

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

DANUTA SĘK

Centrum Chemii Polimerów PAN
ul. Marii Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze
e-mail: polymer@uranos.cto.us.edu.pl

Kierunki badań nad polimerami dendrymerycznymi i silnie rozgałęzionymi^{*)}

DIRECTIONS OF INVESTIGATIONS ON DENDRIMERS AND HYPERBRANCHED POLYMERS

Summary — With reference to the IUPAC MACRO 2000 conference (Warsaw, 9—14 July 2000) subject matters, the new methods of synthesis, structures and chosen applications of dendrimers as well as star-like and hyperbranched polymers have been discussed (87 references mainly from the years 1997—2000). Main directions of investigations in this area are following: — searching for effective catalysts and for simple methods of synthesis of dendrimers without structure defects, — binding of linear fragments with star-like and dendrimer ones in polymer macromolecules, — building in the special chemical structures, determining required properties, into macromolecules.

Key words: dendrimers, hyperbranched polymers, star-like polymers, synthesis, structure, applications.

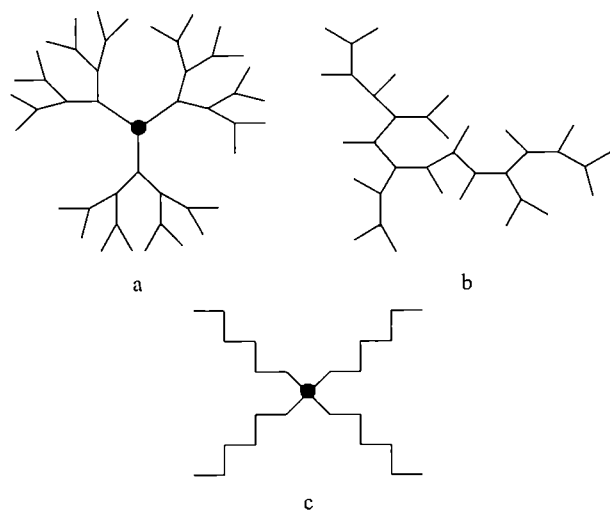
Możliwość otrzymywania polimerów silnie rozgałęzionych przy użyciu do ich syntezy wielofunkcyjnych monomerów została przedstawiona przez Flory'ego już w latach 50. [1—2], jednakże zainteresowanie tą grupą polimerów nastąpiło ok. 20 lat temu. Wynikało ono z faktu stwierdzenia wyjątkowych właściwości takich polimerów zarówno w stanie stałym, jak i w roztworze, a także z możliwości otrzymania makrocząsteczek zawierających liczne grupy funkcyjne, pozwalające na różnorodne modyfikacje i zastosowania.

Z punktu widzenia budowy związanej ze sposobem prowadzenia procesu polireakcji monomerów typu AB_n , polimery takie dzieli się na dwie grupy:

- polimery dendrymeryczne (dendrymery) otrzymywane w procesie wielostopniowym (rys. 1a) oraz
- polimery silnie rozgałęzione syntetyzowane metodą jednostopniową (rys. 1b).

Pierwsze prace dotyczące syntezy polimerów dendrymerycznych zostały opublikowane przez Tomalia i wsp. [3] oraz Newcome'a i wsp. [4] w roku 1985. Polimery dendrymeryczne otrzymywano na drodze wielostopniowego przyłączania kolejnych monomerów typu AB_2 do cząsteczki B_3 lub B_4 (trój- lub czterofunkcyjnej) stanowiącej środek dendrymeru (metoda „inside out” —

^{*)} Artykułem tym kończymy serię publikacji poświęconych tematyce przedstawionej w ramach Światowego Kongresu Polimerów IUPAC MACRO 2000 (Warszawa, 9—14 lipca 2000 r.).



Rys. 1. Schematyczna budowa polimeru dendrymerycznego (a), silnie rozgałęzionego (b) i gwiazdzistego (c)
 Fig. 1. Schematic structure of dendrimer (a), hyperbranched polymer (b) and star-like polymer (c)

„od środka” lub „divergent”). Odmienną metodę zaprezentowali Hawker i Frechet [5] syntetyzując fragmenty dendrymeru zawierające aktywną grupę funkcyjną, poddawane następnie reakcji z wielofunkcyjną częścią stanowiącą środek dendrymeru (metoda „outside in” — „do środka” lub „convergent”).

Obydwie metody wykorzystuje się do syntezy polimerów dendrymerycznych o różnej budowie chemicznej. Jednakże, niezależnie od metody, otrzymanie dendrymerów monodispersyjnych i o niezdefektowanej budowie jest dość kłopotliwe. Dlatego też Kim i Webster [6—8] zastosowali do syntezy polimerów z wielofunkcyjnych monomerów metodę jednostopniową. Otrzymywane w takim procesie polimery były polidispersyjne, miały bardzo silnie rozgałęzione łańcuchy i w odróżnieniu od podobnych polimerów uzyskanych metodą wielostopniową charakteryzowały się obecnością defektów strukturalnych. Jednakże ze względu na prostszy sposób syntezy i niższe koszty otrzymywania, polimery silnie rozgałęzione (*hyperbranched polymers*) mogą znaleźć znacznie szersze zastosowanie, mimo że właściwości ich są pośrednie między cechami dendrymerów a polimerów liniowych [9].

Strukturą pośrednią między dendrymerami i polimerami silnie rozgałęzionymi charakteryzują się polimery gwiazdziste („*star polymers*”, rys. 1c).

Otrzymuje się je ze stanowiącego środek makrocząsteczki wielofunkcyjnego związku, którego grupy funkcyjne mogą inicjować polimeryzację monomeru dwufunkcyjnego bądź też ulegać kondensacji lub addycji z określonym monomerem dwufunkcyjnym.

Badania nad syntezą, właściwościami i zastosowaniem zarówno dendrymerów, jak i polimerów silnie rozgałęzionych oraz gwiazdzistych, prowadzi się bar-

dzo intensywnie, a literatura przedmiotu obejmuje ostatnio po kilkaset publikacji rocznie, a także wiele opracowań przeglądowych [10—14]. O dużym zainteresowaniu tą tematyką może też świadczyć poświęcenie jej w ramach Światowego Kongresu Polimerów IUPAC MACRO 2000 specjalnej sekcji „Makrocząsteczki rozgałęzione i gwiazdziste” („*Branched and Star-like Macromolecules*”). Program sekcji obejmował 35 wykładów oraz 63 plakaty; 7 plakatów dotyczyło dendrymerów, 11 — polimerów silnie rozgałęzionych, 9 — polimerów gwiazdzistych, 9 — kopolimerów dwublokowych, wieloblokowych i szczepionych oraz 27 — żelów i sieci polimerowych.

W dalszej części niniejszego artykułu zostały przedstawione podstawowe tendencje rozwoju działalności naukowej w omawianej dziedzinie. Ogólnie biorąc, prowadzone ostatnio badania są ukierunkowane na opracowanie prostych metod syntezy dendrymerów o niezdefektowanej strukturze oraz na modelowanie chemicznej budowy zarówno polimerów dendrymerycznych, jak i silnie rozgałęzionych; ma to doprowadzić do otrzymania materiałów o pożądanych właściwościach, determinujących określone możliwości zastosowań. Obydwa kierunki wymuszają rozwój metod analitycznych pozwalających na dokładną charakterystykę budowy uzyskiwanych polimerów. Stymulują one również prace teoretyczne, rozwijające wcześniejsze prace Flory’ego oraz Tomalia i wsp. [15], a uwzględniające np. rozmaite warunki syntezy lub różny stopień rozgałęzienia [16—19] oraz prowadzenie symulacji komputerowych [20].

NOWE METODY SYNTEZ

Stosowane metody syntezy dendrymerów (od lub do środka) wymagały odpowiedniego blokowania i następnego odblokowania grup funkcyjnych na poszczególnych etapach reakcji, tzn. podczas tworzenia kolejnej generacji w dendrymerze. Tę niedogodność likwiduje metoda ortogonalnego połączenia (*orthogonal coupling*), która była wykorzystywana już wcześniej [21], ale jest nadal rozwijana.

Stosując ją, Ishida i wsp. [22] otrzymali dendrymer poliamidowy w reakcji kwasu 3,5-diaminobenzoesowego i 3,5-diaminobromobenzenu, w wyniku katalizowanej związkami palladu reakcji przyłączenia CO do pierścienia aromatycznego.

Frechet i wsp. [23] zastosowali do otrzymywania rozgałęzionych polimerów polimeryzację z przeniesieniem protonu, używając jako monomeru 1-hydroksy-3,5-diepoksydu. Reinhoudt i wsp. [24] syntetyzowali dendrymery metaloorganiczne, wykorzystując do tego celu zdolność tworzenia wiązań koordynacyjnych umożliwiających kontrolowaną asocjację wbudowywanych bloków stanowiących kolejną generację polimeru.

Innym kierunkiem badań dotyczącym syntezy polimerów dendrymerycznych jest poszukiwanie efektyw-

nych katalizatorów oraz związków aktywujących grupy funkcyjne, głównie w procesach kondensacji. Prace te prowadzi m.in. Ueda, stosując odpowiednie aktywatory syntezy zarówno polimerów liniowych [25, 26], jak i monodispersyjnych dendrymerów [27].

Jednakże otrzymywanie polimerów dendrymerycznych bez defektów strukturalnych, zwłaszcza o większej liczbie generacji, jest mimo wprowadzenia nowych metod syntezy dosyć skomplikowane i drogie. Wydaje się zatem, że będą one stosowane w specjalnych obszarach, przede wszystkim w medycynie, diagnostyce medycznej i mikroelektronice. Natomiast znacznie szersze zastosowanie powinny znaleźć polimery silnie rozgałęzione, których synteza jest prostsza i tańsza, a właściwości — mimo mniej regularnej budowy makrocząsteczki — są również bardzo interesujące.

STRUKTURA

Bardzo obszerna literatura dotycząca omawianej tu grupy polimerów powoduje konieczność selektywnego przedstawienia pewnych nowych tendencji dotyczących modelowania struktury łańcuchów takich związków wielkocząsteczkowych i niektórych możliwości zastosowań. Ogólnie biorąc, obserwuje się dążność do łączenia w makrocząsteczkach fragmentów strukturalnych o różnej budowie chemicznej w celu uzyskania określonych właściwości materiału.

Synteza polimerów liniowych zawierających na końcach łańcuchów struktury gwiazdziste („*palm-tree*” i „*dumbbell*”) została przedstawiona przez Mathis i wsp. [28, 29]. Autorzy ci na podstawie wcześniejszych swych prac [30—32] nad otrzymywaniem polimerów gwiazdzistych z umiejscowionym w centrum fullerenem C_{60} , na którym szczepiono ramiona z polistyrenu, uzyskali polimer o znacznie dłuższym jednym ramieniem („*palm tree*”) z polistyrenu lub poliizoprenu, a także polimer, którego długi łańcuch alifatyczny był obustronnie zakończony strukturą gwiazdzistą („*dumbbell*”).

Badania nad polimerami gwiazdzistymi o różnej budowie fragmentu centralnego i z ramionami polistyrenowymi prowadzą Gnanou i wsp. W zależności od funkcyjności związku stanowiącego centrum cząsteczki, otrzymano polimery gwiazdziste o sześciu [33, 34] lub ośmiu [35] ramionach. Peryferyjne końce ramion funkcjonalizowano różnymi grupami (alkilową, hydroksylową, aminową).

Interesujące z punktu widzenia morfologii są trójramienne gwiazdziste terpolimery. Właściwości trójramiennych gwiazd, których każde ramię ma inną budowę chemiczną, można łatwo modyfikować. Syntezę i badania morfologiczne tego rodzaju produktów prowadzą różne grupy badawcze, stosując do reakcji rozmaite monomery. Tak więc np. Okamoto i wsp. [36] badali trójramienne gwiazdziste terpolimery o ramionach zbudowanych z polistyrenu, polidimetylosiloksanu i poli(metakrylanu *tert*-butylu).

Thomas i wsp. [37] do syntezy terpolimerów o takiej budowie stosowali styren, izopren i metakrylan metylu, a Abetz i wsp. [38] otrzymali i zbadali polimery, których ramiona stanowiły łańcuchy polistyrenu, polibutadienu i poli(2-winylopirydyny). Natomiast Hadjichristidis [39] przedstawił syntezy polimerów gwiazdzistych o różnej liczbie ramion zbudowanych z dwóch lub kilku monomerów.

Innym kierunkiem modelowania budowy polimerów jest łączenie struktur gwiazdzistych i liniowych ze strukturą dendrymeryczną. Autorzy publikacji [40] otrzymali hybrydowe makrocząsteczki, w których ramiona polimeru gwiazdzistego stanowiące łańcuchy glikolu polioksyetylenowego zostały zakończone strukturą dendrymeryczną.

Inną koncepcję polimeru dendrymeryczno-gwiazdzistego przedstawił Hendrick i wsp. [41, 42], mianowicie ramiona gwiazdy zawierały fragmenty łańcuchów poli(ϵ -kaprolaktonu) i fragmenty dendrymeru.

Struktury dendrymeryczne wbudowuje się również do łańcuchów polimerów liniowych, przy czym mogą się one znajdować na ich końcach bądź też stanowić grupy boczne. Na przykład, Frechet i wsp. [43] otrzymali glikole polioksyetylenowe, których łańcuchy były obustronnie zakończone dendrymerami, jak również stosowali różniące się budową dendrymery jako inicjatory polimeryzacji monomerów winylowych [44, 45]. Kim i wsp. [46] badali kopolimery zawierające na końcach łańcuchów polioksyetylenowych dendrymery karbosilanowe.

Otrzymano również polimery liniowe z bocznymi podstawnikami dendrymerycznymi. Tego rodzaju produkty można syntetyzować z monomerów zawierających w cząsteczce strukturę dendrymeryczną bądź też łańcuch polimeru można taką strukturą funkcjonalizować (dendronizacja).

Frechet i wsp. [47] zastosowali do syntezy rozpuszczalnych, przewodzących prąd politiofenów dibromotiofen podstawiony dendrymerem. Schlüter i wsp. [48] syntetyzowali i badali właściwości poli(*p*-fenylenów) z bocznymi grupami dendrymerycznymi o budowie zarówno hydrofilowej, jak i hydrofobowej, stosując do reakcji di-dendro-dibromobenzen i uzyskując polimery o rozmaitych właściwościach, rozpuszczające się w różnych rozpuszczalnikach. Aida i wsp. [49] do syntezy polifenyleneotynylenu — polimeru charakteryzującego się luminescencją w zakresie światła o barwie niebieskiej — stosowali jako monomer dietynylobenzen dwupodstawiony strukturami dendrymerycznymi. Dendrymery jako boczne podstawniki w łańcuchu polimeru odgrywały w tym przypadku podwójną rolę, mianowicie ułatwiały rozpuszczalność i utrudniały dezaktywację stanu wzbudzonego, wpływając na wydajność luminescencji. Proces dendronizacji polimeru liniowego — polietylenoiminy — prowadził Tomalia i wsp. [50].

Większość syntetyzowanych polimerów dendrymerycznych jest zbudowana z atomów węgla, wodoru, tlenu i azotu. Jednakże istnieje dużo doniesień literaturo-

wych opisujących syntezy i właściwości dendrymerów zawierających takie heteroatomy, jak krzem, fosfor, bor, german lub bizmut [13].

Przedstawione wyżej niektóre metody modyfikacji budowy polimerów z zastosowaniem różnych generacji fragmentów dendrymerycznych o rozmaitej budowie chemicznej pozwalają na wielokierunkowe modelowanie właściwości tych hybrydowych materiałów.

Drugą wspomnianą już i bardzo intensywnie badaną grupą polimerów są polimery silnie rozgałęzione. Aczkolwiek mają one mniej idealną strukturę niż polimery dendrymeryczne, to ze względu na prostsze i tańsze metody ich syntezy mogą znaleźć znacznie szersze zastosowanie.

Polimery silnie rozgałęzione otrzymuje się w procesach zarówno polikondensacji, jak i polimeryzacji lub poliaddycji. Kricheldorf i wsp. [51, 52] syntetyzowali rozgałęzione i rozpuszczalne polimery w reakcji polikondensacji pochodnych dwufunkcyjnego kwasu 3-hydroksybenzoesowego i trójfunkcyjnego kwasu 3,5-dihydroksybenzoesowego; zbadali też m.in. właściwości produktów modyfikacji końcowych grup hydroksylowych tych polimerów monofunkcyjnymi kwasami o różnej budowie. Badaniami nad syntezą rozgałęzionych poliesterów z pochodnych kwasu 3,5-dihydroksybenzoesowego zajmowali się również Frechet i wsp. [53—54] oraz Turner i wsp. [55]. Rozgałęzione aromatyczne poliamidy zostały otrzymane i zbadane m.in. przez Russo i wsp. [56—58] oraz przez Kakimoto i wsp. [59—60]. Grupa Kakimoto [61], a także Okamoto i wsp. [62] syntetyzowali rozgałęzione poliimidy, a syntezę i charakterystykę rozgałęzionych polieteroimidów przedstawili McHugh i wsp. [63].

Bardzo intensywnie przebiega rozwój badań nad dendrymerycznymi i silnie rozgałęzionymi polieterami. W większości przypadków otrzymuje się je na drodze polimeryzacji anionowej cyklicznych tlenków. Frey i wsp., a zwłaszcza Haag [64—67], uzyskali polietera na podstawie glicydolu, przy czym modyfikowali również ich właściwości, prowadząc kopolimeryzację z tlenkiem etylenu [68] lub tlenkiem propylenu [69] bądź też estryfikując część peryferyjnych grup hydroksylowych kwasami tłuszczowymi [70].

Gwiazdziste polietera otrzymali i badali Penczek i wsp. [71] wykorzystując reakcję zakończonych jednostronnie anionem alkoksylowym łańcuchów poli(tlenku etylenu) ze związkiem diepoksydowym. Tak otrzymana struktura, zawierająca w centrum gwiazdy aniony alkoksylowe, inicjowała następnie polimeryzację monomeru oksiranowego, co powodowało tworzenie nowych ramion gwiazdy. Voit i wsp. [72] opisali syntezę silnie rozgałęzionych poli(eteroamidów) w reakcji polimeryzacji 2-(3,5-dihydroksyfenylo-1,3-oksazoliny).

Prowadzono również badania nad otrzymywaniem silnie rozgałęzionych polimerów winylowych z zastosowaniem odpowiednich centrów inicjujących. Na przykład, Matyjaszewski i wsp. [73] uzyskali silnie rozgałę-

zione polistyreny i poliakrylany [74], a Müller i wsp. [75] — polimetakrylany.

WYBRANE ZASTOSOWANIA

Duże możliwości wbudowywania różnorodnych struktur chemicznych do polimerów dendrymerycznych i silnie rozgałęzionych, a także reakcje reaktywnych grup końcowych pozwalają na wielokierunkowe modyfikacje właściwości, niezbędne w dostosowywaniu do określonych zastosowań. Polimery te są wykorzystywane m.in. jako katalizatory, materiały elektrochemiczne, aktywne związki kompleksujące lub materiały ciekłokrystaliczne [12].

Zwłaszcza interesujące wydają się możliwości zastosowania polimerów dendrymerycznych z wbudowanymi strukturami azobenzenowymi oraz grupami elektrodonorowymi i elektroakceptorowymi jako materiałów NLO (nieliniowe materiały optyczne) [76, 77].

Poziom molekularnej hiperpolaryzowalności takich dendrymerów jest znacznie wyższy niż odpowiedniej jednostki monomerycznej.

Aida i wsp. [49] stwierdzili, że podstawiony strukturą dendrymeryczną polifenylenowinylen charakteryzuje się znacznie większą wydajnością luminescencji niż polimer niepodstawiony. Wynika to z faktu iż określone struktury dendrymeryczne działają jak anteny (*light harvesting antenna*), transferując energię [77—79].

Polimery dendrymeryczne o określonej budowie mogą stanowić mimetyki naturalnych struktur biologicznych [80]. Sferyczny kształt i wymiary dendrymerów są podobne do globularnych protein. Dendrymery o odpowiedniej budowie mogą działać jak enzymatyczne katalizatory, a wielofunkcyjność sfery peryferyjnej może je upodobnić do przeciwciał.

Liskamp i wsp. [81] oraz Tam i wsp. [82] syntetyzowali dendrymery z aminokwasów, natomiast dendrymery zawierające fragmenty peptydowe i cukrowe były otrzymywane i badane przez Okadę i wsp. [83—85]. Polimery te mogą stanowić rozpoznawalne przez komórki nośniki leków. Ottaviani i wsp. [86] badali tworzenie się supramolekularnych struktur między DNA i dendrymerami o budowie poliamidoaminy stwierdzając, że oddziaływanie takie zależy m.in. od generacji dendrymeru. Russo i wsp. [57] stwierdzili, że silnie rozgałęzione aromatyczne poliamidy mogą być stosowane do immobilizacji enzymów.

PODSUMOWANIE

Przedstawione wybrane możliwości zastosowania polimerów dendrymerycznych i silnie rozgałęzionych wskazują, że jest to i będzie w dalszym ciągu jedna z najszybciej rozwijających się gałęzi chemii polimerów. Obecnie można już stwierdzić, że aktualne tendencje w badaniach polimerów stanowiących przedmiot niniejszego artykułu obejmują następujące kierunki:

— poszukiwanie prostszych metod syntezy oraz efektywnych katalizatorów służących do otrzymywania polimerów dendrymerycznych;

— łączenie w makrocząsteczkach polimerów fragmentów liniowych z dendrymerycznymi lub gwiaździstymi (dendronizacja);

— wbudowywanie do makrocząsteczek określonych struktur chemicznych determinujących pożądane właściwości, np. łączenie elementów hydrofilowych i hydrofobowych, wprowadzanie struktur o właściwościach ciekłokrystalicznych oraz określonych grup funkcyjnych do peryferyjnej sfery dendrymeru bądź polimeru silnie rozgałęzionego (makrocząsteczki polifunkcyjne), wbudowywanie struktur mających właściwości kompleksujące i inne.

LITERATURA

- [1] Flory P. J.: „Principles of Polymer Chemistry”, Cornell University Press, Ithaca, Nowy Jork 1952. [2] Flory P. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1952, **74**, 2718. [3] Tomalia D. A., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P.: *Polymer J.* 1985, **17**, 117. [4] Newkome G. R., Yao Z.-Q., Baker G. R., Gupta V. K.: *J. Org. Chem.* 1985, **50**, 2003. [5] Hawker C. J., Frechet J. M. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1990, **112**, 7638. [6] Kim Y. H., Webster O. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 1990, **112**, 4592. [7] Kim Y. H., Webster O. W.: *Macromolecules* 1992, **25**, 5561. [8] Kim Y. H., Webster O. W.: *Macromolecules* 1994, **27**, 4441. [9] Frechet J. M. J.: *Science* 1994, **263**, 1710. [10] Kim Y. H.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1998, **36**, 1685.
- [11] Fischer M., Vögtle F.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, **38**, 885. [12] Chow H.-F., Mong T. K.-K., Nongrum M. F., Wan C.-W.: *Tetrahedron* 1998, **54**, 8543. [13] Majoral J.-P., Caminade A.-M.: *Chem. Rev.* 1999, **99**, 845. [14] Hult A., Johansson M., Malström E.: *Adv. Polym. Sci.* 1999, **143**, 1. [15] Tomalia D. A., Naylor A. M., Goddard III W. A.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, **29**, 138. [16] Hölter D., Burgath A., Frey H.: *Acta Polym.* 1997, **48**, 30. [17] Hölter D., Frey H.: *Acta Polym.* 1997, **48**, 298. [18] Frey H., Hölter D.: *Acta Polym.* 1999, **50**, 67. [19] Galina H.: IUPAC MACRO 2000, „Book of Abstracts”, t. 1, str. 380. [20] Hanselmann R., Hölter D., Frey H.: *Macromolecules* 1998, **31**, 3790.
- [21] Zeng F., Zimmerman S. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 5326. [22] Ishida Y., Jikei M., Kakimoto M.: *Macromolecules* 2000, **33**, 3202. [23] Chang H. T., Frechet J. M. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 2313. [24] Huck W. T. S., Prins L. J., Fokkens R. H., Nibbering N. M. M., van Veggel F. C. J., Reinhoudt D. N.: *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 6240. [25] Ueda M., Kameyama A., Hashimoto K.: *Macromolecules* 1988, **21**, 19. [26] Ueda M.: *Prog. Polym. Sci.* 1999, **24**, 699. [27] Ueda M.: prywatna informacja. [28] Ederle Y., Mathis C.: *Macromolecules* 1999, **32**, 554. [29] Mathis C., Audouin F., Nunige S., Nuffer R., Picot C.: IUPAC MACRO 2000, „Book of Abstracts”, t. 1, str. 399. [30] Ederle Y., Mathis C.: *Macromolecules* 1997, **30**, 2546.
- [31] Ederle Y., Mathis C.: *Macromolecules* 1997, **30**, 4262. [32] Weber V., Duwal M., Ederle Y., Mathis C.: *Carbon* 1998, **36**, 839. [33] Cloutet E., Fillaut J. L., Astrue D., Gnanou Y.: *Macromolecules* 1998, **31**, 6748. [34] Cloutet E., Fillaut J. L., Astrue D., Gnanou Y.: *Macromolecules* 1999, **32**, 1043. [35] Angot S., Murthy K. S., Taton D., Gnanou Y.: *Macromolecules* 1998, **31**, 7218. [36] Okamoto S., Hasegawa H., Hashimoto T., Fujimoto T., Zhang H., Kazama T., Takano A.: *Polymer* 1997, **21**, 5275. [37] Sioula S., Hadjichristidis N., Thomas E. L.: *Macromolecules* 1998, **31**, 5272. [38] Hückstädt H., Göpfert A., Abetz V.: *Macromolecul. Chem. Phys.* 2000, **201**, 296. [39] Hadjichristidis N.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1999, **37**, 857. [40] Gitsov I., Frechet J. M. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 3785.
- [41] Trollsas M., Hedrick J. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 4644. [42] Trollsas M., Atthof B., Würsch A., Hedrick J. L., Pople J. A., Gast A. P.: *Macromolecules* 2000, **33**, 6423. [43] Gitsov I., Wooley K. L., Frechet J. M. J.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, **31**, 1200. [44] Leduc M. R., Hawker C. J., Dao J., Frechet J. M. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 11 111. [45] Leduc M. R., Hayes W., Frechet J. M. J.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1998, **36**, 1. [46] Chang Y., Kwon Y. C., Lee S. C., Kim C.: *Macromolecules* 2000, **33**, 4496. [47] Malenfant P. R. L., Frechet J. M. J.: *Macromolecules* 2000, **33**, 3634. [48] Bo Z., Zhang C., Severin N., Rabe J. P., Schlüter A. D.: *Macromolecules* 2000, **33**, 2688. [49] Sato T., Jiang D.-L., Aida T.: *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 10 658. [50] Yin R., Zhu Y., Tomalia D. A., Ibuki H.: *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 2678.
- [51] Kricheldorf H. R., Zang Q.-Z., Schwarz G.: *Polymer* 1982, **23**, 1821. [52] Kricheldorf H. R., Bolender O., Wollheim T.: *Macromolecules* 1999, **32**, 3878. [53] Hawker C. J., Lee R., Frechet J. M. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**, 4583. [54] Wooley K. L., Hawker C. J., Lee R., Frechet J. M. J.: *Polymer* 1994, **35**, 4489. [55] Turner S. R., Walter F., Voit B. I., Mourey T. H.: *Macromolecules* 1994, **26**, 4617. [56] Russo S., Boulares A., Mariani A.: *Macromol. Symp.* 1998, **128**, 13. [57] Cosulich M. E., Russo S., Pasquale S., Mariani A.: *Polymer* 2000, **41**, 4951. [58] Monticelli O., Mariani A., Mendichi R., Piacentini M., Tabuani D., Russo S.: IUPAC MACRO 2000, „Book of Abstracts”, t. 1, 438. [59] Yang G., Jikei M., Kakimoto M.: *Macromolecules* 1999, **32**, 2215. [60] Jikei M., Chon S.-H., Kakimoto M., Kawachi S., Imase T., Watanebe J.: *Macromolecules* 1999, **32**, 2061.
- [61] Yamanaka K., Jikei M., Kakimoto M.: *Macromolecules* 2000, **33**, 1111. [62] Fang J., Kita H., Okamoto K.: *Macromolecules* 2000, **33**, 4639. [63] Thompson D. S., Markoski L. J., Moore J. S., Sendjarevic I., Lee A., McHugh A. J.: *Macromolecules* 2000, **33**, 6412. [64] Sunder A., Hanselmann R., Frey H., Mülhaupt R.: *Macromolecules* 1999, **32**, 4240. [65] Haag R., Stumbe J. F., Sunder A., Frey H., Hebel A.: *Macromolecules* 2000, **33**, 8158. [66] Haag R., Sunder A., Stumbe J. F.: *J. Am. Chem. Soc.* 2000, **122**, 2954. [67] Sunder A., Mülhaupt R., Haag R., Frey H.: *Macromolecules* 2000, **33**, 253. [68] Knischka R., Lutz P. J., Sunder A., Mülhaupt R., Frey H.: *Macromolecules* 2000, **33**, 315. [69] Sunder A., Mülhaupt R., Frey H.: *Macromolecules* 2000, **33**, 309. [70] Sunder A., Krämer M., Hanselmann R., Mülhaupt R., Frey H.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, **38**, 3552.
- [71] Lapienis G., Penczek S.: *Macromolecules* 2000, **33**, 6630. [72] Huber T., Bohme F., Komber H., Kronek J., Luston J., Voigt D., Voit B.: *Macromol. Chem.* 1999, **200**, 126. [73] Gaynor S. G., Edelman S. Z., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1996, **29**, 1079. [74] Matyjaszewski K., Gaynor S. G., Kulfan A., Podwika M.: *Macromolecules* 1997, **30**, 5192. [75] Simon F. W., Radke W., Müller A. H. E.: *Macromol. Rapid Commun.* 1997, **18**, 865. [76] Yokoyama S., Nakahara T., Otomo A., Mashiko S.: *Chem. Lett.* 1997, 1137. [77] Devadoss C., Bharathi P., Moore J. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 9635. [78] Jiang D. J., Aida T.: *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 10 895. [79] Balzani V., Compagna S., Denti G., Juris A., Serroni S., Venturi M.: *Acc. Chem. Res.* 1998, **31**, 26. [80] Smith D. K., Diederich F.: *Chem. Eur. J.* 1998, **4**, 1353.
- [81] Mülders S. J. E., Brouwer A. J., van der Meer P. G., Liskamp R. M. J.: *Tetrahedron Lett.* 1997, **38**, 631. [82] Pallin T. D., Tam J. P.: *Chem. Commun.* 1996, 1345. [83] Aoi K., Itoh K., Okada M.: *Macromolecules* 1995, **28**, 5391. [84] Aoi K., Tsutsumiuchi K., Yamamoto A., Okada M.: *Tetrahedron* 1997, **53**, 15 415. [85] Aoi K., Tsutsumiuchi K., Yamamoto A., Okada M.: *Macromol. Rapid Commun.* 1998, **19**, 5. [86] Ottaviani M. F., Furini F., Casini A., Turro N. J., Jockusch S., Tomalia D. A., Messori L.: *Macromolecules* 2000, **33**, 7842.