

초분자 액정 자기조립체

이수림 · 윤동기 · 정대환 · 정희태

1. 서론

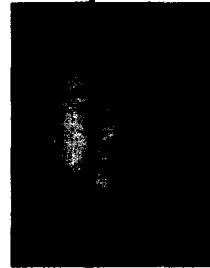
최근 분자들의 자기조립 현상을 나노-바이오 소자 개발에 응용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이러한 응용을 위한 대표적인 자기조립체로는 양친성 계면활성제, 블록공중합체, 콜로이드와 초분자체를 들 수 있다. 대부분의 콜로이드가 구형 모양으로 vander Waals interaction에 의하여 3-D 결정 (crystal) 형

태의 자기조립구조를 형성하는 반면에, 콜로이드를 제외한 대부분의 자기조립체는 적정 조건에서 액정 (liquid crystals), 결정 (crystal) 및 무정형 (amorphous)을 형성한다. 적용하고자 하는 응용의 범위와 재료의 특성에 따라서 각 상태 (phase)를 이용할 수 있으나, 액정상을 이용하는 것과 결정상을 이용하는 경우가 대부분이다. 결정이 3차원으로 규칙적으로 배열된 구조인 반면에 액정은 ordered fluid 특성을



이수림

1998 ~ 한양대학교 화학공학·공업화학과
2002 (공학사)
2002 ~ KAIST 생명화학공학과
2004 (공학석사)
2004 ~ LG 화학 기술연구원 정보전자
현재 소재연구소 연구원



정대환

1996 ~ 서강대학교 화학공학과
2000 (공학사)
2000 ~ 서강대학교 화학공학과
2002 (공학석사)
2002 ~ KAIST 생명화학공학과
현재 (박사과정)



윤동기

1997 ~ 연세대학교 화학공학과 (공학사)
2001
2001 ~ KAIST 생명화학공학과
2003 (공학석사)
2003 ~ KAIST 생명화학공학과
현재 (박사과정)



정희태

1983 ~ 연세대학교 화학공학과 (공학사)
1987
1987 ~ KAIST 화학공학과 (공학석사)
1989
1989 ~ 삼성종합기술원 광소자연구실
1994 (신입연구원)
1994 ~ Case Western Reserve Univ.
1998 고분자공학과 (공학박사)
1998 ~ Univ. California, Santa Barbara, Research Fellow
2000
2000 ~ KAIST 생명화학공학과 부교수
현재

Self-Assembly of Supramolecular Liquid Crystalline Materials

KAIST 생명화학공학과 (Dong-ki Yoon, Dae-hwan Jung, and Hee Tae Jung, Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science & Technology, 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea) e-mail: heetae@kaist.ac.kr

LG화학 기술연구원 (Su-rim Lee, Information & Electronic Materials Research & Development, LG Chem, Ltd., Research Park, #104-1, Moonji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea)

가지는 이방성 물질로서 분자모양과 분자간의 상호작용에 의하여 저차원적 구조에서부터, nematic, smectic, columnar, cubic 등의 고차원적 구조까지 매우 복잡하고 다양하다. 유기합성법의 개발로 인하여 새로운 다양한 화학물질이 합성되면서, 새로운 액정의 구조도 창출되고 있다. 특히, 나노와 바이오기술이 발전하면서, 액정의 역할이 LCD 디스플레이용 전자재료라는 측면을 넘어 다방면에서 중요하게 되었다. 액정의 구조를 nematic, cholesteric, smectic, columnar, cubic으로 구분하여 볼 때, 실제로 liquid crystal display (LCD) 용으로 사용되는 액정재료는 현재 nematic 액정으로서, 액정재료 중 극히 일부분에 제한되어 사용하고 있다. 다른 형태의 액정구조체들은 나노템플레이트용 소재, 멤브레인, 바이오구조체, 광전자소재, 고성능 및 기능성재료로서 다양하게 연구되고 있다. 초분자 자기조립체는 온도, 농도, 분자모양과 분자상호작용의 함수로서 결정상, 액정상 및 무정형을 형성한다. 본 고에서는 나노/바이오 기술에서 각광을 받고 있는 초분자 자기조립체의 자기조립 형성과정과 종류, 액정나노구조체어, 분자배향조절방법, 박막구조 및 기능성의 최근 연구 동향에 관하여 고찰함으로써 미래형 소재로서의 응용연구에 도움이 되고자 한다.

2. 초분자 액정구조체

2.1 액정의 분류

액정의 일반적인 분자모양을 rod-like, disk-like, 양친성 (amphiphilic) 그리고 최근에 각광 받고 있는 banana-like (바나나) 모양으로 분류할 수 있고, 이러한 모양을 가지는 분자들이 공간모양, 분자간 상호작용과 자기조립에 의하여 다양한 형태의 구조를 형성한다. 이러한 구조들은 열과 농도의 driving force에 의하여 형성가능하며, 열에 의하여 형성되는 경우를 열방성 (thermotropic) 액정, 농도에 의한 경우를 유방성 (lyotropic) 액정이라고 일컫는다. 그리고, 물질에 의하여 분류하면, 저분자로 구성되어 있는 액정과 고분자로 구성되어 있는 액정물질로 분류가능하다 (그림 1). 이러한 측면에서 rod-like와 banana 모양의 액정들은 자기조립형태에 의한 구조를 형성하기 보다는 단순히 shape anisotropy와 각 분자간력 (molecular interaction)으로 구조를 형성한다고 보는 측면이 더욱 설득력이 있고, disk-like 액정

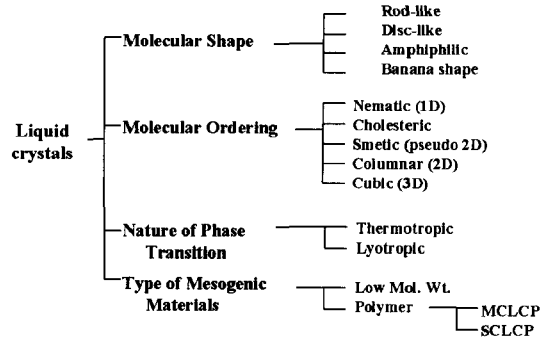


그림 1. 액정의 분류.

은 nematic처럼 shape anisotropy를 가지고 있으나, 동시에 building block을 형성하기 쉬운 분자 모양을 함유하고 있어서 자기조립 메카니즘에 의하여 구조를 가지는 예가 많이 나타난다. 양친성 (amphiphilic) 성질을 가지고 있는 액정 (예를들면, 계면활성제, 생체리피드 등)은 대표적인 lyotropic 자기조립형 액정재료이다. 즉, critical micelle concentration (CMC) 이상에서 자기조립을 통하여 micelle, vesicle, nematic, lamellar, columnar, crystal 등의 다양한 구조를 형성한다. 물론 이러한 자기조립구조형성은 양친성 액정분자의 packing fraction의 공간모양과 각 양친성분자의 친수성과 소수성 정도에 따라서 형성된다. 그러나, 전체적으로 분자모양에 따른 액정의 구조형성과 자기조립과정의 명확한 구분은 난해하고, 상당히 애매모호한 경우가 많다.

초분자 액정구조체도 마찬가지로 분자의 공간모양과 상호작용에 의하여 구조를 형성하며, 동시에 양친성 분자나 블록공중합체처럼 미세분리를 할 수 있는 분자 작용기들에 의하여 형성하므로, 자기조립현상에 기인하여 액정상을 형성하는 것으로 보는 측면이 많다. 초분자체물질로는 저분자형태의 초분자와 고분자 초분자체 모두가 가능하다. 저분자의 경우에도 반복단위가 없으나, 분자량은 올리고머 수준이고, 고분자 초분자체는 공유결합으로 중심 (core)이 연결되어 있는 화학구조를 이루고 있다.

2.2 초분자의 자기조립형성과정 및 액정구조체

초분자체를 이용한 자기조립체 형성은 가장 간단한 생명체인 tobacco mosaic virus (TMV)의 자기조립과정을 이해하고 현상을 도출하여 계승/발전시켰다. 오랫동안 의문점으로 남아있던 TMV의 자기조립과정은 Klug에 의하여 더욱 명확화 하였다. TMV를 구성성분으로서 무생물체인 단백질과 RNA가 어

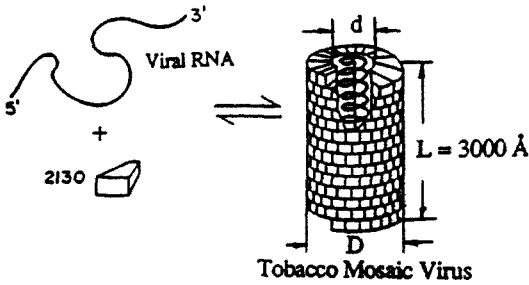
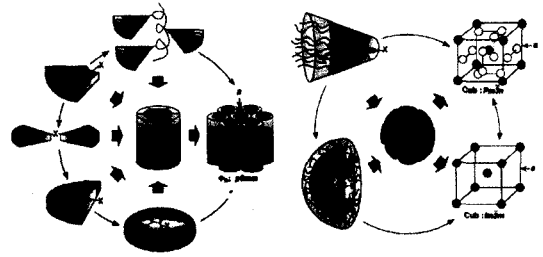


그림 2. Tobacco Mosaic Virus의 자기조립 메커니즘.

면 자기조립 메커니즘으로 생명체를 형성하는가를 심도있게 연구하는 과정에서 단백질의 공간모양이 TMV 구조체 형성에 결정적인 기여를 하는 것으로 발표하였다. 즉, TMV는 2130개의 단백질과 1개의 RNA로 구성되어 있는 생체 유기물질이며 2130개의 단백질은 taper 모양으로 구성되어 있다. RNA를 중심으로 taper 모양의 단백질이 자기조립하여 기둥모양의 TMV를 구성한다 (그림 2). TMV의 이러한 자기조립 현상규명 이후, 합성유기 화학자들은 원하는 공간모양을 가지는 분자를 합성하면 TMV처럼 원하는 형태의 자기조립형 구조의 생성물을 만들 수 있다는 아이디어를 이용하여 많은 초분자체를 합성하였다. 현재까지의 연구결과를 바탕으로 초분자체의 자기조립 형성과정에 관한 일반적인 연구결과는 초분자체의 공간모양이 building block의 구조와 물성을 결정한다는 사실이다. 즉, taper-like한 경우, 1차적으로 disk-like 모양으로 자기조립하고, disk-like 형태가 다시 자기조립하여 column 등으로 형성하고, column 상호간이 다시 자기조립하여 hexagonal, rectangular, tilted column 등의 고차원적 자기조립체를 형성하게 된다. 즉 taper, disk 형태는 column 형태로 자기조립할 가능성이 많으며, 초분자가 conical 모양을 이루고 있으면, 구형 (spherical)으로 조립하고, 구형이 다시 micellar cubic 등으로 형성될 가능성이 많다 (그림 3). 이러한 개념은 합성단계에서 분자모양의 제어가 생성물의 구조를 제어할 수 있다는 점에서 의의가 크다고 할 수 있다. 뿐만 아니라, 초분자체의 core 등에 기능성을 부여할 수 있어서 구조제어 가능한 동시에 기능성도 부여할 수가 있다는 장점이 있다.

2.3 초분자 자기조립체 화합물의 종류와 building block 안정성

초분자 자기조립체 화합물은 앞서 언급한 바와 같이 분자모양과 분자간력을 조절하여 구조체를 형



Supramolecular Self-assembly

그림 3. 초분자의 공간모양에 따른 자기조립체 형성과정.

성하기 때문에 다양한 공간모양을 가지는 화합물이 가능하고, 합성화학자에 의하여 다양한 초분자체가 합성되었다. 공간모양의 측면에서는 taper 모양에서부터 반구 모양, disk 모양의 초분자체를 합성하여 column 구조체를 제조하였다. Conical 형태의 구조는 tail에 bulky한 화합물을 첨가하거나, 아로마틱기의 중심에 분자를 도입하여 steric hindrance에 의하여 cone 공간모양을 형성하는 방법이 제시되고 있다. 또한 building block의 안정성을 향상시킬 목적으로 다양한 형태의 core group을 변화하여 내부의 분자간력을 변화시킨 경우가 많이 보고되었다. 일반적으로 내부 중심분자의 간력이 상대적으로 강한 극성 화합기를 도입한 경우가 상대적으로 building block이 안정적으로 형성된다. 또한, 분자 내부에 미세 분리효과를 증가시킬 목적으로 tail에 알킬기 보다는 불소기를 함유하는 경우가 탄소분자와의 미세분리 (micro-separation) 현상으로 인하여 미세분리효과가 더욱 향상되어 더욱 안정된 초분자 구조체를 형성하는 것으로 보고 되고 있다. 이러한 초분자체는 서로 반발하는 분자구조를 가지는 화합물을 화학적 결합에 의하여 연결함으로써 미세분리 원리를 이용한 것으로 분자공간모양, 분자량, 분률 (fraction), flory interaction parameter에 의하여 다양한 형태의 구조를 갖는다. 분자 사슬들은 자기조립 특성으로 인하여 분자단위의 도메인을 형성함으로써 규칙적인 구조를 형성한다. 그림 4에 대표적인 초분자 구조체 화합물을 나타내었다. Dendrimer 세대 (generation) 변화, core group의 다양한 group 도입, 다양한 tail group의 도입의 변화에 따라 공간모양과 분자간력의 변화를 초래하여 결과적으로 building block의 안정성, 물성에 영향을 미친다. 이 외에도 다양한 종류의 초분자 화합물이 가능하며, 자세한 합성과 물성은 참고문헌에 나타내었다. 예를 들면, 그림 5에서는 tail에 불소기를 함유하는 초분

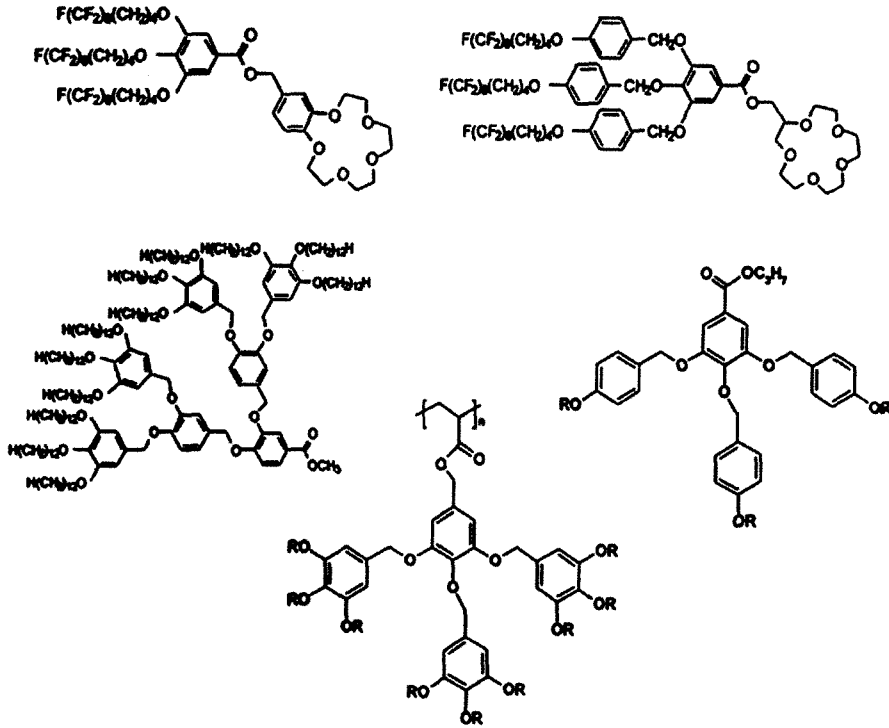


그림 4. 대표적인 초분자 화합물.

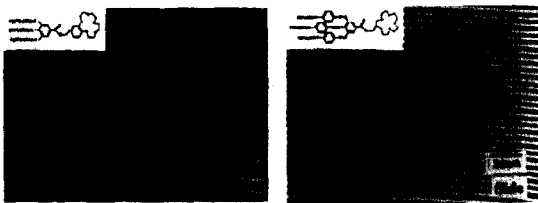


그림 5. 초분자 화합물의 분자구조에 따른 구조의 유연성: 화학구조의 미세 차이에 의한 자기조립 stability가 차이가 많음을 보여 구조 있다.

자체에 대해서 column의 강직성을 상호 비교한 것으로서, 미세한 화학구조의 변화가 column의 열적성질 및 전체적인 building block 구조에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 우측의 화합물이 10배 이상 column이 stiff 한 것을 보여주고 있으며, 이는 열적성질 등의 물성에도 영향을 미친다.

2.4 초분자 자기조립체의 분자배향 조절 및 박막 morphology

최근 선진국을 중심으로 자기조립법을 이용한 나노미터 수준 및 그 이하의 lithography template를 만들기 위한 시도가 있어 왔다. 특히, 블록공중합체

는 다른 자기 조립체와 비교하여 안정되고 박막특성이 우수하여 각광을 받아 왔으나, 응용에 주로 이용되는 블록공중합체 hexagonal phase의 분자배향이 매우 어렵다는 단점을 극복하지 못하고 있다. 분자배향 조절은 나노패턴 구조체 창출을 위해서 필수적이다. 최근에 발표된 논문에 의하면, 두가지 방법 즉, 표면을 중성화 처리하여, 기판과의 선택적인 interaction을 없애 줌으로서, 기판에 수직으로 배향하는 방법이 제시되었으며, 또 다른 방법으로는 고전압을 인가하여 배향하는 방법이 제시되고 있다. 두 방법 모두, 협소한 면적에서 배향이 조절될 뿐만 아니라, 분자배향을 위하여 복잡한 시스템이 필요하다는 치명적인 단점을 가지고 있다. 따라서, 새로운 형태의 자기조립형 나노 구조체 개발이 절실히 요구되고 있다.

한편 유기초분자의 분자배향 및 구조조절은 표면의 특성에 의하여 조절가능하다는 연구결과를 발표한 바 있다. 이러한 방법은 기존의 자기조립체의 분자배향에 비하여 조절이 매우 간단할 뿐 아니라, 나노구조의 크기도 조절이 가능하다는 장점이 있다. Cubic, column, lamellar 등의 구조가 형성되며, 계

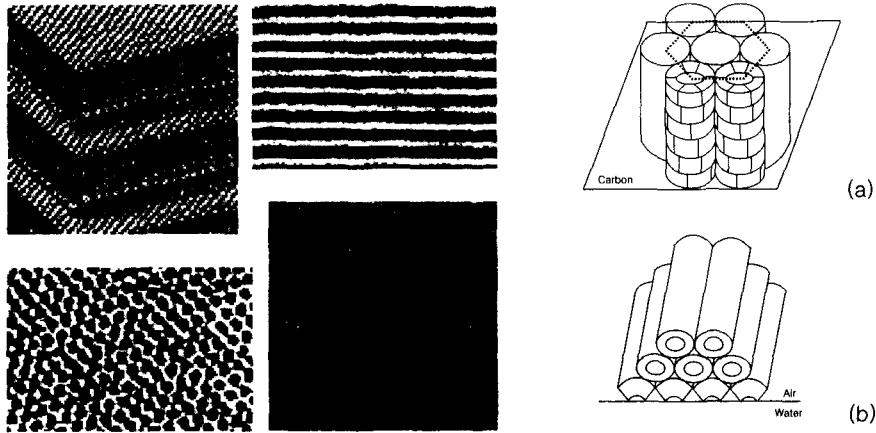


그림 6. Column 형태의 초분자 구조체의 전자현미경 사진과 표면조절에 의한 column 배향 메카니즘 모식도: Homeotropic column 배향조절은 hydrophobic 표면에서, planar 구조는 polar 표면에서 주로 형성된다.

면활성제에서 존재하는 새로운 형태의 구조 형성할 수 있다. 나노 구조체의 ordering을 상기 방법으로 분석한 후, 원하는 고질서도를 갖는 구조를 얻기 위해서는 분자 배향조절이 필수적이다. 일반적으로 방향에 따라 서로 다른 형태의 나노구조 특성을 나타내기 때문에 각각의 방향으로 배향을 조절하는 방법을 확립하는 것이 매우 중요하다. 이를 수행하기 위하여, 표면을 carbon 등의 hydrophobic 처리와 hydrophilic 처리를 하여 실행 가능하다. Carbon과 더불어 대부분의 표면에서는 homeotropic 배향을 나타내었으며, 강한 hydrophilic 특성을 보이는 물 표면에서는 planar 배향이 형성되었다 (그림 6). Homeotropic 배향은 분자의 공간구조에 기인한 것으로 판단되나, 물 표면에서의 planar 거동은 특이한 현상으로서, 이러한 원인을 규명하고자, trough를 이용하여 분자 표면적에 따른 압력의 실험을 수행하여, 막거동을 조사하였다. 앞서 서술한 나노구조 분석법을 LB 수준의 박막에 적용하여 surface ordering을 관찰한 결과를 그림 7에 나타내었으며, 물 표면에서 박막 특성 관찰은 Lanmuir-Blodgett trough를 이용하여 분자 표면적에 따른 압력의 실험을 수행하여, film의 거동을 조사하였으며, trough 실험을 통해서 벌크 상태나 두꺼운 필름 상태에서는 보여주지 못했던 단분자층에서의 분자들의 거동을 예측할 수 있다. 물 표면에서 분자 하나가 차지하는 넓이가 상대적으로 넓은 영역, 즉 분자들이 완전히 퍼져있어 마치 가스 형태로 존재할 때에는 서로간의 상호작용이 거의 존재하지 않으므로 표면 압력이 상당히 낮음을 관찰할 수 있고, 상대적으로 압력이

높아지기 시작하면 분자들 간의 상호작용이 일어나기 시작하는 마치 액상과 같은 상태에 도달하게 되고, 더 단분자층이 압축되면 분자들이 뾰족하게 배열되는 고체상태와 같은 안정된 상태에 도달하게 된다. 보다 구체적인 실험 절차는 다음과 같다. 시료를 관찰하고자 하는 전이온도에서 상온으로 서냉하여, 상변화, 거시적인 배향 (macroscopic orientation), 거시적 분자배열을 관찰하였을때, planar ordering 형성의 기본 메카니즘은 물표면에 core group이 강하게 interaction이 되고, tail과는 미세 분리 현상에 의하여 표면에서 일차적인 구조를 형성한 후에 다층막 (multilayer)에서 자기조립에 의하여 planar ordering이 형성함이 밝혀졌다. 이러한 형태의 분자는 기존의 양친성 분자와 비교하여 상대적으로 packing density가 높을 뿐 아니라, 다층막 형성과정도 확인되었다.

2.6 초분자 자기조립체의 응용 가능성

초분자 자기조립체는 계면활성제, 생체자기조립체, 콜로이드, 블록공중합체와 비교하여, 화학물의 functional group을 도입하여 분자의 공간모양을 조절하기 때문에, 상대적으로 물질의 화학구조가 복잡하여 상업적으로 이용할 수 있는 초분자체는 거의 없다는 단점이 있다. 현재 세계적인 수행중인 연구는 초보 단계에 있으며, 화학구조와 building block의 상관관계를 규명하는데 대부분의 연구가 이루어 졌다. 그럼에도 불구하고, 향후 성공적인 연구의 수행은 기존의 자기조립물질에 비하여 분자수준에서 크기를 제어할 수 있고, 다양한 기능성을 쉽게 도입할 수 있으므로, 다양한 응용분야, 예를 들면, 나노미터 크기

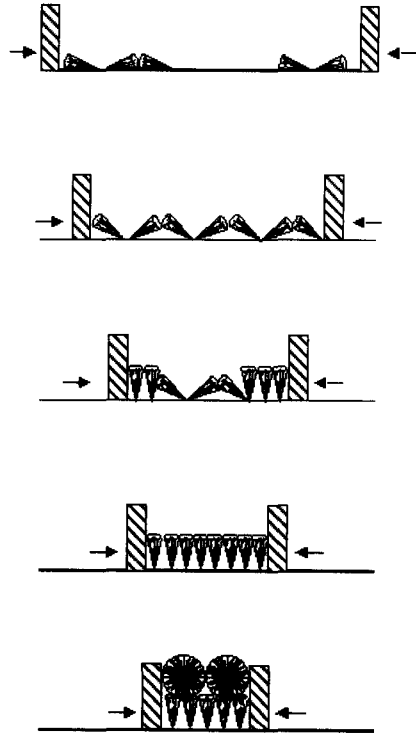
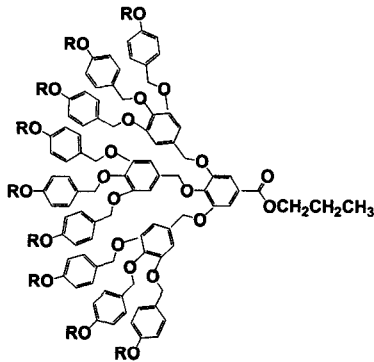
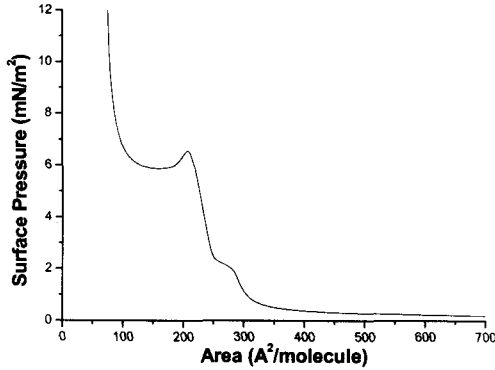


그림 7. 상기 유기초분자물질의 물 표면에서의 자기조립 형성과정.

이하의 고밀도를 가지는 자기기록소자, 바이오 어레이, membrane, 유기반도체, 약물전달용 carrier로서의 활용 연구가 활발하게 진행되고 있다. 블록공중합체의 일반적인 dot size가 10~20 nm 수준임을 감안할 때, 수 nm 수준이하의 패턴형성이 가능한 초분자체의 밀도는 블록 공중합체의 100배 수준일 것이다. 그림 8에는 자기조립체를 이용하여 고밀도 자기기록소자 및 바이오 어레이를 형성하는 모식도를 나타내었다. 이 분야에 있어서 building block을 형성하고 분자배향이 조절 가능하나, 효율적인 nano-fabrication 방법을 개발하는 것이 연구의 핵심이다. 블록공중합체를 이용하는 경우에는 staining 방법과 에칭방법을 상호 이용하여 기관에 나노기공 및 dot을 형성하였으나, 초분자 자기조립체는 이에 대한 방법이 아직 개발되어 있지 않은 실정이다. 한편 최근에 초분자체를 전자재료로서 이용하고자 하는 시도가 있어 왔으며, helical 형태의 column 구조를 가지는 초분자체를 전자재료로 이용하여 기존의 무기재료에 비하여 charge mobility가 우수한 결과를 도출하였다. Membrane으로서의 이용가능성도 최근에 타진되고 있으며, core group에

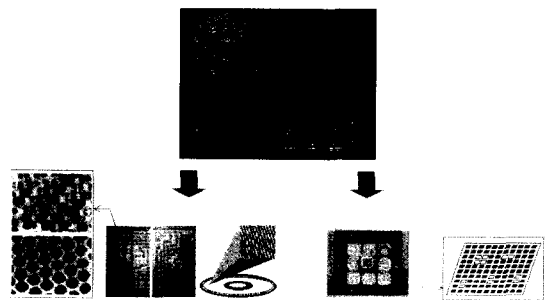


그림 8. 초분자액정구조체를 이용한 고밀도 기록재료 및 바이오 어레이 응용 모식도.

metal 등을 도입한 경우와 core와 interaction이 가능한 바이오 물질 분리에 관한 가능성도 제시되고 있다.

3. 결론

초분자 액정 자기조립체는 기능성기를 도입할 수 있다는 장점과 분자수준에서 제어할 수 있다는 점에서 NT/BT/IT형 미래형 첨단소재로서 가능성이 무

한한 분야이다. 분자구조의 복잡함과 다른 분야와 비교하여 연구기간이 짧고, 화학/물리/표면재료/나노기술등의 복합적인 기술이 필요한 분야이므로 단기간에 응용이 되는 쉽지 않을 것으로 판단된다. 그러나, 향후 고분자 및 유기소재의 핵심이 분자수준에서의 기능성을 부여하는 추세이므로, 초분자 자기조립체에 관한 연구는 지속될 전망이다. 콜로이드와 블록중합 자기조립체의 최근 추세가 현재까지의 기초기술을 이용하여 광전자, 바이오기술에 산업적으로 응용하는 기술 개발에 연구의 방향이 진행되는 반면에, 초분자 자기조립체는 기초연구에 몰두하고 있는 수준이다.

이상에서 살펴본 내용을 토대로 요약하면 다음과 같다.

1) 초분자 자기조립체는 특정조건에서 자기조립하여 결정, 액정성, 비결정성을 형성한다. 따라서, 초분자 자기조립구조체의 정확한 이해를 위해서는 액정구조, 결정구조에 관한 지식이 필수적이다.

2) 현재 합성되고 있는 초분자 자기조립체는 열방성 물질이 대부분이며 자기조립형성 과정은 TMV 물질의 자기조립과정의 메카니즘을 이용한 것이다. 양친성 자기조립체와 유사하게 분자의 모양이 구조를 결정하는 중요한 인자이며, 이외에도 분자간력과 미세분리효과에 영향을 미치는 core group, tail, generation number의 화학적 치환기가 상대적으로 중요하다.

3) 나노템플레이트 등에 이용하기 위해서는 초분자 액정성보다는 초분자 결정체가 상대적으로 유리하며, 유기반도체는 helical 형태의 초분자 구조가 적합한 것으로 보고되어 있다. 그러나, membrane, 촉매 및 환경분야에서의 활용을 위해서는 상대적으로 고차원의 구조체를 반드시 요구하지는 않는다. 따라서 각각의 응용에 적합한 초분자 구조체를 제조하여 한다. 제조를 위해서는 분자모양과 interaction에 기인한 최적의 분자설계가 필요하다.

4) 다른 자기조립구조체와 비교할때, 분자수준부터 나노수준 이상까지의 조절이 가능함으로 개발하고자 하는 target의 크기를 미리 결정하여 그것에 해당하는 물질을 선정해야 될 것이다. NT 기술의 핵심인 column의 수직배향조절은 상대적으로 용이하나, 수평배향 조절은 특정한 표면 처리기술을 필요로 한다.

5) Beam sensitive 등의 요인으로 인하여 분석방법이 어려우며, 전자현미경의 경우에 staining 등의 방법을 고려할 필요가 있다. Staining 처리시에는 시편의 구조가 staining에 의하여 변화하지 않는가를 반드시 관찰하여야 하며, 복합적인 분석방법이 필요하다.

6) 초분자 자기조립체 기초와 응용을 위해서는 유기화학, 나노분석기술, 표면처리기술, IT/BT 접목 지식이 반드시 필요하다. 현재의 기술 수준은 분자구조와 거시적구조와의 상관성 관계를 이해하는 수준이며, 향후에는 표면처리, 배향연구, 응용연구가 지속화 될 전망이다. 특히 BT와의 접목을 위하여, lyotropic 초분자체의 합성, 물성 및 약물전달 등의 바이오 접목 연구가 이슈화 될 것으로 예상된다.

참고문헌

1. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, "Handbook of Liquid Crystals", Vol. 1, Wiley-VCH press, (1998).
2. J. W. Steed and J. L. Atwood, "Supramolecular Chemistry", John Wiley & Sons, New York, (2000).
3. A. Klug, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Ed.*, **22**, 565 (1983).
4. A. P. Alivisatos et al. *Adv. Mater.*, **10**, 1297 (1998).
5. S. D. Hudson, H.-T. Jung, V. Percec, W.-D. Cho, G. Johansson, G. Ungar, and V. S. K. Balagurusamy, *Science*, **278**, 449 (1997).
6. D. K. Yoon and H.-T. Jung, *Langmuir*, **19**, 1154 (2003).
7. H.-T. Jung, S. O. Kim, S. D. Hudson, and V. Percec, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 395 (2002)
8. H.-T. Jung, S. O. Kim, Y. K. Ko, D. K. Yoon, S. D. Hudson, V. Percec, M. N. Holerca, W.-D. Cho, and E. Mosier, *Macromolecules*, **35**, 3717 (2002).
9. S. O. Kim, C. M. Koo, I. J. Chung, and H.-T. Jung, *Macromolecules*, **34**, 8961 (2001).
10. D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Haussling, K. Siemensmeyer, K. H. Eitzbach, H. Ringsdorf, and D. Haarer, *Nature*, **371**, 14 (1994).
11. V. Percec, M. Glodde et al., *Nature*, **419**, 6905 (2002).