된 덴드리틱 블록 공중합체는 divergent/convergent joint 방법으로 만

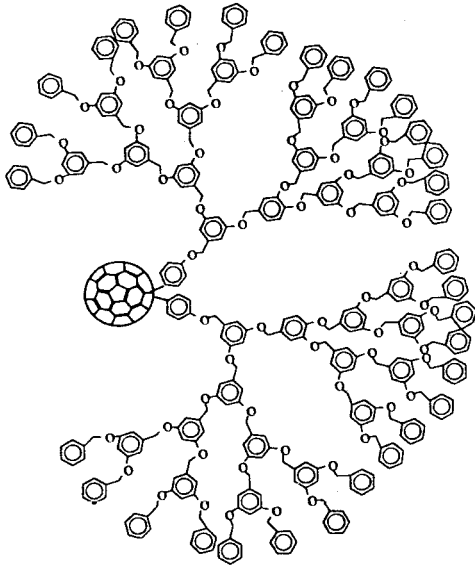


그림 9. Fullerene이 연결된 비대칭 덴드리머.⁶⁸

들어 졌는데,^{30,80} 이는 자기 조직화로 형성된 초거대 구형의 양쪽성 화합물로 표면에 단백질과 DNA를 함께 결합시킬 수 있는 성능을 가진 intelligent nanocapsule 제조에 응용할 수 있다. 이외에도 용매에 잘 녹지 않는 물질, 예를 들어 fullerene을 덴드리머 블록에 연결하여 fullerene의 용해도를 현저히 증가시켰다⁶⁸(그림 9).

7. 키랄 덴드리머(Chiral Dendrimers)

광학 활성 덴드리머는 광학 활성 특성과 덴드리머의 3차원 구조를 이해하는데 도움이 될 뿐만 아니라, 생체 적합성, 촉매, 분자인식, 그리고 surface stereochemistry에도 응용될 수 있어 많은 연구가 진행되고 있다.^{18,81}

Seebach 등은 덴드리머의 중심이나, 가지 혹은 껍질의 광학적 성질이 전체 덴드리머의 광학 활성에 미치는 영향과 enantioselective complexation의 가능성에 대한 연구를 수행하였다.^{82,83} 광학 활성이 있는 중심에 광학 활성이 없는 가지를 붙여 제조한 덴드리머는 흥미롭게도 광학 활성이 없는 가지의 세대 및 크기가 증가할수록 molar optical rotation이 크게 차이가 났다.⁸² 또한 광학 활성이 있는 중심에 광학 활성이 있거나 없는 가지로 덴드리머를 합성하여 불균일계 enantioselective Lewis acid 촉매를 합성

하였다. 이 덴드리머의 촉매 활성은 2세대까지는 활성을 잃지 않았다.⁸⁴ 이러한 enantioselective 덴드리머 촉매는 분자량이 크므로 분리막 반응기에 응용 가능성이 있다.

한편, Meijer 등은 광학 활성기를 덴드리머 표면에 붙여 광학 활성 거동을 연구하였다.⁸⁵ 덴드리머의 광학 활성은 광학 활성 핵의 크기가 작을수록, 덴드리머의 전체 크기가 증가할수록 감소하였으나, 일반적으로 주로 핵의 광학 활성에 의존함을 발견하였다.

광학 활성이 있는 단위로부터 광학 활성 덴드리머로 만들려는 연구와 함께 네 개의 서로 다른 광학 활성이 없는 덴드론을 pentaerythritol core에 붙여서 광학 활성이 있는 덴드리머를 합성하기도 하였다.⁸⁶⁻⁸⁸

8. 생화학적 활성 덴드리머

천연 성분이나 약물을 덴드리머 표면에 붙이는 시도는 Roy에 의해 가용성 α -thiosialoside의 제조로부터 시작되었다.⁸⁹ Influenza A virus와의 실험에 의하면 이 덴드리머는 적혈구 응집반응의 강한 저해제임이 밝혀졌다. 이와 비슷한 연구 결과는 star 고분자에서도 일어났다.⁹⁰

Damha는 핵산을 분자량이 25,000정도의 덴드리머 형태로 합성하였는데, 이들은 일반적으로 고분자 표면의 생체 적합성을 높이는 데에 응용될 수 있다. 단백질 덴드리머는 백신, 진단용 시약, 인공 효소에 응용 가능성이 높다.⁹¹⁻⁹³

PAMAM 덴드리머의 말단에 lactose 유도체를 도입한 당 피복 덴드리머, sugar ball이 합성되었고,^{80,94} 3세대 sugar ball은 직경이 약 6 nm인데 수 중에서는 직경이 80 nm까지 팽창한다. 이 sugar ball은 표면의 당쇄가 단백질인 lectin과 우선적으로 결합하여 적혈구의 응집을 저해하였다. 따라서 sugar ball은 높은 생체 적합성을 나타낼 것이 기대되고, drug delivery용 nanocapsule로의 응용도 흥미롭다. 또한 sugar ball은 lectin에 대해 특이적 인식능력을 갖고, 핵산 DNA와도 복합체 형성이 가능하여 세포 표적형 유전자 운반체로도 기대된다. 한편, 표면에 보론산 단위를 갖는 당인식 덴드리머도 합성되었다.⁹⁵

이렇게 생화학적으로 활성이 있는 덴드리머는 합성시 분자 조절이 쉽고, 독성이 낮으며, pH 완충 효과 덕분에 덴드리머를 사용한 gene-transfer 실험에

의 응용 가능성이 높아지고 있다.

9. 덴드리머 집합체

덴드리머의 일정한 크기나 화학적 안정성, 그리고 표면의 많은 작용기를 이용한 초박막, 및 배향 분자막의 제조 또한 덴드리머 응용분야 중의 하나이다.⁹⁶ 일반적으로 물질 표면에 물리적, 화학적, 또는 전기적 방법으로 덴드리머 박막을 만들 수 있으나, 덴드리머의 특이한 구조로 인해 사슬간의 엉킴이 없어 기계적 강도가 높은 덴드리머 층을 만드는 데에는 장애가 되고 있다.

Regen 등은 구조가 잘 조절된 덴드리머 다층막을 만드는데 성공하였다.⁹⁷ 먼저 silicon wafer를 $[PtCl_4]^{2-}$ 수용액으로 처리하고 6세대 PAMAM 덴드리머 수용액에 담귀 단일층을 만들고, 이 과정을 반복하여 다층막을 만들었다. Sheiko 등은 마이카나 흑연의 표면에 carbosiloxane 덴드리머 필름을 제조하였고, 이들이 배향된 구조를 형성하고 있음을 AFM을 통해 관찰하였다.⁹⁸

또한 Frey 등은 mesogen 치환된 carbosilane 덴드리머를 세대와 농도에 따라 단층 또는 다층막을 형성하는 것을 AFM으로 관찰하였다. 높은 농도로 용액 코팅을 할 때에는 평평하고 균질한 2-4개의 덴드리머 층으로 된 필름이 얻어지지만, 낮은 농도로 코팅을 할 때는 단일층 구조를 갖고 불규칙한 스폰지 구조가 얻어지고, 이 구조 또한 농도에 따라 변하였다. 열처리 효과는 낮은 세대에서 관찰되었으나, 높은 세대(즉 3세대이상)에서는 나타나지 않았다.⁹⁹ 또 외곽에 amine이나 thiol기를 갖는 덴드리머를 이용하면 금 표면위에 단분자막을 형성할 수 있다.¹⁰⁰

정전기적 상호작용을 이용하여 다층 분자막을 만들 수도 있다. 다른 종류의 말단 작용기를 가진 PAMAM 덴드리머를 pH를 조절하여 덴드리머 표면에 전하를 띠게 한다. 이렇게 전하를 띤 덴드리머를 반대전하를 띤 실리콘 표면 위에 쌓아서 단분자층,¹⁰¹ 또는 다분자층¹⁰² 덴드리머막을 제조할 수 있다. 얻어진 단분자층은 silicon 표면 위에 모든 덴드리머들이 균일하고 안정된 단일층을 형성하고, 그 두께는 세대에 따라 증가하였다. 이렇게 덴드리머 가지 종류나 표면의 작용기를 변화시켜 가면서 나노미터 크기에서부터 수 마이크로미터 두께까지 다층막을 제조할 수 있다. 나아가 전하를 가진 지지층 위

에 반대전하를 가진 덴드리머를 조합하여 bilayer를 만들 수 있고, 이 과정을 반복하면 bilayer가 여러 층이 있는 다층 필름을 만들 수 있다.⁹⁶ 이러한 다층 필름 형성은 lattice model을 이용하여 이론적으로 예상되었고,¹⁰³ Bliznyuk 등은 단일층의 PAMAM의 구조를 AFM으로 연구하였는데, 정전기적 방법을 이용해 얻은 단일층의 구조는 중성 덴드리머로부터 형성된 isolated island의 구조와 다름을 밝혔다.^{98,101} 이러한 특징을 이용하여 electrostatic layer-by-layer deposition 방법을 통해 PAMAM 덴드리머의 self-assembled film을 얻을 수 있었다(그림 10).¹⁰²

덴드리틱 고분자 박막은 표면의 많은 작용기 때문에 센서에 응용하고자 하는 노력이 계속되어 왔다.^{104,105} 먼저 금 표면에 carboxylic acid를 갖는 self-assembled monolayer를 만들고, PAMAM의 amino기와 carboxylic acid를 반응시켜 덴드리머 단일층 필름을 제조하였다. 남아있는 표면의 carboxylic acid가 측정되지 않는 결과로부터 금 표면이 모두 덴드리머에 의해 쌓여졌음을 알 수 있었다. 이 덴드리머 필름을 센서로의 응용가능성을 확인하기 위하여 volatile organic compound(VOC) 흡수 실험을 수행하였다. 벤젠과 같은 hydrocarbon은 거의 흡수되지 않았으나, 알콜과 같이 receptor[amine]와 수소결합을 형성할 수 있는 물질은 많이 흡수되었다. 특히 H^+ 을 amine기에 줄 수 있는 propionic acid 경우는 다량이 흡수되었다.

하이퍼브랜치 고분자는 두께 조절이 쉽고, 분자인식 작용기의 도입이 쉬워, 센서 필름을 제조하는 데는 이 분야의 연구가 두드러진다. Crooks 등은 하이퍼브랜치 poly(acrylic acid) (PAA) 고분자를 mercapto alkanolic acid monolayer에 layer-by-layer 방법으로 적층시켜 두께가 1000 Å 이상의 필름을 제조하였다.¹⁰⁶ 일반적으로 표면에서 반응을 시키는 것이 효과적이지 못하나 덴드리머나 하이퍼브랜치 고분자를 이용하면 graft site가 많으므로 반응의 수율은 낮을지라도 두꺼운 고분자 층이 만들어질 수 있다. Layer-by-layer 방법으로 하이퍼브랜치 고분자 필름을 만드는 방법은 비록 반복되는 공정의 불편함이 있지만, 필름의 두께가 층이 늘어날수록 현저하게 증가된다(그림 11). 또한 이 하이퍼브랜치 필름은 PAA와 표면, 그리고 PAA들 사이가 공유결합으로 이루어져 있으므로, 기계적 강도가 상당히 높다. 즉 sonication, soxhlet extraction, mild heating, acid-base의 환경에서도 안정함을 보

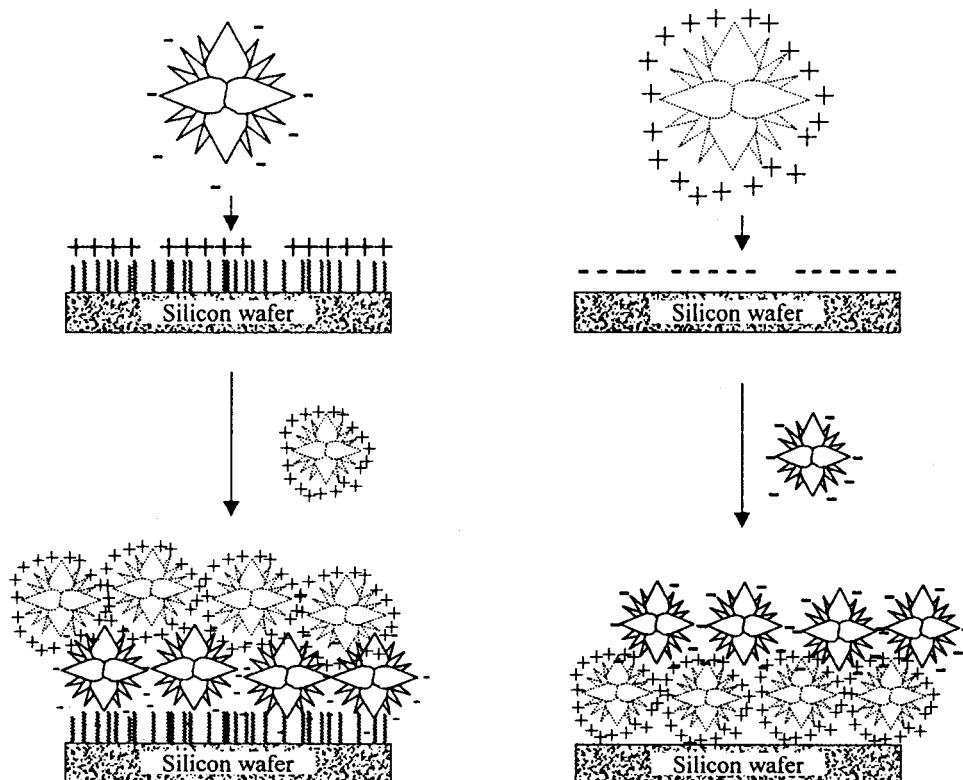


그림 10. 정전기적으로 자기 조합된 덴드리머 필름.¹⁰²

이고 있다. 이외에도 Gantrez(poly(maleic anhydride)-*co*-poly(methyl vinyl ether))와 덴드리머, 또는 하이퍼 브랜치 고분자를 이용하여 제조된 필름도 공유결합을 이루어 안정하다는 사실을 보고하고 있다.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹

Carboxylic acid기를 많이 갖고 있는 하이퍼브랜치 필름은 말단기를 다른 기로 바꾸어서(즉 pyrene 나 calixarene 등) 특정의 analyte 등을 sensing하는 시스템으로의 응용이 가능하다.¹⁰⁶ 또한 센서로 응용하기 위해서 화학적, 물리적 성질이 다른 물질들로 박막층을 만들 필요가 있다. 이를 생체에 응용하기 위하여는 높은 생체 적합성이 요구되고 sensing layer가 protein-resistant coating으로 보호되어야 하며, 내부층은 이온이나 분자를 쉽게 통과해야 한다.

$H_2NCH_2(CF_2)_6CF_3$ 로 유도된 PAA 하이퍼브랜치 고분자 필름은 소수성이 크므로 부식 방지제로 응용할 수 있다. 하이퍼브랜치 PAA 필름에 pyrene, ferrocene, poly(ethylene glycol), dye 등을 말단기로 치환하여, VOC의 흡착, 탈착 성질을 조사하였다. 소수성 표면으로 개질한 PAA가 10배 이상

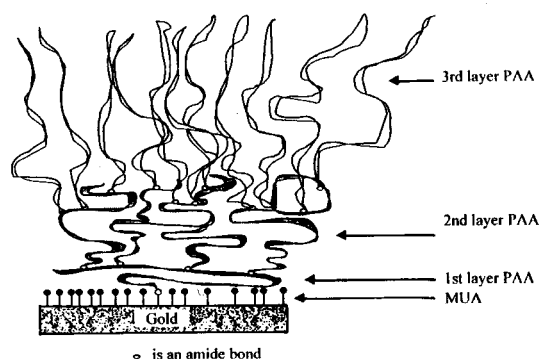


그림 11. 하이퍼브랜치 PAA 필름.¹⁰⁶

VOC를 더 많이 흡착하였다.¹¹⁰ 또한 필름의 불소화에 따라 VOC의 흡수가 크게 증가하였다.¹⁰⁶

자기조직화에 관련된 기능으로서 덴드리머의 액정성을 이용한 연구도 진행되고 있다. 덴드리머의 등근 형태와 납작해지는 성질은 discotic phases를 형성할 수 있기 때문에 산업에의 응용 가능성이 높아 액정 덴드리머의 성질은 많이 연구되었다. 에테르를 기본으로 하는 열방성 액정 덴드리머는 Percec과

Kawasumi에 의해 처음으로 제조되었다.¹¹¹ 이들은 평형상태에서 nematic form을 만들고, 20과 50 °C 사이에서 nematic에서 isotropic state로 전이가 일어났다. 이러한 특성은 고속 switching이 가능한 소자로서의 응용 가능성이 매우 크다. 그리고 액정 텐드리머는 표시 소자로서 응답 속도가 문제시되고 있는 고분자 액정 분야에 새로운 바람을 일으킬 가능성이 높다.

텐드리머 단위들의 분자간 상호작용에 의해서, 크기가 큰 텐드리머 집합체를 구성하려는 시도 또한 최근의 연구 경향이다. 이러한 비공유 결합적인 상호작용에 의한 분자의 자기 조직화(self-assembly)는 생체내의 조직구조의 형성과도 관련이 있어 흥미있는 분야이다. 특히 수소결합을 이용한 방법이 가장 많이 연구되고 있고,¹¹² 자기 조직화에 의한 텐드리머 집합체의 구조 변화에 대해서도 발표되고 있다.¹¹³ 이외에도 3차원 구조의 텐드리머를 building block로 사용해서 superlattice를 만든 결과도 있다.^{111,114,115}

10. 맺 는 말

텐드리틱 고분자는 특이한 구조와 성질 때문에 지난 십여년간 많은 연구가 진행되어 왔으며, 그 결과 수 많은 종류의 새로운 텐드리머가 합성되고 그 특성이 밝혀졌다. 최근에는 합성뿐만 아니라 새로운 응용 분야를 찾기 위한 연구가 매우 활발하게 진행되고 있고 그 수요도 점점 증가하고 있다. 이런 배경으로 PPI와 PAMAM 텐드리머는 상업적으로 생산하는 단계에 이르렀다.

텐드리틱 고분자는 말단의 많은 작용기와 내부의 공간을 응용하려는 분야가 주로 연구되고 있다. PAMAM과 같은 텐드리머는 제약산업에서 주로 사용되고 있으나 간단한 변형으로 의약진단용 또는 치료용으로 사용될 가능성이 높다. 하이퍼브랜치 고분자는 텐드리머보다 제조가 쉬운 장점 때문에 봉합, 첨가, 코팅제, 유변특성 개질제 등에 빠르게 응용 범위를 넓혀 가고 있다. 그리고 텐드리틱 고분자들간의 상호작용(예를 들면 수소결합)을 이용하여 자기 조직화시켜 생체 고분자의 구조와 특성을 모방하려는 연구도 흥미롭게 진행되고 있어 macromolecule과 biomolecule을 이어주는 연결 고리가 되고 있다.

참 고 문 헌

1. D. A. Tomalia, A. M. Naylor, and W. A. Goddard III, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 138 (1990).
2. D. A. Tomalia, *Aldrichimica Acta*, **26**, 91 (1993).
3. D. A. Tomalia, *Adv. Mater.*, **6**, 529 (1994).
4. H.-B. Meikelburger, W. Jaworek, and F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 1571 (1992).
5. Y. H. Kim, *Adv. Mater.*, **4**, 764 (1992).
6. E. M. M. de Brabander-van den Berg and E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1308 (1993).
7. J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, and K. L. Wooley, *J. M. S.-Pure Appl. Chem.*, **A31**, 1627 (1994).
8. J. M. J. Fréchet, *Science*, **263**, 1710 (1994).
9. J. Issberner, R. Moors, and F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 2413 (1994).
10. B. I. Voit, *Acta Polym.*, **46**, 87 (1995).
11. H. Stutz, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **33**, 333 (1995).
12. Y. Chang and C. Kim, *Polymer Sci. & Tech.*, **8**, 409 (1997).
13. Y. H. Kim, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **36**, 1685 (1998).
14. J. F. G. A. Jansen, E. M. M. de Brabander-van den Berg, and E. W. Meijer, *Science*, **266**, 1226 (1994).
15. J. F. G. A. Jansen and E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4417 (1995).
16. S. Stevelmans, J. C. M. van Hest, J. F. G. A. Jansen, D. A. F. J. van Boxtel, E. M. M. de Brabander-van den Berg, and E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7398 (1996).
17. E. de Brabander, J. Brackman, P. Froehling, R. Scherrenberg, and J. Put, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **77**, 84 (1997).
18. D. M. Junge and D. V. McGrath, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **77**, 79 (1997).
19. N. B. Tan, L. Balogh, and S. Trevino, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **77**, 120 (1997).
20. A. I. Cooper, J. D. Londono, G. Wignall, J. B. McClain, E. T. Samulski, J. S. Lin, A. Dobrynin, M. Rubinstein, A. L. C. Burke, J. M. J. Fréchet, and J. M. DeSimone, *Nature*, **389**, 368 (1997).
21. I. Gitsov and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3785 (1996).
22. J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove and G. van Koten, *Nature*, **372**, 659 (1994).
23. R. G. Duan, L. L. Miller, and D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10783 (1995).
24. L. L. Miller, R. G. Duan, D. C. Tully, and D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1005 (1997).
25. V. A. Kabanov, A. B. Zezin, V. B. Rogacheva, Zh. G. Gulyaeva, M. F. Zansochova, J. G. H. Joosten, and J. Brackman, *Macromolecules*, **31**, 5142 (1998).
26. H. Frey, K. Lorenz, and R. Mulhaupt, *Macromol.*

- Symp.*, **102**, 19 (1996).
27. E. C. Wiener, F. P. Auteri, J. W. Chen, M. W. Brechbiel, O. A. Gansow, D. S. Schneider, R. L. Belford, R. B. Clarkson, and P. C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7774 (1996).
 28. Z. Xu and J. S. Moore, *Acta Polym.*, **45**, 83 (1994).
 29. P. E. Froehling and T. Corstjens, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **77**, 534 (1997).
 30. C. J. Hawker, K. L. Wooley, and J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 1287 (1993).
 31. G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, A. L. Johnson, and R. K. Behere, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 1176 (1991).
 32. G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, M. J. Saunders, and S. H. Grossman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 1178 (1991).
 33. J. R. McElhanon and D. V. McGrath, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **77**, 153 (1997).
 34. E. C. Wiener, M. W. Brechbiel, O. A. Gansow, G. Foley, and P. C. Lauterbur, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **77**, 193 (1997).
 35. A. M. de Leuze-Jallouli, D. R. Swanson, S. V. Perz, M. J. Owen, and P. R. Dvornic, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **77**, 67 (1997).
 36. D. L. Jiang and T. Aida, *Nature*, **388**, 454 (1997).
 37. C. Devadoss, P. Bharathi, and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9635 (1996).
 38. S. L. Gilat, A. Adronov, and J. M. J. Fréchet, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **77**, 91 (1997).
 39. G. M. Stewart and M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4354 (1996).
 40. A. Thornton, D. Bloor, G. H. Cross, and M. Szablewski, *Macromolecules*, **30**, 7600 (1997).
 41. D. A. Tomalia and P. R. Dvornic, *Nature*, **372**, 617 (1994).
 42. C. J. Hawker and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7638 (1990).
 43. C. J. Hawker and J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **23**, 4726 (1990).
 44. R. H. Jin, T. Aida, and S. Inoue, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1260 (1993).
 45. P. J. Dandliker, F. Diederich, M. Gross, C. B. Knobler, A. Louati, and E. M. Sanford, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 1739 (1994).
 46. T. Aida, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **77**, 86 (1997).
 47. J. P. Collman, L. Fu, A. Zingg, and F. Diederich, *Chem. Commun.*, 193 (1997).
 48. D. L. Jiang and T. Aida, *J. M. S.-Pure Appl. Chem.*, **A34**, 2047 (1997).
 49. P. Bhyrappa, J. K. Young, J. S. Moore, and K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5708 (1996).
 50. C. B. Gorman, B. L. Parkhurst, W. Y. Su, K.-Y. Chen, and M. W. Hager, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **77**, 122 (1997).
 51. H. Brunner, *J. Organomet. Chem.*, **500**, 39 (1995).
 52. C. Bolm, N. Derrien, and A. Seger, *Synlett.*, 387 (1996).
 53. G. R. Newkome and C. N. Moorefield, *Polym. Preprints ACS Div. Polym. Chem.*, **34**, 75 (1993).
 54. G. R. Newkome, C. N. Moorefield, J. M. Keith, G. R. Baker, and G. H. Escamilla, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 666 (1994).
 55. F. Moulines, B. Gloaguen, and D. Astruc, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 458 (1992).
 56. S. Campagna, G. Denti, S. Serroni, M. Ciano, and V. Balzani, *Inorg. Chem.*, **30**, 3728 (1991).
 57. G. Denti, S. Campagna, S. Serroni, M. Ciano, and V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2944 (1992).
 58. J. L. Fillaut, R. Boese, and D. Astruc, *Synlett.*, 55 (1992).
 59. E. C. Constable and A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 617 (1992).
 60. M. F. Manfrin, L. Setti, and L. Moggi, *Inorg. Chem.*, **31**, 2768 (1992).
 61. S. Achar and R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1895 (1994).
 62. S. Achar and R. J. Puddephatt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 847 (1994).
 63. M. F. Ottaviani, S. Bossmann, N. J. Turro, and D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 661 (1994).
 64. M. F. Ottaviani, F. Montalti, N. J. Turro, and D. A. Tomalia, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 158 (1997).
 65. J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, and G. van Koten, *Nature*, **372**, 659 (1994).
 66. F. Moulines, L. Djakovitch, R. Boese, B. Gloaguen, W. Thiel, J. L. Fillaut, M.-H. Delville, and D. Astruc, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1075 (1993).
 67. K. L. Wooley, C. J. Hawker, and J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 1059 (1991).
 68. K. L. Wooley, C. J. Hawker, and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9836 (1993).
 69. K. L. Wooley, C. J. Hawker, and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11496 (1993).
 70. C. J. Hawker and J. M. J. Fréchet, *Polymer*, **33**, 1507 (1992).
 71. I. Gitsov, K. L. Wooley, C. J. Hawker, P. T. Ivanova, and J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **26**, 5621 (1993).
 72. M. R. Leduc, W. Hayes, and J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **36**, 1 (1998).
 73. J. C. M. van Hest, M. W. P. L. Baars, C. Elissen-Roman, M. H. P. van Genderen, and E. W. Meijer, *Macromolecules*, **28**, 6689 (1995).
 74. I. Gitsov, K. L. Wooley, and J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 1200 (1992).
 75. I. Gitsov and J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **26**, 6536 (1993).
 76. T. M. Chapman, G. L. Hillyer, E. J. Mahan, and K. A. Shaffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11195 (1994).
 77. C. M. Bambenek, T. A. Hatton, and P. T. Hammond, *Polym. Preprints ACS Div. Polym. Chem.*, **39**, (1996).

- 449 (1998).
78. J. Iyer, K. Fleming, and P. T. Hammond, *Polym. Preprints ACS Div. Polym. Chem.*, **39**, 451 (1998).
79. J. C. M. van Hest, D. A. P. Delnoye, M. W. P. L. Baars, M. H. P. van Genderen, and E. W. Meijer, *Science*, **268**, 1592 (1995).
80. K. Aoi, K. Itoh, and M. Okada, *Macromolecules*, **28**, 5391 (1995).
81. D. M. Junge and D. V. McGrath, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **77**, 154 (1997).
82. D. Seebach, J. M. Lapierre, K. Skobridis, and G. Greiveldinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 440 (1994).
83. T. Butz, P. Murer, and D. Seebach, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **77**, 132 (1997).
84. P. B. Rheiner and D. Seebach, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **77**, 130 (1997).
85. J. F. G. A. Jansen, H. W. I. Peerlings, E. M. M. de Brabander-van den Berg, and E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1206 (1995).
86. H.-F. Chow, L. F. Fok, and C. C. Mak, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 3547 (1994).
87. L. J. Twyman, A. E. Beezer, and J. C. Mitchell, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 4423 (1994).
88. J. A. Kremers and E. W. Meijer, *J. Org. Chem.*, **59**, 4262 (1994).
89. R. Roy, D. Zanini, S. J. Meunier, and A. Romanowska, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1869 (1993).
90. W. H. Daly, D. Poche, P. S. Russo, and I. Negulescu, *Polym. Preprints ACS Div. Polym. Chem.*, **33**, 188 (1992).
91. K. W. Hahn, W. A. Klis, and J. M. Stewart, *Science*, **248**, 1544 (1990).
92. C. Rao and J. P. Tam, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6975 (1994).
93. J. Shao and J. P. Tam, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3893 (1995).
94. K. Aoi, K. Itoh, and M. Okada, *Macromolecules*, **30**, 8072 (1997).
95. T. D. James, H. Shinmori, M. Takeuchi, and S. Shinkai, *Chem. Commun.*, 705 (1996).
96. V. V. Tsukruk, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 247 (1997).
97. S. Watanabe and S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8855 (1994).
98. S. S. Sheiko, G. Eckert, G. Ignateva, A. Z. Muzafarov, J. Spickermann, H. J. R. der, and M. Möller, *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 283 (1996).
99. M. C. Coen, K. Lorenz, J. Kressler, H. Frey, and R. Mulhaupt, *Macromolecules*, **29**, 8069 (1996).
100. M. Zhao, H. Tokuhisa, and R. M. Crooks, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2596 (1997).
101. V. N. Bliznyuk, F. Rinderspacher, and V. V. Tsukruk, *Polymer*, **39**, 5249 (1998).
102. V. V. Tsukruk, F. Rinderspacher, and V. N. Bliznyuk, *Langmuir*, **13**, 2171 (1997).
103. M. L. Mansfield, *Polymer*, **37**, 3835 (1996).
104. Y. Zhou, M. L. Bruening, D. E. Bergbreiter, R. M. Crooks, and M. Wells, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3773 (1996).
105. H. Tokuhisa and R. M. Crooks, *Langmuir*, **13**, 5608 (1997).
106. M. L. Bruening, Y. Zhou, G. Aguilar, R. Agee, D. E. Bergbreiter, and R. M. Crooks, *Langmuir*, **13**, 770 (1997).
107. Y. Liu, M. L. Bruening, D. E. Bergbreiter, and R. M. Crooks, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2114 (1997).
108. Y. Liu, M. Zhao, D. E. Bergbreiter, and R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8720 (1997).
109. D. E. Bergbreiter, R. M. Crooks, D. L. Dermody, S. J. Jones, Y. Liu, J. G. Franchina, M. L. Bruening, Y. Zhou, and M. Zhao, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **79**, 444 (1998).
110. M. L. Bruening, Y. Zhou, M. Zhao, R. M. Crooks, and D. E. Bergbreiter, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **77**, 77 (1997).
111. V. Percec and M. Kawasumi, *Macromolecules*, **25**, 3843 (1992).
112. S. C. Zimmerman, F. Zeng, D. E. C. Reichert, and S. V. Kolotuchin, *Science*, **271**, 1095 (1996).
113. S. D. Hudson, H.-T. Jung, V. Percec, W.-D. Cho, G. Johansson, G. Unger, and V. S. K. Balagurusamy, *Science*, **278**, 449 (1997).
114. T. J. Lenk, V. M. Hallmark, J. F. Rabolt, L. Haussling, and H. Ringsdorf, *Macromolecules*, **26**, 1230 (1993).
115. G. R. Newkome, R. Güther, C. N. Moorefield, F. Cardullo, L. Echegoyen, E. Pérez-Cordero, and H. Luftmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2023 (1995).