デンドリマーならびにデンドリマーと界面活性剤混合系の特性

水谷 泰嗣*・江角 邦男**

1. はじめに

デンドリマーは核分子から規則正しく3次元的に分子鎖が延びた樹状構造の高分子である。分子鎖を繰り返し導入して成長させるため分子量制御が可能で、その大きさは世代(以下G (=Generation))で表現される。その形状はポリアミドアミンデンドリマー(PAMAM)の場合、第2世代(G2)で円盤状、G3, G4で偏球状、G5以上で球状に近くなる¹⁾。デンドリマーの構造はその名のとおりの葉の生い茂った樹木のように中心部には空間があり外部表面に行くほど密になっているので、カプセルとして分子や金属原子を包接する機能を有しドラッグ・デリバリー・システムへの応用も検討されている²⁻⁴⁾。今までに種類や形状の異なる多種多様のデンドリマーが報告されているが、Tomaliaら⁵⁾によって報告された核がアンモニアまたはエチレンジアミンのPAMAMやポリプロピレンイミンデンドリマー(PPI)が主に研究されており、市販されている(図-1)。PAMAMの場合、エチレンジアミンを核とし、分子鎖にアクリル酸メチルとエチレンジアミンによる繰り返し構造をもつ。これらの詳細な合成方法・構造・物性等は青井ら¹⁾、Meigerら⁶⁾によって報告されているのでそちらを参照されたい。

デンドリマーにはさまざまな官能基を導入することができ、その官能基に応じた物性を示す。PAMAM自体水溶性であるが表面官能基を変えることで疎水性、両親媒性になるばかりか機能性を併せもつこともできる。筆者らはG3~G5のPAMAMの末端に糖鎖、疎水鎖、陽イオン性アンモニウム鎖を導入したデンドリマーを合成し、界面活性剤、その他の分子との相互作用について興味深い知見を得ている。本報では多くのデンドリマー誘導体の中でもPAMAMまたはPPI骨格の界面活性作用を有すデンドリマーを、イオン性、両親媒性、疎水性等に分別してまとめ、そのデンドリマーと界面活性剤との相互作用について述べる。また末端に糖鎖を修飾したデンドリマーは液性としては水溶性、両親媒性各種があるが本報では糖鎖修飾デンドリマーとしてまとめて扱った。

2. 種々のデンドリマー型界面活性剤

a) 陽イオン性デンドリマー

界面活性剤は水溶液中で表面張力をいちじるしく下げ臨界ミセル濃度cmc以上の濃度になると自己会合して一般に球状のミセルを形成する。界面活性剤が水中への油の取り込み、乳化、洗浄効果を示すのはこのミセルが存在するためである。よく知られている界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)は25°Cでcmcが8mmol/dm³である。逆にいえば8mmol/dm³以上なければミセルは存在しないことになる。そこで以前から単分子でもミセルとなる分子の研究が多く行われてきた⁷⁻¹⁰⁾。たとえばNewkomeら^{11,12)}はアルカンのカスケードポリマーの末端に極性基を導入した単分子ミセルを合成し、電子顕微鏡によりその大きさが3~5nmであり、界面活性剤ミセルのように疎水性物質を取り込むことを報告している。

上述したようにPAMAMの形状はG3以上で擬球状であり分子を包み込む機能を有するため、単分子ミセルの骨格にふさわしい。そこでデンドリマーを陽イオン性単分子ミセルとするべく、筆者らはG4のPAMAMの末端に四級アンモニウム鎖を導入し(図-2)、その物性について検討した¹³⁾。C1qcG4の大きさは動的光散乱測定から0.03mmol/dm³において流体力学的半径(R_H)は18nmと期待より大きい値が得られたが小角X線散乱測定からは0.2mmol/dm³で回転半径(R_g)は2.85nm(PAMAM G4のR_gは2.43nm¹⁴⁾)となり、一般的な直鎖状陽イオン性界面活性剤ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド(DTAB)のミセル(水溶液中でR_H=1.75nm, 0.9mol/dm³

〔氏名〕 みずたに ひろつぐ
〔現職〕 東京理科大学大学院理学研究科化学専攻博士課程(後期)在学中
〔趣味〕 スキー、ピアノ
〔経歴〕 平成13年3月、東京理科大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了。同年4月博士課程入学、現在に至る。

〔氏名〕 えすみ くにお
〔現職〕 東京理科大学理学部応用化学科教授 理学博士
〔趣味〕 映画鑑賞
〔経歴〕 昭和53年東京理科大学理学研究科博士課程修了。同年から3年間Lehigh大学研究員。平成8年東京理科大学理学部応用化学科教授。

平成13.11.12受理

Physicochemical Properties of Dendrimers and Dendrimers-Surfactants

Hirotsugu MIZUTANI and Kunio ESUMI

* 東京理科大学理学部応用化学科

** 東京理科大学界面科学研究所

東京都新宿区神楽坂1-3 (〒162-8601)

Fig. 1 PAMAM G4 (left) と PPI G3 (right)

C1qcG4 ; x=Cl, R=CH₃C8qbG4 ; x=Br, R=CH₃(CH₂)₇

Fig. 2 Cationic dendrimers (CnqxG4)

Fig. 3 Anionic dendrimer (PAMAM G3.5)

NaBr 存在下で 2.5 nm¹⁵⁾ 程度に小さい値を示した。低濃度で大きい R_H 値を示したのは、電気伝導度により C1qcG4 の対イオンが通常の界面活性剤ミセルより強く固定されているために分子間の静電反発が小さくなり水素結合によって却って分子が会合しているためと考えている。PAMAM でも希薄水溶液中では水素結合により大きい会合体として存在することを Murphy ら¹⁶⁾ が報告しており、それと同様の現象が起きているものと考えられる。しかし、界面活性剤の機能としての観点から C1qcG4 を検討すると 0.03 mmol/dm³ においてミセル内部の疎水環境の強さを示すピレンの蛍光強度比 I_1/I_3 は大きく、表面活性もあまりないが、オクチル基をもつ C8qbG4 は同濃度で $I_1/I_3=1.64$ 、表面張力は 44 mN/m と若干界面活性剤としての機能を示している。Sideratou ら¹⁷⁾ は PPI に C1qcG4 と同様の極性基を導入した DAB-64 Quat の疎水環境をしらべ、1 mmol/dm³ において $I_1/I_3=0.9$ と SDS ミセルよりも強い疎水環境の存在を示した。

四級アンモニウム化合物は殺菌作用が知られている。この観点から Chen¹⁸⁾ らはイソクロロシアナートエステル由来のジメチルアルキル四級アンモニウム基を G1~G5 の PPI に導入してその殺菌作用をしらべており、アルキル鎖 (Cn:n は炭素数) が C8, C12, C18 の中では C12 が最も殺菌効果が強く、同じドシル鎖 (C12) をもつデンドリマーでは G5>G4>G1>G2>G3 の順で殺菌作用が強くなる。また陽イオン性デンドリマー

(PPI) は脱炭酸反応の触媒としてはたらく^{19,20)}。PPI の末端のみを四級アンモニウム化したものと末端のみならず内部の三級アミンを四級化した陽イオン性デンドリマーは反応速度に大した違いを見せないが、全ての窒素部分を四級化し、かつ末端にエチレンオキシド鎖とアルキル鎖を導入したデンドリマーはさきの 2 つの数十倍の速さで脱炭酸する。

b) 陰イオン性デンドリマー

PAMAM は、たとえば G3 と G4 との間に G3.5 という末端官能基がメチルエステルの構造がある。これを塩基で処理してカルボン酸塩にしたデンドリマーが主に陰イオン性デンドリマーとして扱われている (図-3)。

アンモニア核の陰イオン性 PAMAMG 0.5~9.5 のもつ疎水環境がピレンによる蛍光プローブ法で研究されている²¹⁾。世代が大きくなるにつれて疎水環境も強くなるが、その度合いは上述した陽イオン性 PPI にくらべ弱く (つまり極性が高く)、10 mmol/dm³ (G9.5) において $I_1/I_3=1.6$ である。Koper ら²²⁾ は PPI のアミノ末端にアクリル酸メチルを修飾した後 LiOH で処理することにより陰イオン性デンドリマーを合成した。G1 の陰イオン性デンドリマーはキレート滴定試薬として広く使われている EDTA の構造に酷似していることに注目し、G1~G6 の同様の陰イオン性デンドリマーを合成しており、これらが共に滴定試薬として有用であること示している。また、Newkome ら²³⁾ によるとカルボン酸ナトリウム塩末端デンドリマー G2~G5 についての電気泳動測定結果から、どんなイオン強度でも世代の増加にともない電気移動度は減少することがわかった。

Fig. 4 Sugar Ball G3

c) 糖鎖修飾 dendリマー

PAMAM のアミノ末端にラクトースのラクトン誘導体を導入することで表面を糖鎖で覆った dendリマーは青井らによって合成され Sugar Ball (SB) と名付けられている²⁴⁻²⁷⁾ (図-4)。すでに述べたように dendリマーは包接機能をもち遺伝子や医薬物質等の低分子をカプセル化できるため、糖は細胞を認識することができるので特定の臓器にそれらを送り込むドラッグ・デリバリー・システムへの利用が期待されている。また筆者らは金・銀微粒子の調製をするにあたり SB が還元剤および保護剤としての機能をもつことを見いだした^{28,29)}。SB 表面のヒドロキシル基が還元作用を促進させており、金微粒子の調製においては SB 濃度が大きいほど還元が進行する。一方、銀微粒子の調製においては SB が触媒である水酸化ナトリウムの働きを抑制するために SB の添加濃度が小さいほど還元が進行する。得られた金・銀微粒子の粒径は数 nm の範囲にあるが比較的幅広い粒度分布をもつ。これは金・銀微粒子と SB 表面との相互作用があまり大きくないためと考えられる。

Rico-Lattes ら³⁰⁻³²⁾ により G0~G3 の PAMAM のアミノ末端にグルノラクトンを導入した糖鎖修飾 dendリマー G(n)G も合成されており、両親媒性 dendリマーの観点からの研究がなされている。ピレンとベンゾイルシクロヘキサンの可溶化量や疎水環境をしらべたところ世代が高いものほど可溶化量は大きく、強い疎水環境をもつ。たとえば G(3)G は 4 mmol/dm^3 で $I_1/I_3 = 0.6$ となる。しかし、動的分散や電子顕微鏡観察により得られた粒径 (直径) は $464 \sim 2150 \text{ nm}$ とかなり大きく単分子ミセルとはいえない。

d) 疎水性 dendリマー

PPI のアミノ末端にオクチル鎖とトリエチレンオキシルメチルエーテル基を等本導入した疎水性 dendリマーが Ford ら^{19,33)} により合成された (図-5)。これらは G2, 4 および G5 において合成されアルコールや THF, クロロホルム, トルエン, ジエチルエーテル等には溶けるが水には不溶である。しかし、骨格である PPI の全ての 3 級アミン部をヨウ化メチルでアンモニウム化するとうずかには水に溶けるようになり、塩化メチルでは水溶性となるがメチレーションすることによりトルエンには不溶になる。

PAMAM のアミノ末端をエポキシアルカンで覆うことによっても疎水性の dendリマーが得られる。Spinder ら³⁴⁾ はアンモニア骨格ならびにエチレンジアミン骨格の PAMAM (G0~G5) のアミノ末端にヘキシル (C_6), オクチル (C_8), ドデシル (C_{12}) のエポキシアルカンを導入し、これらの疎水性 dendリマーの分子占有面積を Langmuir 水槽による表面圧測定から計算した。表面積はアンモニア骨格よりもエチレンジアミン骨格の方が大きく、世代が高くなるにつれて広がるが、アルキル鎖長には依存しない。同様な研究がアミノ末端にアルキル基した PPI を用いて行われている³⁵⁾。筆者ら³⁶⁾ はエチレンジアミン骨格の PAMAM G4 に 1, 2-エポキシドデカンを導入した疎水性 dendリマー (G4- C_{12}) を保護剤として用いることにより、トルエンやクロロホルム中において dendリマー内部で金粒子の調製を行った。塩化金酸イオンの有機層への抽出は界面における疎水性 dendリマーとの接触により起こるため、dendリマーの添加濃度が大きいほど抽出率が高くなった。得られた金粒子の粒度分布は比較的幅広く、これは金イオンを内包した dendリマー同士の衝突により大きな粒子が生成したためと考えられる。

e) 両親媒性 dendリマーとその他の特殊形状 dendリマー

PPI のアミノ末端にパルミチン酸塩化物を導入した両親媒性 dendリマー DAB-dendr-(NHCOC_{15})₆₄ はジクロロメタン中で $2 \sim 3 \text{ nm}$ の粒径をもち有機溶媒中で親水性の染料 (ベンガル・ローズ) を取り込む³⁷⁾。Schenning ら³⁸⁾ はこれに加え末端にアゾベンゼン基を導入したもの、アダマンタン基を導入したもの、それぞれ G0~G5 について合成し、表面圧測定により気/液界面の安定性をみたところ、末端官能基がなんであれ世代の低いものほ

Fig. 5 Hydrophobic and amphiphilic dendrimers ($X = \text{I}^-$ or Cl^-)

Table 1 Size of Dendrimers

	No of Surface Group	Concn / mmol dm ⁻³	R _H /nm
PAMAM G4	64		2.50 ¹³⁾
Cationic			
C1qcG4	64	2.68 ^{a)}	21.0
C8qbG4	64	0.30 ^{a)}	36.0
Anionic			
PAMAM G3.5	64	32.0 ^{a)}	1.33 ⁴⁶⁾
Sugar group			
SB G3	32	0.5g dm ⁻³	2.33 ⁵¹⁾
SB G5	128	0.5g dm ⁻³	4.58 ⁵¹⁾
G(3)G	32		232~1075 ²⁹⁾
Amphiphilic			
DAB-dendr-(NHCOC ₁₅) ₆₄	64	(in CH ₂ Cl ₂)	1~1.5 ³⁶⁾

a) concn of surface group

Fig. 6 I_1/I_3 in dendrimers

ど π -A 曲線の傾きは大きくなった。前者 2 つの両親媒性デンドリマーについては表面圧が大きく、かつ非常に傾きの鋭い π -A 曲線が得られ安定な単分子膜が形成されることが見いだされた。さらに PPI の末端に *p*-フェニレンビニレン基を導入し同様に表面圧・有機溶媒から水への染料の抽出といった観点から両親媒性デンドリマーの物性を評価している³⁸⁾。PPI のアミノ末端にフッ素化したエチレンオキシド基を導入したデンドリマーは液体二酸化炭素に溶けるため、試薬を核に取り込み液体や超臨界状態の二酸化炭素溶媒中に送り込んで重合等の化学反応を行うことが期待できる³⁹⁾。

今榮らは PAMAM の半球の末端に *n*-ヘキシル基、もう片方の半球末端にヒドロキシル基または糖鎖を導入した両親媒性デンドリマーを固体基板上に吸着させ、その吸着形態を AFM 等から検討している^{40,41)}。フェニルエーテル骨格のデンドリマーになるが、やはり半球がカルボン酸塩末端、もう片方の半球がベンゼン環で覆われているデンドリマーが合成されており水溶液の気/液界面にはカルボン酸末端を水相、フェニル基を気相に向けて吸着することが示唆されている⁴²⁾。

青井ら⁴³⁾は直鎖高分子/デンドリマーのブロック・コポリマーを合成した。これは PAMAM の核から 1 本の直鎖高分子が伸びており、オタマジャクシのような形、ないしはイオン性界面活性剤の模式図のような形をしている。この分子は世代が G 3.5 のものは急激に表面張力を下げており、一般の直鎖型界面活性剤のような挙動である。また Hest⁴⁴⁾らはカルボン酸末端の PPI の半分を直鎖ポリスチレンにした熊手のような形状の両親媒性ポリスチレン-PPI コポリマーを合成し、その pH 依存性を電気伝導度

により検討している。この熊手タイプのデンドリマーは PAMAM でも合成されており、Hammond ら⁴⁵⁾は PAMAM の半分をポリエチレンオキシド鎖にした PEO-PAMAM コポリマーを合成している。これらの特殊形状デンドリマーの合成方法は青井らにより詳細に説明されている¹⁾。比較のために上述したデンドリマー型界面活性剤の水溶液物性を図-6 と表-1 に示す。

3. デンドリマー型界面活性剤-界面活性剤

界面活性剤-高分子混合系は医薬学や石油化学などさまざまな分野に応用されるため多くの研究がなされている。従来、高分子はポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシドのような直鎖状のものが主流であった。デンドリマーは分子量制御ならびに形状制御のできる球状高分子であり、種々のデンドリマーと界面活性剤との混合物性の研究も従来の混合系との物性比較の点でも重要である。また本報で取り上げたデンドリマー誘導体は単分子ミセルといわれるように界面活性剤としての機能も持ち合わせるため、混合界面活性剤ないしは混合ミセルの研究としても興味深い。そこで主に筆者らが行った陽イオン性、陰イオン性 PAMAM ならびに糖鎖修飾の SB と界面活性剤との混合溶液物性について順次述べることにする。

陽イオン性デンドリマー C1qcG4 および C8qbG4 と SDS との混合溶液物性を濁度、表面張力、ピレンの蛍光プローブ法より見積もった疎水環境、電気伝導度、NMR 等の測定からしらべた¹³⁾。デンドリマーの全濃度に末端官能基数 N_{TG} を乗じた濃度を末端官能基濃度 (C_{TG}) として、CnqxG4 の場合 N_{TG} は 64 であるので 0.042 mmol/dm³ の C1qcG4 は C_{TG} で 2.7 mmol/dm³ になる。C1qcG4, C8qbG4 の C_{TG} をそれぞれ 2.7, 0.3 mmol/dm³ に固定しおのおの C_{TG} の前後の範囲で SDS を添加したところ、 C_{TG} と同程度の SDS 存在下でもっとも相互作用が強くなることがわかった。すなわち、SDS 濃度が CnqxG4 の C_{TG} と同程度の場合に溶液は最も白濁し、強い疎水環境を示し(図-7)、電気伝導率は C_{TG} を境に変化を見せた。この C_{TG} 付近で変化する傾向は C8qbG4 において顕著で、SDS との相互作用も強いことが理解できる。たとえば、蛍光プローブ法による図-7 に見られるように SDS は cmc 付近で急激に I_1/I_3 が低下するのに対し C8qbG4 は極低濃度で I_1/I_3 の低下が見られ SDS 濃度が

Fig. 7 I_1/I_3 in anionic surfactant and in mixtures of cationic dendrimers and anionic surfactant; the concentration of dendrimer indicates the terminal concentration.

C8qbG4の C_{TG} 付近から強い疎水環境を示す。一方、C1qcG4はSDSのcmc以前から I_1/I_3 が低下するがミセル内部のような強い疎水環境をもつのはSDSのcmcを越えてからとなる。

PAMAMの末端がカルボン酸塩である陰イオン性 dendrimer G1.5, G3.5 および G6.5 に直鎖の陰イオン性界面活性剤 SDS または反対電荷をもつ直鎖陽イオン性界面活性剤 DTAB を混合させると SDS 混合系では dendrimer の添加・無添加に大きな違いがないが、DTAB 混合系では図-8 に示すように世代が大きくなるほど低濃度から疎水環境となり、図-7 に示した陽イオン性 dendrimer—SDS 混合系と同様の強い相互作用が分子間にはたらくことがわかる²¹⁾。さらに、陽イオン性界面活性剤の dendrimer への吸着形態が ESR により検討されている⁴⁶⁾。筆者らは G1.5, 3.5 および 5.5 に DTAB または DTAB が二つ連なったジェミニ型界面活性剤 2 RenQ を添加したところ⁴⁷⁾、DTAB との混合系では相互作用により低濃度から表面張力を下げるものの、2 RenQ との混合系ではむしろ表面張力を上げてしまう挙動が見られた。DTAB の場合 dendrimer 表面に単分子吸着して活性剤—dendrimer 会合体表面が疎水的になり界面活性を上げる。一方、2 RenQ の場合、DTAB と同様、静電的に dendrimer 表面に吸着するものの、dendrimer 表面の官能基の間隔は約 1 nm ありスパーサーにより繋がった 2 RenQ の親水基の間隔よりも広がっている。そのため 2 RenQ の二つの親水基のうち一方が dendrimer 表面に吸着し静電的に中和されても、もう片方の親水基は正に帯電したままであるため、結果的には 2 RenQ—dendrimer 会合体の表面が正に帯電した状態となり界面活性が下がると考えられる。Turro ら^{48,49)} はアンモニア核の陰イオン性 PAMAM と DTAB や CTAB, CTAC との会合状態を ESR により検討し、dendrimer の世代によって界面活性剤分子の吸着形態が変化することが示されている。また、今榮ら^{40,41,50,51)} は SANS や SAXS により PAMAM の内部構造を研究しており、また、カルボン酸塩末端の PAMAM については二鎖型陽イオン性界面活性剤との混合からなるラメラ相を SAXS, TEM により観察している。

糖鎖修飾 dendrimer, SB には炭化水素系界面活性剤 SDS またはフッ化炭素系界面活性剤パーフルオロオクチルスルホン

Fig. 8 I_1/I_3 in cationic surfactant and in mixtures of anionic dendrimers and cationic surfactant. (Reprinted with permission from Ref.(20). Copyrights 2001 American Chemical Society.)

酸リチウム (LiFOS) を添加し、その混合状態を検討した^{52,53)}。SB G3 または G5 に SDS, LiFOS を添加すると低濃度から強い界面活性、強い疎水環境を示すことがわかった。これらの強さは SB の世代が大きいほど、同世代では濃度が濃いものほど顕著であった。また界面活性剤—SB 会合体の大きさを動的光散乱でしらべたところ界面活性剤の濃度増大にともない流体力学的半径が大きくなるが、その大きさは第5世代の SB よりも第3世代の SB の方が大きくなった。

4. 終わりに

今回取り上げた dendrimer 型界面活性剤は PAMAM 骨格もしくは PPI 骨格を主体としたものであるが、実際にはポルフィリン核^{54,55)} やベンゼン骨格をもつ dendrimer^{56,57)} においても多く合成され機能性 dendrimer として盛んに研究されている⁵⁸⁾。dendrimer 型界面活性剤の研究は未だなお発展途上にあり、多様な分野で応用されることが期待される。

文 献

- 1) 青井啓悟 “dendrimer の科学と機能” 第1章 岡田鉦彦 編：アイピーシー (2000)
- 2) M. Liu and J. M. J. Fréchet: *Pharmaceutical Sci. Technology Today*, **2**, 393 (1999)
- 3) R. Esfand and D. A. Tomalia: *Drug Discovery Today*, **6**, 427 (2001)
- 4) D. A. Tomalia, R. Esfand, and D. R. Swanson: *The Second International Dendrimer Symposium Meeting Abstract*, 49 (2001)
- 5) D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, J. Ryder, and P. Smith: *Polym. J.*, **17**, 117 (1985)
- 6) A. W. Bosman, H. M. Janssen, and E. M. Meijer: *Chem. Rev.*, **99**, 1665 (1999)
- 7) C. P. Palmer: *J. Chromatogr. A*, **780**, 75 (1997)
- 8) A. Kikuchi and T. Nose: *Macromolecules*, **29**, 6770 (1996)
- 9) A. Kikuchi and T. Nose: *Polymer*, **37**, 5889 (1996)
- 10) A. Hashidzume, M. Mizusaki, K. Yoda and Y. Morishima: *Langmuir*, **15**, 4276 (1999)
- 11) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, A. L. Johnson, and R. K. Behera: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 1176 (1991)
- 12) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, and M.

- J. Saunders: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 1178 (1991)
- 13) H. Mizutani, K. Torigoe, and K. Esumi: *J. Colloid Interface Sci.* in press.
- 14) S. Uppupuri, S. E. Keinath, D. A. Tomalia, and P. R. Dvornic: *Macromolecules*, **31**, 4498 (1998)
- 15) M. Pisárcik, F. Devínsky, and E. Švajdlenka: *Colloids. Surf. A*, **119**, 115 (1996)
- 16) K. Sooklal, L. H. Hanus, H. J. Ploehn, and C. J. Murphy: *Adv. Mater.*, **10**, 1083 (1998)
- 17) Z. Sideratou, D. Tsiourvas, and C. M. Paleos: *Langmuir*, **16**, 1766 (2000)
- 18) C. Z. Chen and S. L. Cooper: *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **81**, 483 (1999)
- 19) Y. Pan and W. T. Ford: *Macromolecules*, **33**, 3731 (2000)
- 20) J. L. Kreider and W. T. Ford: *J. Polym. Sci. : Part A*, **39**, 821 (2001)
- 21) G. Caminati, N. J. Turro and D. A. Tomalia: *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8515 (1990)
- 22) R. C. Duijvenbode, A. Raanayagam, and G. J. Meijer: *Macromolecules*, **33**, 46 (2000)
- 23) Q. R. Huang, P. L. Dubin, C. N. Moorefield, and G. R. Newkome: *J. Phys. Chem. B*, **104**, 898 (2000)
- 24) K. Aoi, K. Itoh, and M. Okada: *Macromolecules*, **28**, 5391 (1995)
- 25) K. Aoi, K. Itoh, and M. Okada: *Macromolecules*, **30**, 8072 (1997)
- 26) K. Aoi and M. Okada: *The Second International Dendrimer Symposium Meeting Abstract*, 53 (2001)
- 27) 青井啓悟, 堤内要, 岡田鉦彦: 高分子論文集, **54**, 649 (1997)
- 28) K. Esumi, T. Hosoya, A. Suzuki, and K. Torigoe: *Langmuir*, **16**, 2978 (2000)
- 29) K. Esumi, T. Hosoya, A. Suzuki, and K. Torigoe: *J. Colloid Interface Sci.*, **226**, 346 (2000)
- 30) A. Schmitzer, E. Perez, I. Rico-Lattes, and S. Rosca: *Langmuir*, **15**, 4397 (1999)
- 31) A. Schmitzer, E. Perez, I. Rico-Lattes and A. Lattes: *Tetrahedron Lett.*, **40**, 2947 (1999)
- 32) A. R. Schmitzer, S. Franceschi, E. Perez, I. Rico-Lattes, A. Lattes, L. Thion, M. Erard, and C. Vidal: *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5956 (2001)
- 33) Y. Pan and W. T. Ford: *Macromolecules*, **32**, 5468 (1999)
- 34) Y. Sayed-Sweet, D. M. Hedstrand, R. Spinder, and D. A. Tomalia: *J. Mater. Chem.*, **7**, 1199 (1997)
- 35) A. P. H. J. Schenning, C. Elissen-Román, J. Weener, M. W. P. L. Baars, S. J. van der Gaast, and E. W. Meijer: *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8199 (1998)
- 36) K. Esumi, T. Hosoya, A. Suzuki, and K. Torigoe: *J. Colloid Interface Sci.*, **229**, 303 (2000)
- 37) 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)
- 38) A. P. H. J. Schenning, E. Peeters, and E. W. Meijer: *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4489 (2000)
- 39) A. I. Cooper, J. D. Londono, G. Winall, 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)
- 40) 今栄東洋子: 高分子論文集, **57**, 810 (2000)
- 41) 今栄東洋子: 日本油化学会誌, **49**, 131 (2000)
- 42) C. J. Hawker, K. L. Wooley and M. J. Fréchet: *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 1287 (1993)
- 43) K. Aoi, A. Motoda, M. Okada, and T. Imae: *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 945 (1997)
- 44) J. C. M. van Hest, M. W. P. L. Baars, C. Elissen-Román, M. H. P. van Genderen, and E. W. Meijer: *Macromolecules*, **28**, 6689 (1995)
- 45) J. Iyer, K. Fleming and P. T. Hammond: *Macromolecules*, **31**, 8755 (1998)
- 46) H. Zhang, P. L. Dubin, J. Ray, G. S. Manning, N. Moorefield and G. R. Newkome: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2347 (1999)
- 47) K. Esumi, R. Saika, M. Miyazaki, K. Torigoe, and Y. Koide: *Colloids. Surf. A*, **166**, 115 (2000)
- 48) M. F. Ottaviani, N. J. Turro, S. Jockusch, and D. A. Tomalia: *Colloids. Surf. A*, **115**, 9 (1996)
- 49) M. F. Ottaviani, P. Andechaga, N. J. Turro, and D. A. Tomalia: *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6057 (1997)
- 50) K. Funayama and T. Imae: *J. Phys. Chem. Solids*, **60**, 1355 (1999)
- 51) T. Imae, K. Funayama, K. Aoi, K. Tsutsumiuchi, M. Okada, and M. Furusaka: *Langmuir*, **15**, 4076 (1999)
- 52) M. Miyazaki, K. Torigoe, and K. Esumi: *Langmuir*, **16**, 1522 (2000)
- 53) K. Esumi, T. Chiba, H. Mizutani, K. Shoji, and K. Torigoe: *Colloids. Surf. A*, **179**, 103 (2001)
- 54) H. R. Stapert, N. Nishiyama, D. Jiang, T. Aida, and K. Kataoka: *Langmuir*, **16**, 8182 (2000)
- 55) Z. Bo, L. Zhang, Z. Wang, X. Zhang, and J. Shen: *Mater. Sci. Engineering C*, **10**, 165 (1999)
- 56) 江東林, 相田卓三: ネットワークポリマー, **17**, 179 (1996)
- 57) F. Vögtle, S. Gestermann, R. Hesse, H. Schwierz, and B. Windisch: *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 987 (2000)
- 58) 江東林, 相田卓三: 現代化学, **6**, 32 (1998)