

덴드리머와 하이퍼브랜치 고분자

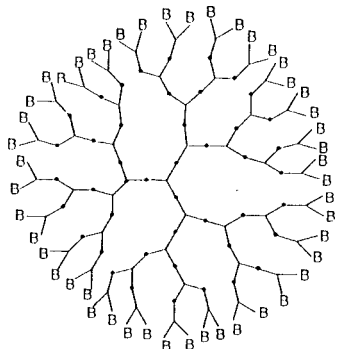
장 영 규 · 김 철 희

서 론

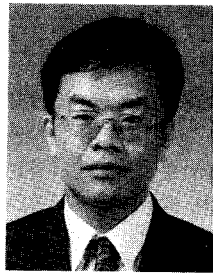
덴드리머란 “나무”의 뜻을 지닌 그리스 어원의 “dendron”과 “polymer”의 합성어로서, 이름 자체가 의미하는 바와 같이 매우 많은 branch가 규칙적인 구조로 구성되어 있는 올리고머 또는 폴리머를 일컫는다.¹⁻³ 일부에서는 같은 의미인 라틴어원의 “arborol”이란 단어를 쓰기도 한다. 일반적으로 덴드리머는 가지와 잎이 많은 나무의 구조로부터 연상되듯이, 1의 구조와 같이 3차원적으로는 구형(globular structure)에 가까운 구조를 갖고 있으며 중심부는 상대적으로 낮은 밀도를 갖는 반면, 덴드리머의 외곽으로 갈수록 branch의 밀도가 증가한다. 또한 덴드리머는 분자량이 monodisperse하고 구조적으로 잘 정의된 고분자이며, 최외곽 구조는 곡면을 이루고 있고 최외곽면에 존재하는 작용기는 덴드리머의 표면성질 및 용해도 등에 결정적인 영향을 미친다.⁴⁻⁶

이러한 덴드리머에 대한 초기연구로는 Vögtle과 Denkwalter의 결과를 언급할 수 있다. 1978년에 Vögtle

등이 1차 아민과 acrylonitrile의 Michael type의 부가 반응 및 니트릴기의 환원반응을 반복적으로 수행하는 이른바 “cascade synthesis”에 의한 “cascade structure”를 보고한 바 있으나⁷ 이것을 새로운 차원의 구조를 갖는 “고분자”로서 인식하지는 못하였다. 또한 1981년에는 Denkwalter 등이 덴드리틱 polypeptide를 특허화한 바 있으나,⁸ 엄밀한 과학적 결과로서 보고되지는 못했다. 덴드리머에 대한 본격적인 연구가 시작된 것은 1985년 Tomalia와 Newkome이 독자적으로 서로 다른 합성 루트를 이용한 덴드리머 합성을 보고하면서 부터이다.^{9,10} 그 이후 세계적으로 큰 관심을 불러 일으키면서 덴드리머 합성에 관한 새로운 방법론들이 발표되고, 이에 따라 다양

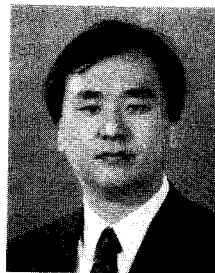


1



장영규

1994 인하대학교 고분자공학과(B.S)
1996 인하대학교 고분자공학과(M.S)
1996~ 인하대학교 고분자공학과
현재 (박사과정)



김철희

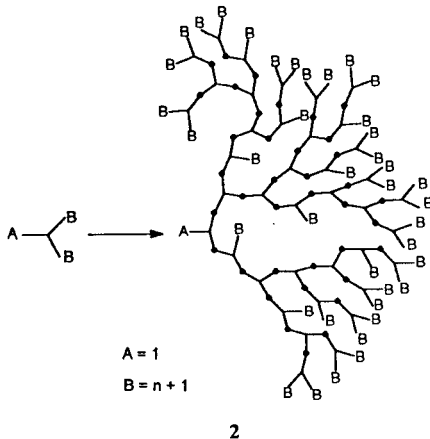
1980 서울대학교 화학과(B.S)
1982 한국과학기술원 화학과(M.S)
1985 한국과학기술연구원
1990 Pennsylvania State University(Ph.D.)
1992 AT&T Bell Labs
1993 한국과학기술연구원
1993~ 인하대학교 화공·고분자·생물
공학부 부교수
현재

Dendrimers and Hyperbranched Polymers

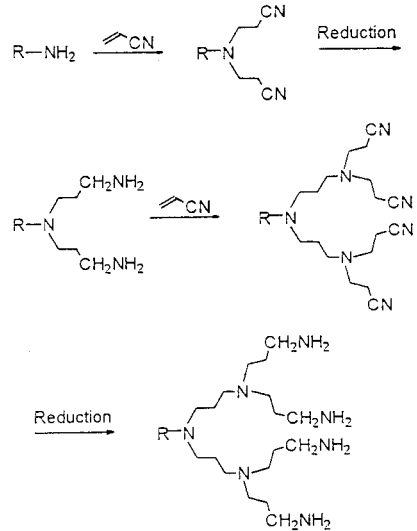
인하대학교 고분자공학과(Youngkyu Chang and Chulhee Kim, Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, 253 Yonghyun-Dong, Namgu, Incheon 402-751, Korea)

한 구조의 덴드리머들이 보고되었다. 또한 덴드리머의 구조적 특징을 이용하여 나노입자, 약물 또는 촉매전달체, 그리고 단분자로서의 미세 유사체 등으로 응용하려는 연구들이 최근 매우 활발하게 진행되고 있다.

하이퍼브랜치 고분자는 구조적으로 덴드리머와 밀접한 관계를 갖고 있다. 덴드리머는 구조적으로 잘 정의되어 있는 새로운 개념의 기하학적 구조를 갖는 고분자이다. 그러나 덴드리머의 합성과정에는 연속적인 단계반응이 반복적으로 수반되기 때문에 많은 시간과 노력이 투입되어야 하는 어려움이 있다. 따라서 구조 2와 같이 유사 globular 구조를 갖고 최외곽에 많은 작용기가 도입된 하이퍼브랜치 고분자에 대한 관심이 덴드리머의 본격적인 연구와 더불어 확대되었다.



이러한 하이퍼브랜치 고분자에 대해서, Flory는 1952년 AB_x 형태의 단량체를 중합하면 작용기 A는 1개 존재하고 작용기 B가 $n(x-1)+1$ 개 (n : 중합도) 존재하는 고분자가 얻어질 것이라는 예측을 한 바 있다.¹¹ 즉 AB_2 단량체를 “one-pot” 중합하면 $n+1$ 개의 B 작용기가 존재하는 고분자가 얻어진다는 것이다. 하지만 당시에는 낮은 물성으로 인하여 큰 주목을 받지 못하였다. 그러나 1980년대 후반에 덴드리머에 대한 연구가 활발히 이루어지면서, 1990년 Dupont의 Kim과 Webster 등이 하이퍼브랜치 고분자에 대한 연구결과를 발표하였는데, 그 이후 코넬대학의 Fréchet, AT&T Bell Labs의 Miller와 Neenan, IBM의 Hawker 등이 연속적으로 이 분야에 대한 연구결과를 보고하였으며 이들 고분자의 구조적 특성으로부터 제곱될 것으로 기대되는 여러 물질 특성들은 큰 주목의 대상이 되고 있다. 덴드리머와 하이퍼브랜치 고분자에 대한 연구는 세계적으로 매우 활발하여, 1997년 9월 미국 라스베가스에서 개최되는 ACS National Meeting의 “Dendrimers and Hyperbranched Polymers” 심포지움에서 약 100여편의 논문이 발표될 예정



Scheme 1. Vögtle에 의해 합성된 “cascade molecule”.

이다. 여기에는 합성, 구조분석, 응용에 걸친 각 분야 연구논문이 망라되어 있으며, 이 분야 연구의 중요성이 크게 인식되고 있다는 증거이기도 하다. 본 총설에서는 덴드리머와 하이퍼브랜치 고분자에 대한 합성방법, 구조특성 및 응용연구 등에 대한 최신 동향을 다루고자 한다.

2. 덴드리머의 합성

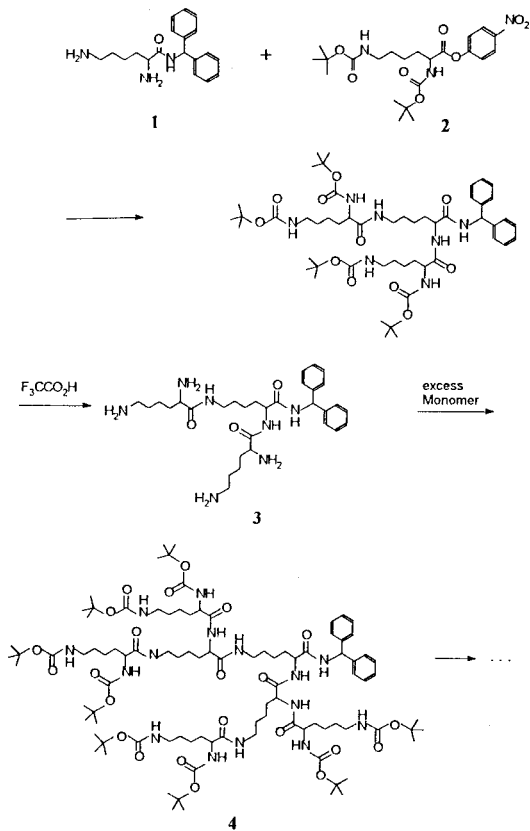
덴드리머의 합성에는 일반적으로 두 가지 방법이 이용되고 있다. 첫째는 덴드리머의 중심(core)구조로부터 일단의 반복적인 반응을 거쳐 외곽구조를 발산하여 쌓아나가는 “divergent approach”이고, 둘째는 최외곽의 구조를 먼저 제조하고 이로부터 덴드리머의 중심방향을 향하여 cascade 구조를 만들어 가는 “convergent approach”가 있다.

2.1 Divergent Approach

1978년 Vögtle 등이 보고한 Scheme 1의 cascade 반응은, 비록 당시에는 덴드리머란 새로운 개념의 고분자에 대한 인식은 없었지만, 덴드리머 합성에 있어서 divergent approach에 의한 cascade 구조의 제조를 가능케 한 단초를 제공하였다.⁷ Divergent approach에 의해 제조된 대표적인 덴드리머들은 다음과 같다.

2.1.1 Polypeptide 덴드리머

1980년대 Denkewalter는 덴드리틱 polypeptide를 Scheme 2와 같이 합성하여 특허화 하였다.^{8,12,13} 즉 lysine과 benzhydrylamine으로 부터 얻어진 화합물 1을 덴드리틱 core로 사용하고, 아민기가 *t*-Boc 그룹으로 protection되어 있고 또한 카복실기가 *p*-nitrophenyl ester로 활성화 되어 있는 lysine 유도체 2를 building block으로

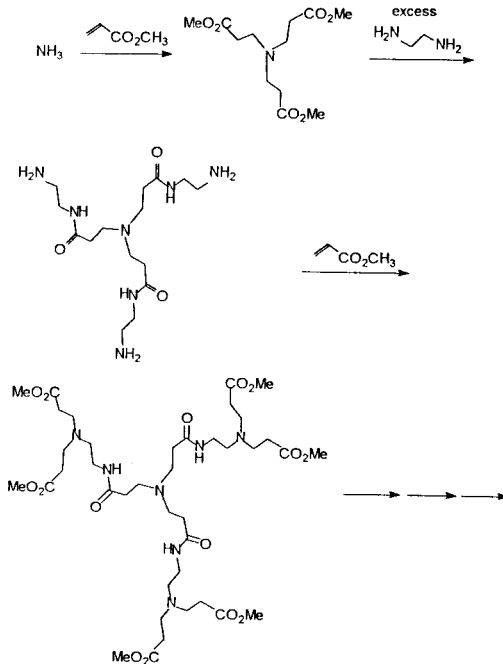


Scheme 2. Denkewalter에 의해 합성된 polypeptide 덴드리머.

선택하였다. 화합물 **1**과 **2**의 coupling은 덴드리틱 core인 **1**의 두 개의 아민 그룹에 building block인 화합물 **2**가 네 개 반응하여 **3**을 생성시키고, **3**은 다시 trifluoroacetic acid에 의해 4개의 *t*-Boc 그룹이 deprotection되어 **4**개의 아민기를 갖는 화합물 **4**를 생성시킨다. 이와 같이 coupling과 deprotection 반응의 반복적인 수행은 polypeptide 덴드리머를 생성시킨다. 10세대까지 성장한 덴드리머의 분자량은 233,600 이었다. 그러나 Denkewalter의 특허에는 엄밀한 과학적 분석결과가 논의되지 않았다.

2.1.2 Poly(amidoamine) 덴드리머

Tomalia 등은 divergent approach를 이용하여 덴드리틱 core로 암모니아를 사용하였고 이를 메틸아크릴레이트에 Michael type의 부가반응시킨 후, 과량의 ethylenediamine으로 amidation 반응시켜 1차 아민 그룹이 3개 존재하는 제 1세대 덴드리머를 합성하였다.^{9,14-28} 여기에 다시 부가반응과 amidation 반응을 반복하여 1차 아민기가 6개 존재하는 제 2세대, 9개 존재하는 제 3세대 등을 합성하였으며, 이러한 방법으로 분자량 70만 이상의 덴드리머를 제조하였다(**Scheme 3**). 덴드리틱 poly(amidoamine)의 각 세대별 분자량, building block의 개수, 최외곽 작용기의 개수, 그리고 덴드리머의 diameter를



Scheme 3. Poly(amidoamine) 덴드리머.

표 1. Poly(amidoamine)의 세대별 분자량 및 최외곽 작용기 수, 크기

Generation	MW	Monomer Unit	Terminal Group	Diameter (Å) SEC
1	359	3	3	10.8
2	1043	9	6	15.8
3	2411	21	12	22.0
4	5147	45	24	31.0
5	10619	93	48	40.0
6	21563	189	96	53.0
7	43451	381	192	67.0
8	87227	765	384	80.0
9	174779	1533	768	92.0
10	349883	3069	1536	105.0
11	700091	6141	3072	124.0

표 1에 요약하였다. Poly(amidoamine) 덴드리머는 "Starburst" 덴드리머란 이름으로 세대별로 판매되고 있으며 이들 물질에 대한 많은 응용 연구가 진행되고 있다.

2.1.3 Poly(propyleneimine) 덴드리머

1993년 Wörner와 Meijer는, Vögtle이 발표한 방법과 흡사한 반응을 이용하여, poly(propyleneimine) 덴드리머를 kg 단위의 큰 스케일로 얻을 수 있는 방법을 발표하였다.²⁹⁻³¹ 이들은 **그림 1**에서와 같이 1,4-diaminobutane과 acrylonitrile을 부가반응시켜 4개의 nitrile기를 갖는 제 1세대 생성물을 얻고, nitrile기를 Raney cobalt와 수소를 사용하여 아민 그룹으로 환원시킨 후 다시 acrylonitrile과 반응시키는 방법을 반복하였다. 제 2세대에서는 8개, 제 3세대에서는 16개, 제 4세대에서는 32

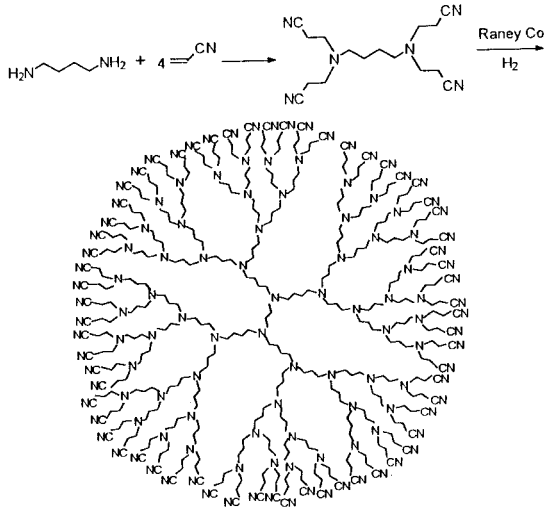


그림 1. Poly(propyleneimine) 덴드리머

개, 제 5세대에서는 64개의 nitrile 그룹이 존재하는 덴드리머를 합성하였다. Poly(propyleneimine) 덴드리머에 대한 그 이후의 많은 연구가 네델란드의 DSM 및 아인트호벤 대학의 연구진에 의해 수행되었다.

2.1.4 Polysilane 덴드리머

네델란드의 van der Made 등은 1992년 SiCl_4 와 allyl Grignard reagent의 반응으로 부터 얻어진 tetraallylsilane에 chlorohydridosilane을 hydrosilylation시키고 다시 allyl Grignard reagent를 반응시키는 반복적인 실험을 거쳐 polysilane 덴드리머를 합성하였다.³² 이와 매우 흡사한 방법으로 Seyferth 등은 tetra vinylsilane으로 부터 그림 2와 같은 polysilane 덴드리머를 1994년 보고한 바 있다.³³⁻⁴⁰ 또한 Frey 등은 polysilane 덴드리머의 최외곽 작용기를 모두 히드록실 그룹으로 변환시킨 후, cholesteric 또는 cyanobiphenyl mesogenic 그룹을 도입하여 열방성 액정 덴드리머에 대한 결과를 발표하였다.^{41,42}

2.1.5 기타

앞에서 언급된 구조의 덴드리머 이외에도 Masamune 등이 1990년 발표한 polysiloxane 덴드리머는 silane의 hydroxylation과 silane에서의 염소원자 치환반응을 반복하여 합성되었다(Scheme 4).⁴² 이외에도 Majoral 등이 발표한 phosphorus (V)를 기본으로 한 덴드리머,⁴⁴⁻⁵¹ Chapman 등에 의한 adamantane 구조를 기본으로 한 덴드리머,⁵² Newkome 등에 의해 보고된 Zn-porphyrin을 core 구조로 갖는 덴드리머,⁵³ Hall 등에 의해 합성되어진 aromatic 아민 구조의 덴드리머 등이 알려져 있다.⁵⁴⁻⁶⁰ 이외에도 반드시 언급되어야 할 것으로는 Newkome 등이 1985년에 발표한 "arborol"이 있다.⁶¹⁻⁶⁴ 합성 루트는 Scheme 5에 요약된 바와 같이, core로는 1,1,1-tris

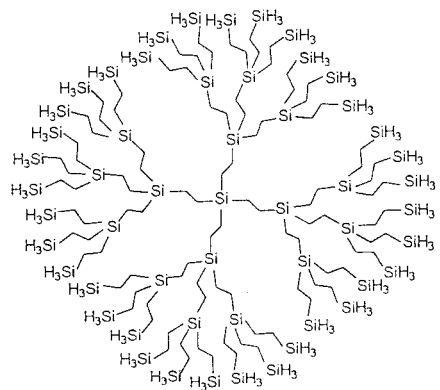
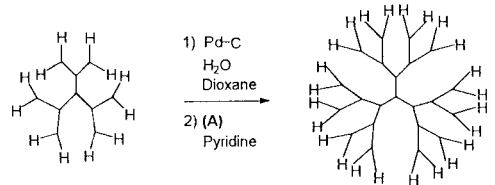
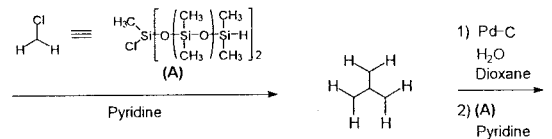
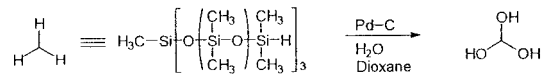


그림 2. Polysilane 덴드리머.

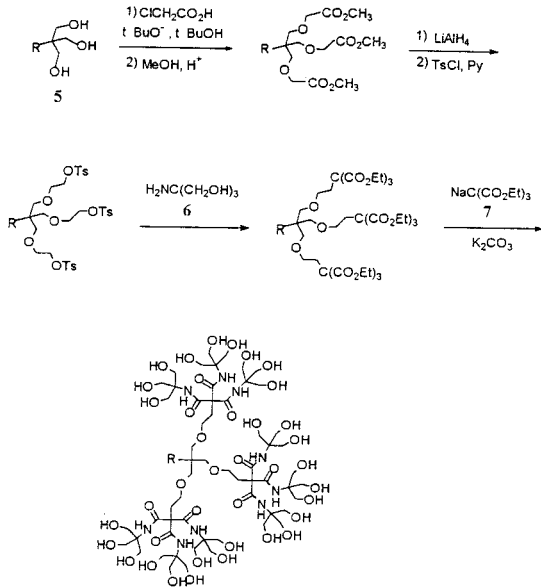


Scheme 4. Polysiloxane 덴드리머.

(hydroxymethyl)alkane(5)을 이용하였고 building block으로는 trialkyl methanetricarboxylate의 sodium salt(6)와 tris(hydroxymethyl)aminomethane(7)을 이용하였다. 이 방법으로 최외곽에 히드록실기가 27개 존재하는 27-arborol을 합성하였다.

2.2 Convergent Approach

덴드리머를 합성하는데 있어서 core 구조로부터 외곽 방향으로 구조를 쌓아가는 divergent 방법은 개별적으로는 접근하기 쉬운 면이 있다. 그러나 외곽방향으로 세대가 증가할수록 최외곽의 functional group의 밀도가 증가하게 되어 반응시 입체 장애로 말미암아 최외곽의 모든 작용기들이 반응에 참여하기 어려워 덴드리머 구조의 결합을 유발시키는 문제가 있다. 따라서, divergent 방법과는 반대방향으로 최외곽 구조를 먼저 구성해 놓고 덴드리머의 core 방향으로 구조를 합성하여 들어가는 방법이 Fréchet 그룹과 Miller와 Neenan에 의해 소개되었는데 이것을 "convergent approach"라 한다. 이러한 방법



Scheme 5. 27-Arborol.

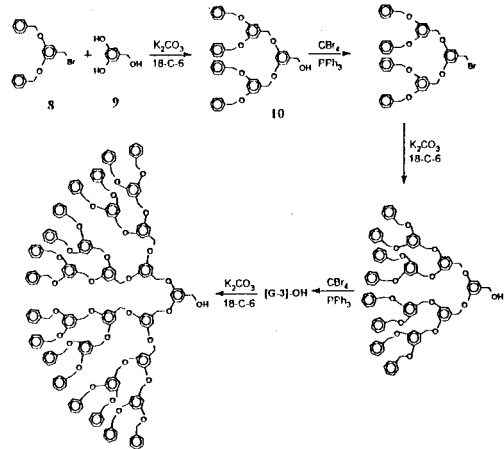
로 합성된 주요한 덴드리머들은 다음과 같다.

2.2.1 Poly(benzyl ether) 덴드리머

Fréchet이 발표한 convergent 방법에 의해 얻어진 대표적인 덴드리머의 합성방법을 Scheme 6에 요약하였다.⁶⁵⁻⁷⁹ 화합물 8은 benzyl bromide와 building block인 9의 반응으로부터 얻어지는데, 이때 benzyl bromide의 phenyl 그룹은 얻고자 하는 덴드리머의 최외곽 구조에 해당된다. 덴드리머의 최외곽 구조를 형성하게 될 화합물 8과 building block인 9의 반응은 덴드론 10을 형성시키고, 10의 benzylic 히드록실기를 benzyl bromide로 변환시킨 후 다시 building block 9와 반응시켜 덴드론을 성장시킨다. 이와 같은 반응의 반복은 반응 site에서의 입체 장애 없이 덴드론을 성장시킬 수 있으며, 이 덴드론들은 그림 3에서와 같이 core moiety에 coupling 시킴으로써 poly(benzyl ether) 덴드리머를 합성하였다. 여기서 core unit의 구조에 따라 다양한 형태의 덴드리머를 만들 수 있다. 예를 들면, 4,4'-dihydroxybiphenyl 또는 1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl)ethane 등의 2개 또는 3개의 히드록실 그룹을 가지는 화합물과 coupling을 시킴으로써 거대분자로 합성할 수 있다. 또는 음이온 중합을 이용하여 합성한 선형의 polystyrene 또는 PEO의 sodium salt를 core unit으로 사용하여 di- 또는 tri-블록의 선형-덴드리머 블록 공중합체를 합성하였다.⁸⁰⁻⁸³ 뿐만 아니라 fullerene과의 coupling에 대한 연구도 수행되었다.⁸⁴

2.2.2 Polyphenylene 덴드리머

1990년 Fréchet 그룹에서 convergent approach에 의한 덴드리머의 합성을 발표한 시기와 거의 동시에 AT & T Bell Labs의 Miller와 Neenan은 1,3,5-trisubsti-



Scheme 6. Convergent approach에 의한 poly(benzyl ether)의 합성.

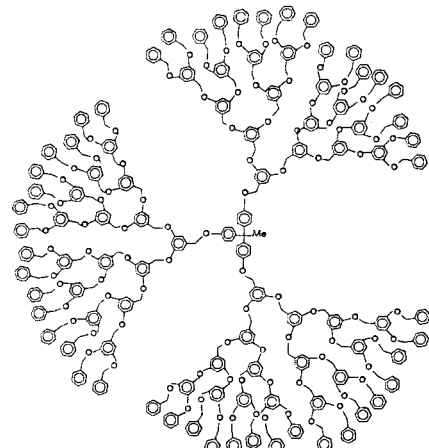
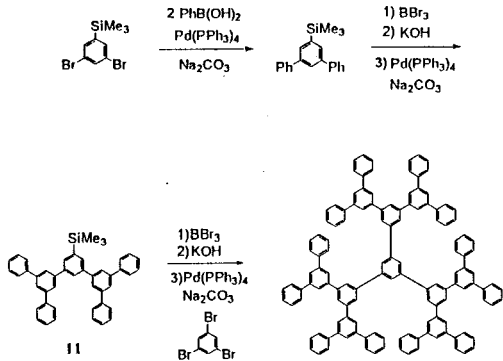


그림 3. 덴드론의 커플링에 의한 덴드리머의 구성.

tuted benzene을 기본 구조로 갖는 polyphenylene 덴드리머를 convergent 방법으로 합성하였다.⁸⁵ Scheme 7에 요약한 바와 같이 1,3-dibromo-5-(trimethylsilyl)benzene을 building block으로 사용하였고 Suzuki coupling을 이용하여 덴드론 11로 성장시켰다. 다시 덴드론 11은 1,3,5-tribromobenzene과 coupling을 통해 polyphenylene 덴드리머를 합성할 수 있다. Miller 등은 Suzuki coupling을 이용한 위와 유사한 방법으로 46-phenylene 덴드리머의 합성을 발표하였다.^{86,87}

2.2.3 Poly(ether ketone) 덴드리머

Kakimoto 등도 convergent approach를 이용하여 엔지니어링 플라스틱 유사체인 poly(ether ketone) 덴드리머를 Scheme 8과 같이 합성하였다.⁸⁸ 먼저 5-methoxisophthaloyl chloride과 fluorobenzene의 Friedel-Crafts 반응을 이용하여 building block인 3,5-bis(4-



Scheme 7. Polyphenylene 덴드리머.

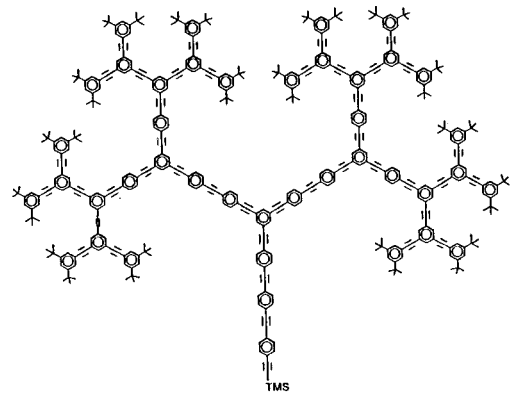
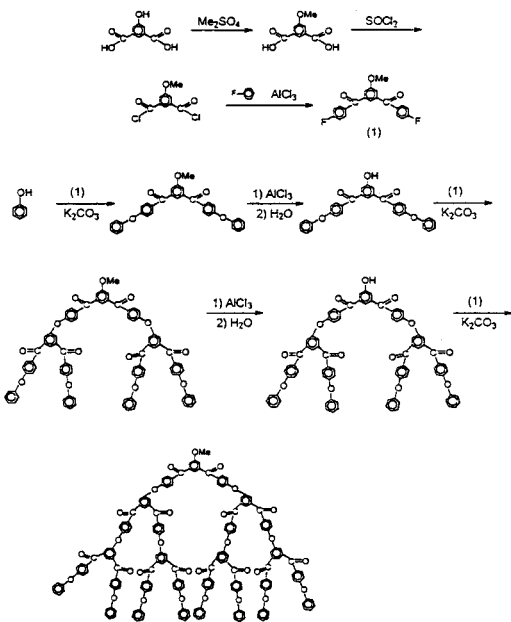


그림 4. Moore에 의해 합성된 phenylacetylene 덴드리머.



Scheme 8. Convergent approach로 합성된 poly(ether ketone) 덴드리머.

fluorobenzoyl)anisole을 합성한 후 연속적인 deprotection 과 Friedel-Crafts 반응을 통해 덴드리머를 합성하였다.

2.2.4 Phenylacetylene 덴드리머

Moore 등은 phenylacetylene 덴드리머를 그림 4와 같이 convergent 방법으로 합성하였다.⁸⁹⁻⁹³ TMS (trimethylsilyl)가 protecting된 building block인 3,5-dibromo-2-phenyl-1-(trimethylsilyl)acetylene을 합성한 후, diacetylene 그룹과 Pt 촉매를 이용한 coupling 반응을 통해 세대를 증가시켰다. 이와 같이 합성된 덴드리머의 TMS 그룹을 deprotection하고 3개의 작용기를 가지는 tribromobenzene 또는 triiodobenzene 등과 coupling을 통해 거대분자로 합성하였다.

2.2.5 Orthogonal Coupling Strategy

일리노이 대학의 Zimmerman은 작용기의 protection 과 activation 과정을 거치지 않고 보다 수월하게 덴드리머를 합성하는 방법을 보고하였다(Scheme 9).⁹⁴ 합성과정은 (4-tert-butylphenoxy)ethanol과 화합물 12와의 Mitsunobu 반응을 거쳐 1세대의 덴드론 15를 합성하고 다시 화합물 13과의 Pd coupling 반응을 이용하여 덴드론 16을 합성하였다. 이와 같이 Mitsunobu 반응과 Pd coupling 반응을 연속적으로 수행하여 덴드론 18을 합성할 수 있다. 여기서 사용된 각각의 반응은 서로 orthogonal하여 protection 과정이 필요없는 보다 편리한 합성루트를 제공하였다.

2.2.6 기타

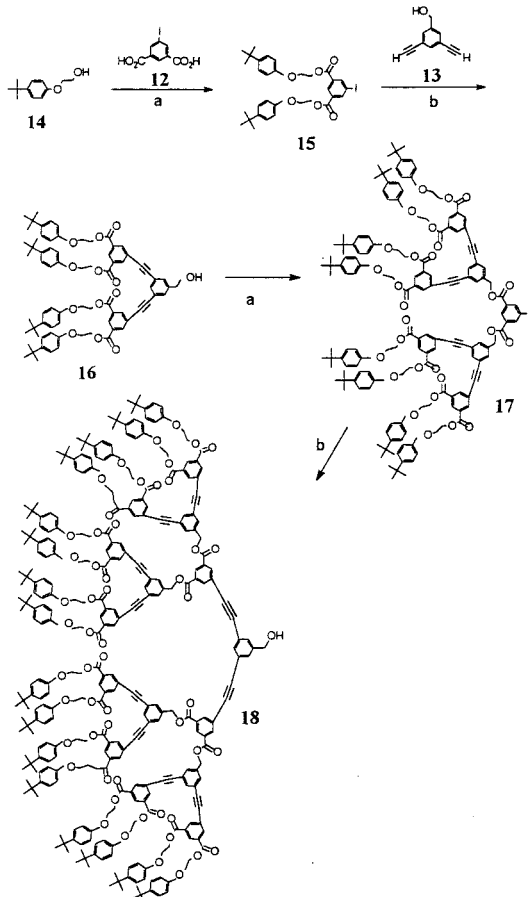
이외에도 Miller 등은 polyester 덴드리머를 convergent 방법으로 합성하였으며,⁹⁵ carbohydrate가 포함되거나,⁹⁶ 라디칼 중합이 가능한 작용기를 포함한 polyamide 덴드리머,⁹⁷ crown ether unit을 포함한 덴드리머 등이 convergent approach에 의해 합성되었다.⁹⁸⁻¹⁰⁰

3. 덴드리머의 물질특성 및 기능화

3.1 덴드리머의 물질특성

덴드리머는 자체의 구조적 특이성으로 인해 중심부는 낮은 밀도를 가지며 고분자의 외곽으로 갈수록 밀도가 증가한다. 덴드리머의 화학적, 물리적 성질은 사슬 말단의 작용기와 내부 구조에 의해 영향을 받는데, 최외곽의 작용기는 덴드리머의 표면 성질 및 용해도 등에 결정적인 영향을 미친다. 덴드리머는, 기존의 선형 고분자가 분자량이 증가함에 따라 Mark-Houwink-Sakurada의 식을 만족시키면서 점도가 증가하는데 반하여, 한계 분자량 이상에서는 오히려 점도가 감소하는 현상을 나타낸다.^{1,101,102}

그림 5는 convergent approach에 의해 합성된 poly(benzyl ether) 덴드리머와 선형 고분자인 polystyrene



Scheme 9. Zimmerman의 orthogonal strategy에 의한 덴드리머의 합성.

과의 점도 변화의 결과인데, polystyrene은 분자량이 증가함에 따라 점도가 증가하지만, 덴드리머는 한계분자량 이상에서는 점도가 감소하는 경향을 보인다.¹⁰³

덴드리머의 유리전이온도는 세대에 따라 증가하다가 어느 정도 이상에서는 일정한 온도를 유지한다. 이것은 최외곽의 밀도가 증가하면서 분자의 움직임이 어려워져 어느 정도 이상의 세대에서 부터는 유리전이온도 역시 일정하게 유지되는 것으로 여겨진다. Stutz는 최외곽 작용기의 변화에 따른 유리전이온도의 변화를 살펴보았는데 그림 6에서 보는 바와 같이 최외곽 작용기의 극성이 클수록 더 높은 유리전이온도를 나타낸다는 사실을 알아내었다.¹⁰⁴ 뿐만 아니라 말단의 작용기를 여러 형태로 변환시켰을 때에도, 말단기의 종류에 따라 유리전이온도 또한 변화하지만, 어느 일정세대 부터는 일정한 유리전이온도를 유지한다는 사실을 알아내었다. 또한 Fréchet 등도 poly(benzyl ether) 덴드리머의 최외곽 작용기 변화에 따른 유리전이온도를 측정하였는데 최외곽 작용기의 극성이 증가함에 따라 유리전이온도가 상승하였으며, 특히

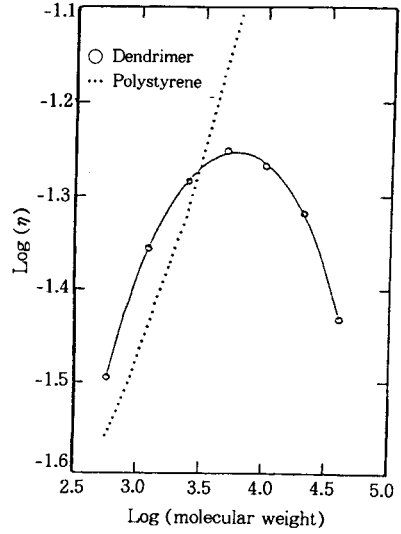


그림 5. 분자량 성장에 대한 점도의 변화.

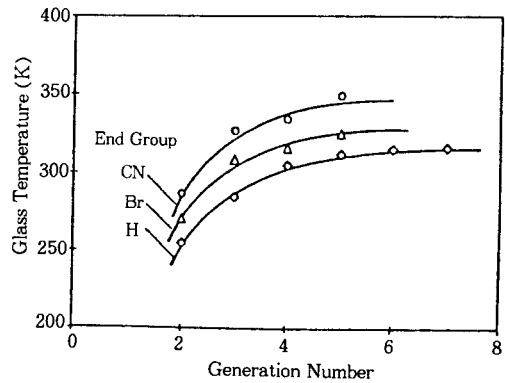


그림 6. 세대증가와 말단 작용기에 의한 유리전이온도의 변화.

수소결합이 가능한 phenolic 또는 카르복실기의 경우는 높은 유리전이온도의 증가가 수반되었다.¹⁰⁵ 아직까지는 획득 가능한 덴드리머가 매우 제한적이어서 덴드리머의 물질특성에 대한 광범위한 연구가 부족한 형편이지만, 최근 합성 기술의 진보에 따라 덴드리머의 구조-물성의 상호관계에 대한 체계적인 연구가 기대되고 있다.

3.2 덴드리머의 기능화

덴드리머의 독특한 구조로부터 기대되는 물질특성으로 말미암아 덴드리머의 기능화에 대한 연구가 매우 활발히 진행 중에 있다. 덴드리머를 기능화하기 위해서는 첫째, 밀도가 낮은 덴드리머의 내부구조에 guest 물질을 투입하거나 둘째, 최외곽에 원하는 물질특성을 구현하기 위한 작용기를 도입하는 방법이 일반적으로 이용되고 있다. 최근에 단분자 미셀(unimolecular micelle), 분자상자(molecular box), 촉매 및 약물전달체, 자기응집(self-assembly)소재, 액정 등에 관한 연구가 보고되고 있다.

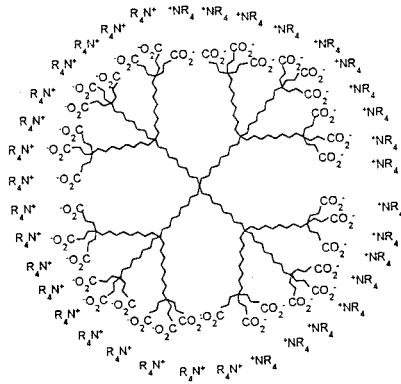


그림 7. 단분자 미셀 구조를 갖는 덴드리머.

3.2.1 단분자 미셀(Unimolecular Micelle)

Newkome 등은 divergent approach를 이용하여 그림 7과 같은 구조의 Micellanoate를 합성하였다.¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ 이 덴드리머의 내부는 소수성 구조를 가지며 외곽은 친수성 구조로 둘러싸여 있는데, 이것이 수용액에서 덴드리머 단분자로서 미셀 형태를 유지하는 것으로 밝혀졌다. 한편 Fréchet 등도 convergent approach를 통해 얻어진 poly(benzyl ether) 덴드리머의 최외곽 작용기를 친수성 구조로 바꾸어 amphiphilic 덴드리머를 합성하였으며, 수용액에서 pyrene을 probe로 사용한 실험결과 임계 미셀 농도(CMC)가 존재하지 않는 unimolecular micelle이 형성되었음을 확인하였다.^{109,110} Meijer 등은 이미 알려져 있는 친수성의 poly(propyleneimine) 덴드리머 최외곽에 긴 소수성의 지방족 사슬을 도입하여 “inverted unimolecular micelle”을 합성하였다.¹¹¹

3.2.2 분자상자(Molecular Box)

Meijer 등은 그림 8에서와 같이 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane 또는 Bengal Rose 등을 poly(propyleneimine)의 내부에 guest 분자로서 고정시키고 최외곽 작용기에 L-phenylalanine 유도체를 반응시켜 최외곽이 매우 밀집된 구조를 가지는 덴드리머를 합성하였다.¹¹²⁻¹¹⁶ 이때, 내부에는 평균 6개의 guest 분자가 고정되어 있으며 외부로는 방출되지 않다가, 최외곽의 L-phenylalanine을 제거한 후에는 다시 느린 속도로 방출되었다. 이 연구는 덴드리머의 내부 공간에 guest 분자를 수용시킨 후, 다시 적절한 화학적 변화를 유도하여 guest 분자를 덴드리머(분자상자)의 밖으로 방출시킬 수 있을 것이라는, 많은 덴드리머 연구진들의 상상을 실험적으로 증명하였다.

3.2.3 약물 전달체

미국 샌프란시스코 소재 캘리포니아 대학의 Szoka 등은 “Starburst” dendrimer로 알려진 poly(amidoamine)을 gene의 전달 매개체로 이용하려는 연구를 수행하였다(그림 9).¹¹⁷⁻¹²⁰ 또한 Okada 등은 poly(amidoamine)의

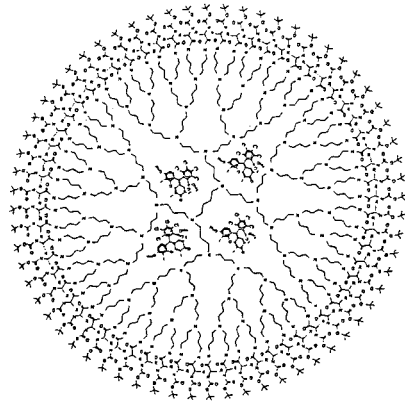


그림 8. Poly(propyleneimine) 덴드리머 분자상자.

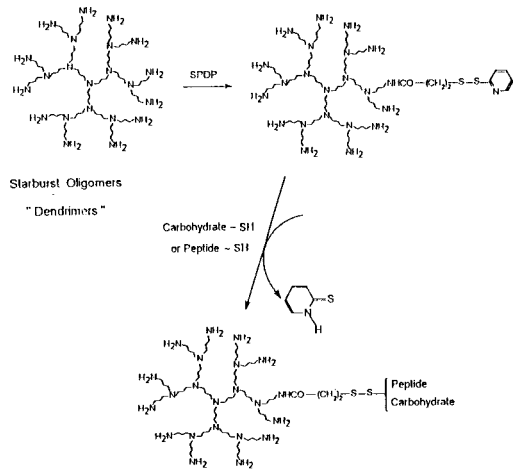


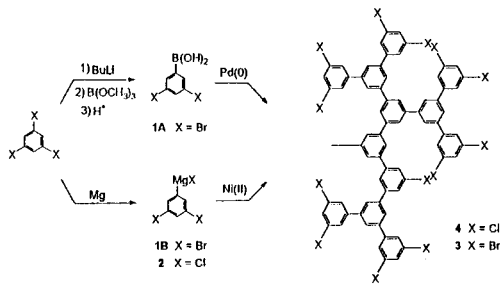
그림 9. Gene 전달체로서의 PAMAM 덴드리머.

최외곽에 sugar를 도입시킨 결과를 보고한바 있는데, 이는 sugar와 hepatocyte 등과의 친화성을 이용하여 덴드리머를 target delivery에 이용해보려는 시도의 일환이었다.¹²¹

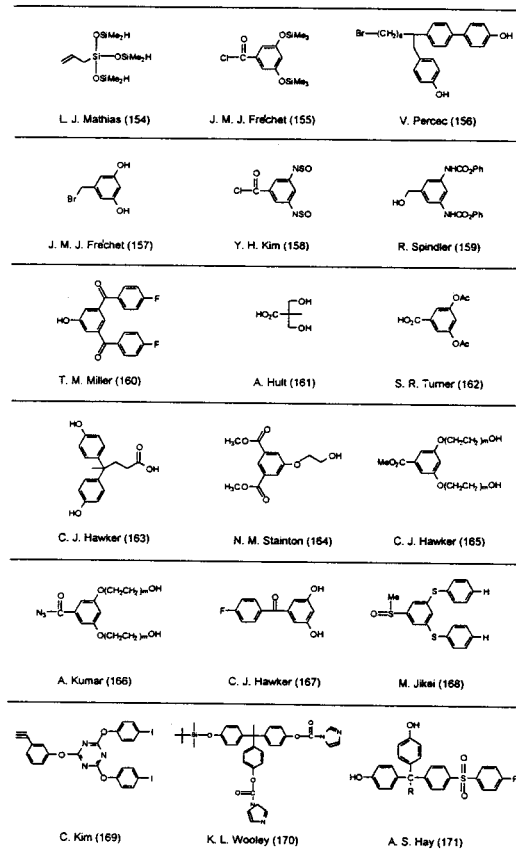
3.2.4 기타

앞에서 언급한 몇 가지 대표적인 덴드리머의 기능화 연구 이외에도 덴드리머의 최외곽 또는 core 구조에 전이 금속을 도입하여 이들의 촉매로서의 특성을 조사한 연구들이 발표되고 있으며,¹²²⁻¹³⁷ Frey 등은 polysilane 덴드리머의 최외곽에 매소젠을 도입하여 덴드리머의 액정 거동에 대하여 보고하였다.^{41,138} Regen과 Crooks 등은 각각 독자적으로 자기용집(self-assembly)방법을 이용한 poly(amidoamine) 덴드리머의 다층박막 제조에 대하여 발표하였다.¹³⁹⁻¹⁴¹ 또한 Zimmerman 등에 의해 수소 결합에 의한 자기용집 덴드리머에 대한 연구가 수행되었다.¹⁴²⁻¹⁴⁴

이 외에도 덴드리머의 크기를 이용한 분리¹⁴⁵ 및 가스분리막,^{146,147} 촉매,¹⁴⁸ MRI용 진단 시약¹⁴⁹ 등으로의 응용에 관한 연구도 수행되고 있다.¹⁵⁰



Scheme 10. 하이퍼브랜치 polyphenylene.



Scheme 11. 여러 가지 형태의 AB_x 단량체.¹⁷³

4. 하이퍼브랜치 고분자

하이퍼브랜치 고분자는 서론에서 언급된 바와 같이, 덴드리머와 구조적으로 매우 밀접한 관계를 갖고 있다. 덴드리머가 분자량 분포가 monodisperse하고 구형에 가까우며 최외각에 많은 작용기를 갖는 반면, 하이퍼브랜치 고분자는 monodisperse하지는 않지만 globular 구조를 가지며 외각에 많은 작용기들이 존재한다. 덴드리머의 합성에는 연속적

인 반응과 정제과정이 수반되는 어려움이 있는 반면 하이퍼브랜치 고분자는 AB_x 형태의 단량체를 간편하게 “one-pot” 중합하여 제조할 수 있는 측면이 있다. 따라서 합성의 과정에서 간편하고 구조적으로는 덴드리머와 유사성을 갖는 하이퍼브랜치 고분자에 대한 관심이 1990년부터 본격화되었는데 Dupont의 Kim과 Webster는 AB_2 형태의 단량체인 3,5-dibromophenylboronic acid를 Pd(0) 촉매를 사용하여 “one-pot” 중합함으로써 하이퍼브랜치 polyphenylene을 합성하였다(Scheme 10).¹⁵¹⁻¹⁵³ 그 이후 발표된 하이퍼브랜치 고분자의 합성에 사용되었던 AB_x 형태의 단량체 구조를 Scheme 11에 요약하였다.¹⁵⁴⁻¹⁷³

이외에도 Percec 등은 하이퍼브랜치 고분자 액정에 대하여 보고한 바 있다.^{174,175} 앞으로 하이퍼브랜치 고분자의 합성방법 및 구조와 물성간의 보다 체계적인 연구가 기대된다.¹⁷⁶⁻¹⁸⁴

5. 결 론

덴드리머와 하이퍼브랜치 고분자는, 기존의 선형, 스타형, 또는 그래프트 고분자와는 판이하게 다른, 새로운 차원의 기하학적 구조로 말미암아 큰 관심의 대상이 되어왔다. 덴드리머에 대한 본격적인 연구는 1980년대 중반부터 이루어졌으며, 하이퍼브랜치 고분자에 대한 연구가 1990년 이후 매우 활발하게 이루어지고 있다. 이들의 합성에 관한 방법론들이 제시되었으며, 이에 의해 제조된 덴드리머와 하이퍼브랜치 고분자의 구조 및 물질특성에 관한 연구가 크게 주목받고 있다. 앞으로는 조금 더 새롭고 다양한 덴드리머 및 하이퍼브랜치 고분자의 체계적인 대량합성 및 이들의 응용연구에 대한 기대가 크다.

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. J. Issberner, R. Moors, and F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 2413 (1994).
3. H.-B. Meikelburger, W. Jaworek, and F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 1571 (1992).
4. J. M. J. Fréchet, *Science*, **263**, 1710 (1994).
5. S. M. Risser, D. N. Beratan, and J. N. Onuchic, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4523 (1993).
6. G. R. Newkome, C. N. Moorefield, and F. Vögtle, “Dendritic Molecules”, VCH, Weinheim, 1996.
7. E. Buhleier, W. Wehner, and F. Vögtle, *Synthesis*, 155 (1978).
8. R. G. Denkwalter, J. Kolc, and W. J. Lukasavage, U. S. Patent 4,289,872 (1981).
9. D. A. Tomalia, H. Baker, J. Deward, M. Hall, K. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, and P. Smith, *Polym. J.*

- 17, 117 (1985).
10. G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, and V. K. Gupta, *J. Org. Chem.*, **50**, 2004 (1985).
 11. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2718 (1952).
 12. R. G. Denkwalter, J. Kolc, and W. J. Lukasavage, U. S. Patent 4,360,646 (1982).
 13. R. G. Denkwalter, J. F. Kolc, and W. J. Lukasavage, U. S. Patent 4,410,688 (1983).
 14. D. A. Tomalia, H. Baker, J. Deward, M. Hall, K. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, and P. Smith, *Macromolecules*, **19**, 2466 (1986).
 15. D. A. Tomalia, V. Berry, M. Hall, and D. M. Hedstrand, *Macromolecules*, **20**, 1164 (1987).
 16. D. A. Tomalia, M. Hall, and D. M. Hedstrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1601 (1987).
 17. A. M. Naylor, W. A. Goddard III, G. E. Kiefer, and D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2339 (1989).
 18. D. A. Tomalia, *Adv. Mater.*, **6**, 529 (1994).
 19. K. R. Gopidas, A. R. Leheny, G. Caminati, N. J. Turro, and D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7335 (1991).
 20. A. G. Meltzer, D. A. Tirrell, A. A. Jones, P. T. Inglefield, D. M. Hedstrand, and D. A. Tomalia, *Macromolecules*, **25**, 4541 (1992).
 21. A. G. Meltzer, D. A. Tirrell, A. A. Jones, and P. T. Inglefield, *Macromolecules*, **25**, 4541 (1992).
 22. P. L. Dubin, S. L. Edwards, J. I. Kaplan, M. S. Mehta, D. A. Tomalia, and J. Xia, *Anal. Chem.*, **64**, 2344 (1992).
 23. M. F. Ottaviani, S. Bossmann, N. J. Turro, and D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 661 (1994).
 24. S. Jockusch, N. J. Turro, and D. A. Tomalia, *Macromolecules*, **28**, 7416 (1995).
 25. M. Castagnola, L. Cassiano, A. Lupi, I. Messana, M. Patamia, R. Rabino, D. V. Rossetti, and B. Giardina, *J. Chromatogr. A.*, **694**, 463 (1995).
 26. R. G. Duan, L. L. Miller, and D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10783 (1995).
 27. L. L. Miller, R. G. Duan, D. C. Tully, and D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1005 (1997).
 28. I. Tabakovic, L. L. Miller, R. G. Duan, D. C. Tully, and D. A. Tomalia, *Chem. Mater.*, **9**, 736 (1997).
 29. *C & EN News*, Aug. 16, 20 (1993).
 30. C. Wörner, R. Mülhaupt, and K. Takemoto, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1306 (1993).
 31. E. M. M. de Brabander-van den Berg and E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1308 (1993).
 32. A. W. van der Made and P. W. N. M. Leeuwen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1400 (1992).
 33. D. Seyferth, D. Y. Son, A. L. Rheingold, and R. L. Ostrander, *Organometallics*, **13**, 2682 (1994).
 34. H. Suzuki, Y. Kimata, S. Satoh, and A. Kuriyama, *Chem. Lett.*, 293 (1995).
 35. L.-L. Zhou and J. Roovers, *Macromolecules*, **26**, 963 (1993).
 36. A. Morikawa, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Macromolecules*, **24**, 3469 (1991).
 37. J. Roovers, L.-L. Zhou, P. M. Toporowski, M. van der Zwan, H. Iatrou, and N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, **26**, 4324 (1993).
 38. J. B. Lambert, J. L. Pflug, and C. L. Stern, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 98 (1995).
 39. K. Lorenz, R. Mülhaupt, H. Frey, U. Rapp, and F. J. Mayer-Posner, *Macromolecules*, **28**, 6657 (1995).
 40. G. Friedmann, Y. Guilbert, and J.-C. Wittmann, *Eur. Polym. J.*, **33**, 419 (1997).
 41. M. C. Coen, K. Lorenz, J. Kressler, H. Frey, and R. Mülhaupt, *Macromolecules*, **29**, 8069 (1996).
 42. K. Lorenz, D. Hölter, B. Stühn, R. Mülhaupt, and H. Frey, *Adv. Mater.*, **8**, 414 (1996).
 43. H. Uchida, Y. Kabe, K. Yoshino, A. Kawamata, T. Tsumuraya, and S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7077 (1990).
 44. K. Rengan and R. Engel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 987 (1991).
 45. A. Miedaner, C. J. Curtis, R. M. Barkley, and D. L. DuBois, *Inorg. Chem.*, **33**, 5482 (1994).
 46. N. Raunay, A.-M. Caminade, R. Lahana, and J.-P. Majoral, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 1589 (1994).
 47. F. Sournies, F. Crasnier, M. Graffeuil, J. Faucher, R. Lahana, M. Labarre, and J. Labarre, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 578 (1995).
 48. C. Galliot, D. Prevote, A. Caminade, and J. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5470 (1995).
 49. M. Slany, M. Bardaji, M.-J. Casanove, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, and B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9764 (1995).
 50. M.-L. Lartigue, M. Slany, A.-M. Caminade, and J.-P. Majoral, *Chem. Eur. J.*, **2**, 1417 (1996).
 51. C. Larr, A.-M. Caminade, and J.-P. Majoral, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 596 (1997).
 52. O. L. Chapman, J. Magner, and R. Ortiz, *Polym. Prepr.*, **36**(1), 739 (1995).
 53. G. R. Newkome, F. Cardullo, E. C. Constable, C. N. Moorefield, A. M. W. C. Thompson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 925 (1993).
 54. H. K. Hall Jr and D. W. Polis, *Polym. Bull.*, **17**, 409 (1987).
 55. R. Roy, D. Zanini, S. J. Meunier, and A. Romanowska, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1869 (1993).
 56. J. A. Kremers and E. W. Meijer, *J. Org. Chem.*, **59**, 4262 (1994).
 57. V. R. Reichert and L. J. Mathias, *Macromolecules*, **27**, 7015 (1994).
 58. T. K. Lindhorst and C. Kieburg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1953 (1996).
 59. D. Seebach, G. F. Herrmann, U. D. Lengweiler, B. M. Bachmann, and W. Amrein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 2795 (1996).
 60. F. Morgenroth, E. Reuther, and K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 631 (1997).
 61. G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, P. S. Russo, and M. J. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 849 (1986).
 62. G. R. Newkome, G. R. Baker, M. J. Saunders, P. S. Russo, V. K. Gupta, Z. Yao, J. E. Miller, and K. Bouillion, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 752 (1986).
 63. G. R. Newkome and X. Lin, *Macromolecules*, **24**, 1443 (1991).
 64. G. R. Newkome, S. Arai, F. R. Fronczek, C. N. Moorefield, X. Lin, and C. D. Weis, *J. Org. Chem.*, **58**, 898 (1993).
 65. C. J. Hawker and J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **23**, 4726 (1990).
 66. C. J. Hawker and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7638 (1990).

67. K. L. Wooley, C. J. Hawker, and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4252 (1991).
68. K. L. Wooley, C. Hawker, and J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1059 (1991).
69. C. J. Hawker and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8405 (1992).
70. K. L. Wooley, C. J. Hawker, and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11496 (1993).
71. L. Lochmann, K. L. Wooley, P. T. Ivanova, and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7046 (1993).
72. R. Spindler and J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 913 (1993).
73. J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, and K. L. Wooley, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A31**, 1627 (1994).
74. C. J. Hawker and J. M. J. Fréchet, *Polymer*, **33**, 1507 (1992).
75. C. J. Hawker, K. L. Wooley, and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4375 (1993).
76. P. M. Saville, J. W. White, C. J. Hawker, K. L. Wooley, and J. M. J. Fréchet, *J. Phys. Chem.*, **97**, 293 (1993).
77. P. M. Saville, P. A. Reynolds, J. W. White, C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. Penfold, and J. R. P. Webster, *J. Phys. Chem.*, **99**, 8283 (1995).
78. I. Gitsov and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3785 (1996).
79. K. L. Wooley, C. A. Klug, K. Tasaki, and J. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 53 (1997).
80. I. Gitsov, K. L. Wooley, and J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 1200 (1992).
81. I. Gitsov and J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **26**, 6536 (1993).
82. I. Gitsov, K. L. Wooley, C. J. Hawker, P. T. Ivanova, and J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **26**, 5621 (1993).
83. I. Gitsov and J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **27**, 7309 (1994).
84. C. J. Hawker, K. L. Wooley, and J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 925 (1994).
85. T. M. Miller and T. X. Neenan, *Chem. Mater.*, **2**, 346 (1990).
86. T. M. Miller, T. X. Neenan, R. Zayas, and H. E. Bair, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1018 (1992).
87. T. M. Miller, T. X. Neenan, and H. E. Bair, *Polym. Prepr.*, **32**, 627 (1991).
88. A. Morikawa, M. Kakimoto, and Imai, *Macromolecules*, **26**, 6324 (1993).
89. J. S. Moore and Z. Xu, *Macromolecules*, **24**, 5893 (1991).
90. Z. Xu and J. S. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 246 (1993).
91. Z. Xu, M. Kahr, K. L. Walker, C. L. Wilkins, and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4537 (1994).
92. T. Kawaguchi, K. L. Walker, C. L. Wilkins, and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2159 (1995).
93. P. Bharayhi, U. Patel, T. Kawaguchi, D. J. Pesak, and J. S. Moore, *Macromolecules*, **28**, 5955 (1995).
94. F. Zeng and S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5326 (1996).
95. T. M. Miller, E. W. Kwock, and T. X. Neenan, *Macromolecules*, **25**, 3143 (1992).
96. H.-T. Chang, C.-T. Chen, T. Kondo, G. Siuzdak, and B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 182 (1996).
97. P. R. Ashton, S. E. Boyd, C. L. Brown, N. Jayaraman, S. A. Nepogodiev, and J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.*, **2**, 1115 (1996).
98. K.-Y. Chen and C. B. Gorman, *J. Org. Chem.*, **61**, 9229 (1996).
99. P. R. Ashton, S. E. Boyd, C. L. Brown, N. Jayaraman, and J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 732 (1997).
100. R. H. E. Hudson and M. J. Damha, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2119 (1993).
101. S. M. Aharoni, C. R. Crosby III, and E. K. Walsh, *Macromolecules*, **15**, 1093 (1982).
102. J. Roovers, *Macromolecules*, **24**, 5859 (1991).
103. C. J. Hawker and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8405 (1992).
104. H. Stutz, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **33**, 333 (1995).
105. K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. Pochan, and J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **26**, 1514 (1993).
106. G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, A. L. Johnson, and R. K. Behara, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 1176 (1991).
107. G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, M. J. Saunders, and S. H. Grossman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 1178 (1991).
108. G. R. Newkome, C. N. Moorefield, J. M. Keith, G. R. Baker, and G. H. Escamilla, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 666 (1994).
109. C. J. Hawker and J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 2459 (1992).
110. C. J. Hawker, K. L. Wooley, and J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1287 (1993).
111. S. Stevelmans, J. C. M. van Hest, J. F. G. A. Jansen, E. M. M. de Brabander-van den Berg, and E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7398 (1996).
112. J. F. G. A. Jansen, E. M. M. de Brabander-van den Berg, and E. W. Meijer, *Science*, **266**, 1226 (1994).
113. J. F. G. A. Jansen and E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4417 (1995).
114. 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).
115. J. F. G. A. Jansen, R. A. J. Jansen, E. M. M. de Brabander-van den Berg, and E. W. Meijer, *Adv. Mater.*, **7**, 561 (1995).
116. R. A. J. Jansen, J. F. G. A. Jansen, J. A. E. H. van Haare, and E. W. Meijer, *Adv. Mater.*, **8**, 494 (1996).
117. J. Haensler and F. C. Szoka, Jr., *Bioconjugate Chem.*, **4**, 372 (1993).
118. C. Wu, M. W. Brechbiel, R. W. Kozak, and O. A. Gansow, *Bioorg. & Med. Chem. Lett.*, **4**, 449 (1994).
119. R. F. Barth, D. M. Adams, A. H. Soloway, F. Alam, and M. V. Darby, *Bioconjugate Chem.*, **5**, 58 (1994).
120. M. X. Tang, C. T. Redem, and F. C. Szoka, Jr., *Bioconjugate Chem.*, **7**, 703 (1996).
121. K. Aoi, K. Itoh, and M. Okada, *Macromolecules*, **28**, 5391 (1995).
122. J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leuwen, P. Wijkens, and G. van Koten, *Nature*, **372**, 659 (1994).
123. R.-H. Jin, T. Aida, and S. Inoue, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1260 (1993).
124. P. J. Dandliker, F. Diederich, M. Gross, C. B. Knobler, A. Louati, and E. M. Sanford, *Angew. Chem. Int. Ed.*

- Engl.*, **33**, 1739 (1994).
125. R. Sadamoto, N. Tomioka, and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3978 (1996).
 126. P. J. Dandliker, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, A. Louati, and M. Gross, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2725 (1995).
 127. D.-L. Jiang and T. Aida, *Chem. Commun.*, 1523 (1996).
 128. Y.-H. Liao and J. R. Moss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1774 (1993).
 129. W. T. S. Huck, F. C. J. M. van Veggel, and D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1213 (1996).
 130. S. Serroni, G. Danti, S. Campagna, A. Juris, M. Ciano, and V. Balzani, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 1493 (1992).
 131. S. Achar and R. J. Puddephatt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 847 (1994).
 132. H.-F. Chow, I. Y.-K. Chan, D. T. W. Chan, and R. W. M. Kwok, *Chem. Eur. J.*, **2**, 1085 (1996).
 133. E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, P. Harveson, L. Macko, and M. Zehnder, *Chem. Eur. J.*, **1**, 360 (1995).
 134. S. Achar and R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1895 (1994).
 135. S. Campagna, G. Denti, S. Serroni, A. Juris, M. Venturi, V. Ricevuto, and V. Balzani, *Chem. Eur. J.*, **1**, 211 (1995).
 136. C. B. Gorman, B. L. Parkhurst, W. Y. Su, and K.-Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1141 (1997).
 137. B. Alonso, M. Morán, C. M. Casado, F. Lobete, J. Losada, and I. Cuadrado, *Chem. Mater.*, **7**, 1440 (1995).
 138. S. Bauer, H. Fischer, and H. Ringsdorf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1589 (1993).
 139. S. Watanabe and S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8855 (1994).
 140. Y. Zhou, M. L. Bruening, D. E. Bergbreiter, R. M. Crooks, and M. Wells, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3773 (1996).
 141. M. Wells and R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3988 (1996).
 142. S. C. Zimmerman, F. Zeng, D. E. C. Reichert, and S. V. Kolotuchin, *Science*, **271**, 1095 (1996).
 143. W. T. S. Huck, F. C. J. M. van Veggel, B. L. Kropman, D. H. A. Blank, E. G. Keim, M. M. A. Smithers, and D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 8293 (1995).
 144. W. T. S. Huck, R. Hulst, P. Timmerman, F. C. J. M. van Veggel, and D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 1006 (1997).
 145. G. Jayaraman, Y.-F. Li, J. A. Moore, and S. M. Cramer, *J. Chromatogr.*, **702**, 143 (1995).
 146. S. Sakamoto, H. Mihara, E. Matsuo, T. Niidome, K. Anzai, Y. Kirino, and H. Aoyagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 2931 (1995).
 147. A. Cherestès and R. Engel, *Polymer*, **35**, 3343 (1994).
 148. C. C. Mak and H.-F. Chow, *Macromolecules*, **30**, 1228 (1997).
 149. E. Tóth, D. Pubanz, S. Vauthey, L. Helm, and A. E. Merbach, *Chem. Eur. J.*, **2**, 1607 (1996).
 150. *C & EN News*, **June 3**, 30 (1996).
 151. Y. H. Kim and O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4592 (1990).
 152. Y. H. Kim and O. W. Webster, *Macromolecules*, **25**, 5561 (1992).
 153. Y. H. Kim and R. Beckerbauer, *Macromolecules*, **27**, 1968 (1994).
 154. L. J. Mathias and T. W. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4043 (1991).
 155. C. J. Hawker, R. Lee, and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4583 (1991).
 156. V. Percec and M. Kawasumi, *Macromolecules*, **25**, 3843 (1992).
 157. K. E. Uhrich, C. J. Hawker, and J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **25**, 4583 (1992).
 158. Y. H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4947 (1992).
 159. R. Spindler and J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **26**, 4809 (1993).
 160. T. M. Miller, T. X. Neenan, E. W. Kwock, and S. M. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 356 (1993).
 161. E. Malmström and A. Hult, *Macromolecules*, **29**, 1222 (1996).
 162. S. R. Turner, B. I. Voit, and T. H. Mourey, *Macromolecules*, **26**, 4617 (1993).
 163. P. Kambouris and C. J. Hawker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2717 (1993).
 164. W. J. Feast and N. M. Stainton, *J. Mater. Chem.*, **5**, 405 (1995).
 165. C. J. Hawker, *Macromolecules*, **29**, 3831 (1996).
 166. A. Kumar and S. Ramakrishnan, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **34**, 839 (1996).
 167. C. J. Hawker and F. Chu, *Macromolecules*, **29**, 4370 (1996).
 168. M. Jikei, Z. Hu, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Macromolecules*, **29**, 1062 (1996).
 169. C. Kim, Y. Chang, and J. S. Kim, *Macromolecules*, **29**, 6353 (1996).
 170. D. H. Bolton and K. L. Wooley, *Macromolecules*, **30**, 1890 (1997).
 171. C. A. Martinez and A. S. Hay, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **35**, 2015 (1997).
 172. M. Johansson, E. Malmström, and A. Hult, *Trends Polym. Sci.*, **4**, 398 (1996).
 173. M. Suzuki, *Cur. Polym. Res. (Jpn)*, **43**, 16 (1997).
 174. V. Percec, P. Chu, and M. Kawasumi, *Macromolecules*, **27**, 4441 (1994).
 175. V. Percec, P. Chu, G. Ungar, and J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11441 (1995).
 176. S. R. Turner, F. Walter, B. I. Voit, and T. H. Mourey, *Macromolecules*, **27**, 1611 (1994).
 177. T. M. Miller, T. X. Neenan, E. W. Kwock, and S. M. Stein, *Polym. Prepr.*, **34**(1), 58 (1993).
 178. F. Chu and C. J. Hawker, *Polym. Bull.*, **30**, 265 (1993).
 179. K. L. Wooley, C. J. Hawker, R. Lee, and J. M. J. Fréchet, *Polym. J.*, **26**, 187 (1994).
 180. M. Suzuki, A. Ii, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **25**, 7071 (1992).
 181. I. L. Rushkin, Q. Shen, S. E. Lehman, and L. V. Interrante, *Macromolecules*, **30**, 3141 (1997).
 182. Y. Zhang, L. Wang, T. Wada, and H. Sasabe, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 667 (1996).
 183. Y. Zhang, T. Wada, and H. Sasabe, *Polymer*, **38**, 2893 (1997).
 184. S. G. Gaynor, S. Edelman, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **29**, 1079 (1996).