

액정상태에서의 분자 자기 조립

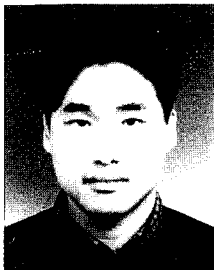
조병기 · 이정훈 · 유자형 · 이명수

1. 서 론

분자들이 분산력, 쌍극자힘, 수소결합 및 이온-쌍극자 상호작용 등의 비공유결합 상호작용을 통해서 수백 내지 수천 개의 분자들이 자발적으로 쌓여서 나노미터 크기의 특정한 모양 즉, 층구조를 이룬다던가 원기둥 모양을 형성할 때 이를 분자자기조립(molecular self assembly) 혹은 초분자구조(supramolecular structure)라 한다.¹⁻³ 이러한 초분자구조를 나타내는 예를 몇 가지 들어보면 생체내의 리피드 분자들에 의해서 나타나는 세포막 구조, 친양쪽성 분자

에 의해 나타나는 단층 및 다층구조, 단단한 막대모양 혹은 디스크 모양의 분자 혹은 친양쪽성 분자들이 나타내는 액정구조이다. 이 중에서 특히 흥미로운 것은 액정분야인데 이는 분자의 형태 및 외부요인 즉 온도나 농도(용액인 경우) 변화에 따라 간단한 네마틱구조에서부터 복잡한 분자튜브에 이르기까지 다양한 초분자구조를 나타낼 수 있기 때문이다.^{4,5}

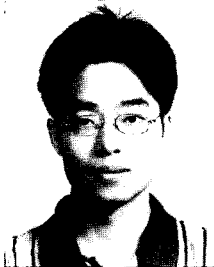
여러 가지 형태의 액정분자들은 고체가 용해되어 녹을 때 혹은 용융되어 액체가 될 때 고체상태의 위치질서 및 방향질서를 완전히 잃어버리지 않고 자유롭게 움직이면서도 분자들끼리 자발적으로 쌓여서



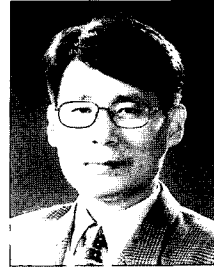
조병기
1996 연세대학교 화학과(학사)
1998 연세대학교 화학과(석사)
1998~ 연세대학교 화학과 박사과정
현재



유자형
2000 연세대학교 화학과(학사)
2000~ 연세대학교 화학과 석사과정
현재



이정훈
1999 연세대학교 화학과(학사)
2000~ 연세대학교 화학과 석사과정
현재



이명수
1981 충남대학교 화학과(학사)
1983 고려대학교 화학과(석사)
1992 Case Western Reserve Univ. (Ph.D.)
1992~ Univ. of Illinois(Post-Doc.)
1993
1993 한국화학연구소 선임연구원
1994~ 연세대학교 화학과 부교수
현재

Molecular Self-Assembly in Liquid Crystalline State

연세대학교 화학과(Byoung-Ki Cho, Jung-Hoon Lee, Ja-Hyong Ryoo, and Myongsu Lee, Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea)

어느 정도의 방향질서 뿐만 아니라 어떤 경우에는 위치질서까지 유지하게 되어 분자들이 방향자(director)를 향하게 되고 스스로 층 혹은 원기둥 형태로 배열하려고 한다. 따라서 액정상은 고체상에서 나타나는 질서도와 액체상에서 나타나는 유동성을 동시에 나타내기 때문에 또 다른 말로 중간상(mesophase)이라고 표현하기도 한다. 액정은 크게 두 가지 형태로 나누어 볼 수 있다. 첫 번째로 단단하고 긴 막대모양의 기하구조 혹은 단단한 원판모양의 기하구조를 함유하고 있는 분자들이 용융된 상태에서 자발적으로 쌓여서 방향 질서만을 가지는 네마틱 구조 혹은 방향질서와 위치질서를 동시에 갖는 층구조 및 원기둥 구조로 분자들이 스스로 정렬하게 되는 열전이형 액정이다(그림 1).⁶

두 번째는 친수성과 소수성을 동시에 함유하고 있는 분자들 즉 친양쪽성 분자들이 물 혹은 유기 용매에 녹아서 특정 농도 이상에서 용매와 친화력이 좋은 부분은 용매와 쉽게 상호작용을 하고 용매와 친화력이 적은 부분들은 분자들 스스로 함께 배열하여 층구조, 구형 혹은 원기둥 모양의 매우 다양한 초분자구조를 형성하는 농도 전이형 액정이다.⁷ 이러한 농도 전이형 액정의 대표적인 예는 농도 변화에 따라 가역적으로 액체에서 초분자구조를 형성하는

인지질(phospholipid) 등을 들 수 있다. 최근의 액정 화학의 큰 관심사중의 하나는 분자들이 자발적으로 쌓여서 초분자구조를 형성하게 함으로써 특정한 모양의 초분자구조에서만 나타나는 독특한 기능성을 지니는 유체(functional fluid)를 설계하는데 있다.

2. 원기둥형 초분자구조로부터의 기능성

원기둥형 초분자구조는 트리페닐렌, 포피린, 프탈로시아닌 등과 같이 단단한 원판모양의 방향족기가 쉽게 움직일 수 있는 긴 알킬사슬 4내지 6개가 대칭적으로 연결되어 둘러싸여져 있을 때 나타나게 된다. 각 원판형의 분자들은 마치 동전들이 일정한 형태로 쌓여져 동전기둥을 이루는 것처럼 원기둥 형태로 쌓이게 되고 원판주위에 연결되어 있는 알킬사슬들은 원기둥들 사이에서 매질(matrix) 역할을 하게 된다.⁸⁻¹¹

원기둥을 구성하고 있는 단단한 원판 모양의 방향족 치환체들은 기둥 안에서 3.5~4.0 Å 정도로 매우 가깝게 서로 인접해 있기 때문에 상당한 정도의 π -궤도 겹침이 일어날 수 있고 이러한 사실은 원기둥형 초분자구조가 적당한 도핑과정을 통해 1차원 전

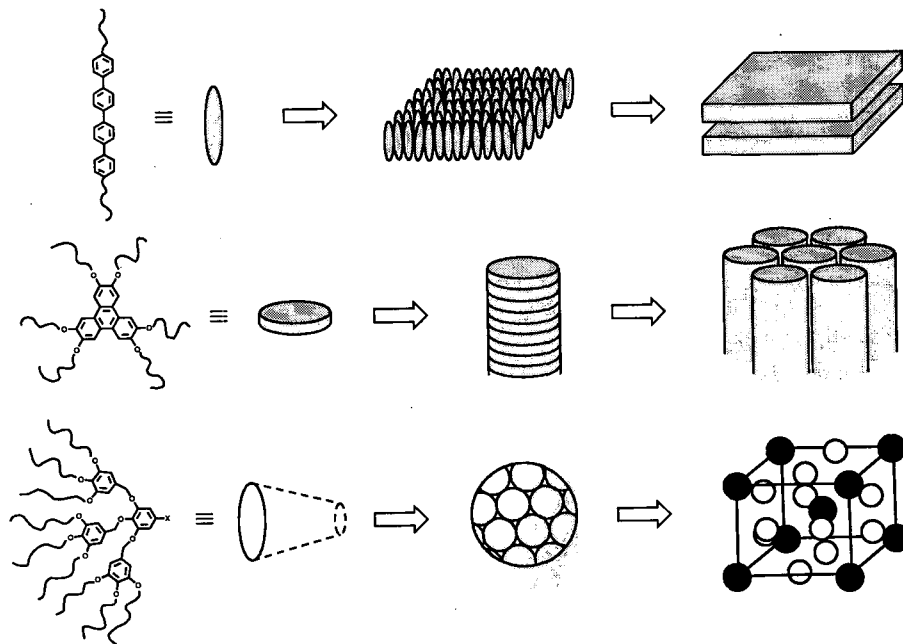


그림 1. 자기조립과정을 통한 초분자 나노구조들의 형태.

도도 역할을 수행해 낼 수 있음을 암시해 준다.¹²⁻¹⁴

실제로 트리페닐렌 방향족기가 6개의 헥실기에 의해 둘러 쌓여진 형태의 분자가 용융상태에서 원기둥형 초분자구조를 이룰 때 $AlCl_3$ 와 같은 전자받개를 첨가해줌으로써 원기둥을 형성하고 있는 트리페닐렌 방향족고리에 있는 π 전자를 쉽게 잃게 되고 이로 인해 원기둥 내부에 양전하 구멍(radical cation)이 형성되게 된다. 여기서 형성된 양전하들은 방향족고리로만 구성되어 있는 원기둥 내부는 자유롭게 이동하게 되지만 기둥과 기둥 사이는 절연물질인 알킬사슬로 채워져 있기 때문에 전하는 이동할 수 없게 된다. 따라서 이 경우 원기둥형 초분자구조는 1차원 전도도를 나타내는 분자선(molecular wire)역할을 하게 되고 이때 측정된 전도도는 약 $10^{-1} S/cm$ 로 반도체에 해당하는 전도도 값을 나타내 준다(그림 2).¹⁵

또한 원기둥형 초분자물질은 자외선과 같은 광화학적 방법을 통해서도 전하 운반체가 형성됨이 입증되었으며 이러한 실험적 사실들은 제록스 복사기 혹은 유기 발광체 활성층의 광전도도 신소재로서 아주 유용하게 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

또한 원기둥의 초분자구조는 위에서 언급한 단단한 원판모양의 분자에서뿐만 아니라 종이컵 모양의 분자에서도 나타나게 된다. 예를 들면 칼리스 아렌의 위쪽에 위치해 있는 4개의 히드록시기를 옥소텅스텐기를 통해 1개로 묶어 주고 아래쪽을 긴 알킬사슬로 연결시킬 경우 종이컵 모양의 분자가 된다. 이러한 분자들은 용융상태에서 자발적으로 쌓여서 마치 엮어놓은 종이컵들이 쌓여서 종이컵 기둥을 이루는 것처럼 원기둥형의 초분자 구조를 형성한다(그림 3).¹⁶

이러한 초분자구조가 지니는 재미있는 사실은 종이컵 바닥을 형성하고 있는 옥소텅스텐기($W=O$)의 쌍극자가 원기둥안에서 머리 대 꼬리 형태의 한쪽방향으로 일정하게 정렬되어 있기 때문에 강유전성 및 2차 비선형 광학성질을 나타낼 수 있는 신소재로서의 응용가능성이 크다는 점이다.

3. 키랄 네마틱 구조를 이용한 센서

액정화학의 흥미로운 응용분야는 키랄 네마틱 구조를 이용한 센서이다. 예를 들면 액정물질의 색변화를 통한 온도감지, 금속이온 감지 및 분자들의 절대배열(absolute configuration) 즉 키랄성을 감지

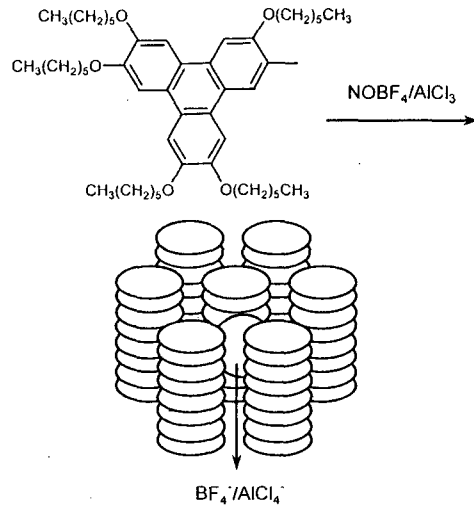


그림 2. 전자주개 혹은 전자받개 도핑과정에 의한 1차원 전도성 물질의 형성.

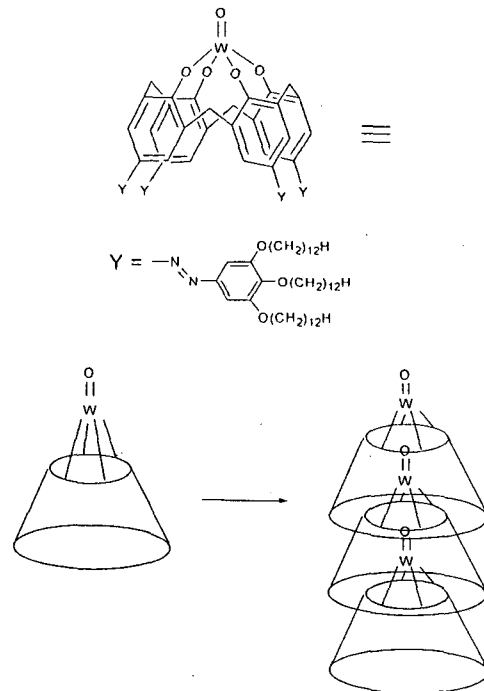


그림 3. 칼리스 아렌 유도체에 의해 형성된 원기둥형 초분자구조.

할 수 있다. 이러한 센서의 역할은 키랄 네마틱 초분자구조를 나타낼 수 있는 콜레스테롤 분자에 그 기초를 두고 있다. 콜레스테롤분자처럼 분자에 키랄성을 함유하고 있을 경우 용융상태에서 분자들 간의 배열이 서로 작은 각도를 선호하는 분자력을 갖고 있

기 때문에 분자의 장축이 시편 전체를 통해 회전하는 형태로 자발적으로 쌓이게 되는 경향을 갖는다.¹⁷⁻¹⁹

분자의 장축이 방향을 변화시켜 형성된 방향자(director)를 쉽게 상상할 수 있는 방법은 나사를 돌려서 끼우는 경우 볼트축이 바로 키랄 네마틱 상에서의 방향자가 된다. 분자의 장축에 완전히 360°를 회전하게 되면 방향자에서 어떤 거리를 갖게 되는데 이것을 키랄 네마틱 초분자구조의 피치라 부른다. 일반적으로 키랄 네마틱 상에서의 피치길이는 가시광선의 파장에 해당하는 값을 갖는다. 따라서 백색광이 입사된다면 피치와 같은 파장의 빛은 반사하게 되고 다른 파장의 빛은 시료를 통해 통과하게 된다. 이러한 이유로 키랄 네마틱 초분자구조를 갖는 물질들은 피치의 거리에 따라 여러 가지 색깔을 나타낼 수 있다. 여기서 피치의 거리는 배열되어 있는 분자들이 약간만 변해도 달라지게 되고 그 결과로 반사되어 나오는 색깔도 달라지게 된다. 우리가 현재 사용하고 있는 액정 온도계는 온도 변화에 따라 피치가 변하게 되고 따라서 반사되어 나오는 색이 변하게 되는 원리를 이용한 것이다. 만일 알칼리 금속이온과 착물을 형성할 수 있는 크라운 에테르를 함유한 키랄 네마틱 액정인 경우 액정상에서 알칼리 금속 양이온과 착물을 이루게 됨으로써 나선형 구조의 피치의 길이가 변하게 되고, 이로 인해서 액정을 통해 반사되어 나오는 색깔이 다르게 된다. 따라서 이러한 원리를 이용하면 특정한 금속의 감지기로서의 응용이 가능하리라 본다. 또한 크라운 에테르는 금속 양이온뿐만 아니라 암모늄 양이온과도 착물이 형성되기 때문에 광학 활성을 갖는 알킬 암모늄 화합물의 절대 배열도 감지할 수 있다. 이 경우 host로서 사용되는 크라운 에테르를 함유한 콜레스테롤 분자 자체가 키랄성을 가지고 있기 때문에 부분 입체이성질체 상호작용(diastereomeric interaction)을 통해 guest의 거울상 이성질체의 절대 배열에 따라 키랄 네마틱 구조의 피치 변화가 다르게 나타나게 되고 이에 따른 색변화의 차이를 쉽게 관찰할 수 있다. 즉 키랄 네마틱 액정물질의 색변화를 통해 거울상 이성질체를 갖는 guest분자들의 절대 배열을 쉽게 감지할 수 있다(그림 4).

4. 이온농도 변화에 의한 초분자구조의 변화

위에서 언급한 것처럼 액정의 초분자구조는 주로

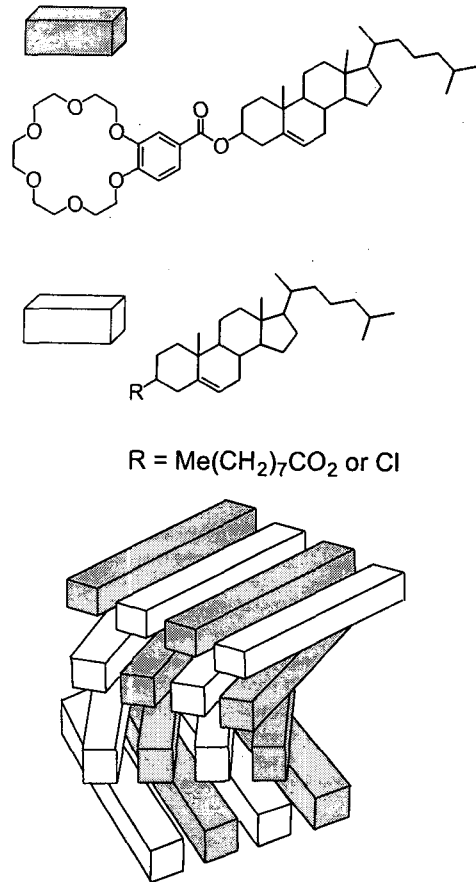


그림 4. 크라운 에테르를 함유한 콜레스테릭 유도체의 키랄 네마틱 구조.

온도변화 혹은 농도변화(용액인 경우)에 의해 다른 형태의 초분자구조 또는 다른 상으로 바뀐다. 그러나 어떤 경우에는 이온의 농도에 의해서도 초분자구조의 변화가 일어난다. 예를 들면 인체 내의 백혈구는 칼슘이온 농도가 낮은 경우 백혈구들은 서로 강한 상호작용을 통해 유기체 네마틱 구조를 형성한다. 그러나 높은 칼슘농도에서는 이러한 백혈구간의 상호작용이 사라지게 되고 각 백혈구들은 독립적으로 행동하게 되며 결국은 무정형 액체를 형성하게 된다. 즉 네마틱 액정과 액체 사이의 전이는 단순히 칼슘이온 농도의 변화에 의해서만 나타나게 되는 것이다.²⁰⁻²³

또 다른 예로는 폴리(에틸렌 글리콜)사슬이 단단한 방향족 막대구조를 갖는 치환체에 연결이 되어 있는 분자의 경우 용융상태에서 친수성기인 폴리(에틸렌 글리콜)과 소수성기인 방향족 치환체 사이의

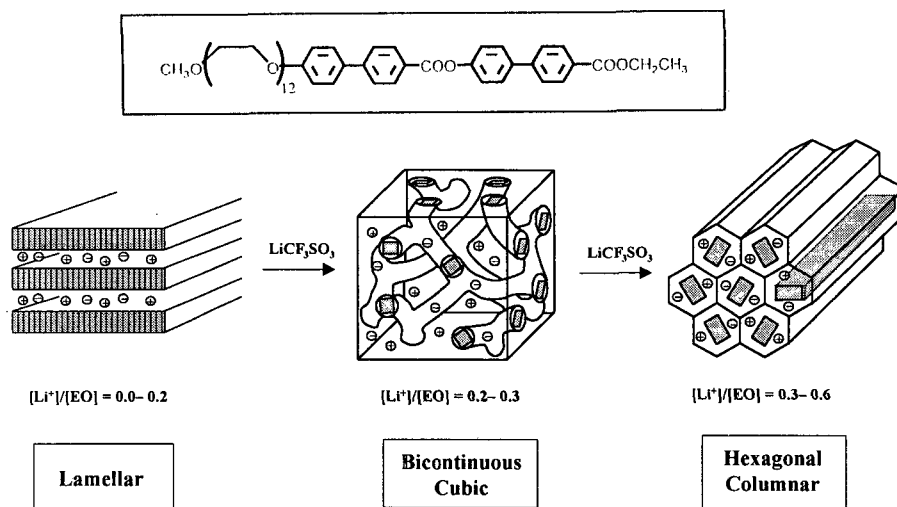


그림 5. 알칼리 금속 양이온 첨가를 통한 초분자구조의 조절.

미세 상분리 현상으로 인해 생체의 인지질 분자처럼 분자들이 자발적으로 쌓여서 단층의 초분자구조를 나타내게 된다. 그러나 이러한 초분자구조에 알칼리 금속 양이온을 첨가해 줄 경우 분자 중의 친수성기인 폴리(에틸렌 글라이콜) 부분은 양이온과의 착물 형성을 통해 묶어주게 되므로 단층 구조가 사라지게 되고 원기둥 형태의 초분자 구조를 형성하게 된다. 즉 단층 초분자구조는 단순히 알칼리 금속 양이온의 첨가를 통해서 원기둥 형태의 초분자구조로 쉽게 변화시킬 수 있게 된다(그림 5).^{24,25}

이러한 사실은 알칼리 금속 양이온과의 분자인지를 통해 1차원 이온 전도성 혹은 2차원 이온 전도성을 나타내는 신소재를 원하는 대로 쉽게 얻을 수 있음을 암시해주고 있으며 원기둥 형태의 경우에는 이온 통로로서의 기능도 나타낼 수 있을 것으로 판단된다.

5. 수소결합을 이용한 다양한 초분자구조의 설계

두 개 혹은 그 이상의 분자들이 수소결합을 통해서 액정상을 나타낼 수 있는 막대구조 혹은 원판형 구조로 조합이 될 경우 다양한 초분자구조를 얻을 수 있다. 예를 들면, 4-알콕시 벤조산 이합체, 히드록시 피리딘 이합체 및 1,2-알칸디올처럼 수소결합을 통해서 2개의 분자 혹은 여러개의 분자들이 조합(association)을 이룰 경우에 이 조합들이 자발적으로 쌓여서 층구조 등 다양한 액정구조를 나타내게

된다. 이와 같이 막대구조의 조합뿐만 아니라 반원판형의 벤조산 유도체가 수소결합을 통해서 이합체를 이룰 경우도 액정상이 나타나게 되는데 이때는 이합체의 모양이 원판형이 되기 때문에 이들이 동전이 쌓이는 것처럼 쌓여서 원기둥형 초분자구조가 나타나게 된다. 만일 비스피리딘(bispyridyl)과 두 개의 산기를 갖는 분자를 사용하면 마치 2개의 단량체가 반응을 하여 고분자 사슬을 형성하는 것처럼, 각 분자들이 수소결합을 통해 선형으로 조합되어서 긴 사슬을 형성하게 되고 이로 인해 여러 가지 액정상을 형성하게 된다.

이러한 경우 염기분자와 산분자의 화학 당량비를 변화시켜서 착물형성을 시도할 경우 마치 고분자 사슬의 길이를 두 가지 다른 단량체의 몰비 변화를 통해 중합함으로써 조절할 수 있는 것처럼 수소결합에 의해 긴 막대구조의 길이를 조절할 수 있게 된다. 많은 경우 막대구조의 길이 변화에 따라 다른 액정상이 형성되므로 단순히 산분자와 염기분자의 몰비 조절을 통해 쉽게 여러 가지 형태의 초분자구조를 얻을 수 있게 된다. 뿐만 아니라, 수소결합 자리의 수와 형태에 따라 고분자의 형태를 다양하게 디자인할 수 있다. 즉, 2자리의 수소결합 자리가 관여되는 1차원의 직선형, 3자리의 수소결합 자리가 관여되는 2차원의 별모양 형태 및 덴드리머 형태, 4자리의 수소결합 자리가 관여되는 3차원 형태 등으로 다양하게 디자인이 가능하다. 이러한 디자인을 통해 분자들의 상호작용을 조절할 수 있게 되고, 이를 통해 초분자구조의 형태도 조절가능해 진다(그림 6).^{26,27}

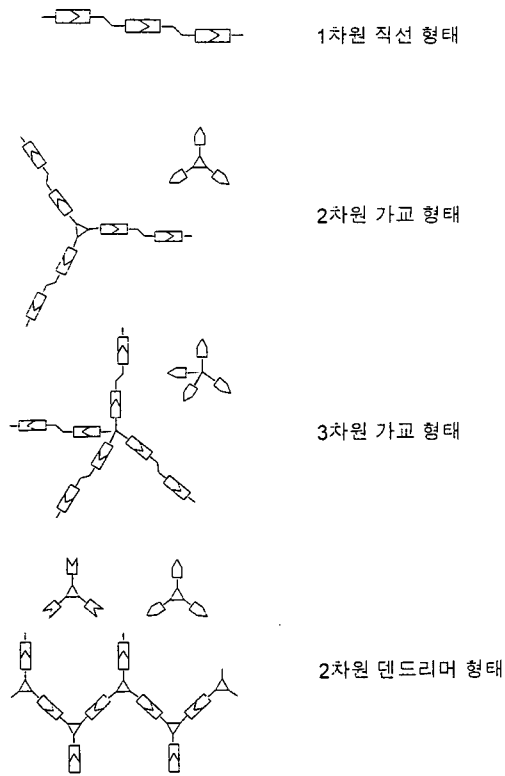


그림 6. 수소결합을 통해 디자인 가능한 고분자들의 형태.

일례로, 각기 중합도가 다른 친수성 poly(propylene oxide) (PPO)코일을 함유하는 이중 산기분자에 비스피리딜을 1:1로 반응시킬 경우 섬유를 뽑을 수 있을 정도로 분자량이 큰 막대형태의 주사슬 고분자가 형성되게 되고, 합성되어진 고분자들은 액정성을 나타내지 않는 단분자들과 달리 메소젠의 비등방성 증가로 액정성질을 띠게 된다.²⁸ 이러한 주사슬 고분자들의 PPO 코일 길이를 변화시킬 경우, 다양한 초분자구조를 조절할 수 있다. 코일길이가 비교적 짧을 경우(PPO의 중합도가 8-10) 온도전이형 액정에서는 좀처럼 관찰되기 힘든 bicontinuous cubic구조가 관찰된다. 이 구조는 원기둥들이 채널 형태의 네트워크를 이룬 구조로 코일 길이에 따라 10-12 나노미터의 격자로 각각 이루어져있다. 반면, 코일 길이가 길어질 경우(PPO의 중합도가 15이상) 원판형태의 분자들에서만 나타나는 육각원기둥구조가 형성되고, 코일의 길이에 따라 원기둥의 지름을 5-8 나노미터까지 조절이 가능하다. 이러한 결과들은 코일의 길이변화를 통하여, 막대구조를 갖는 주사슬 고분자에서도 기존 층상의 초분자 구조외에 다양한 형태의 초분자 구조를 얻을 수 있을 뿐만 아

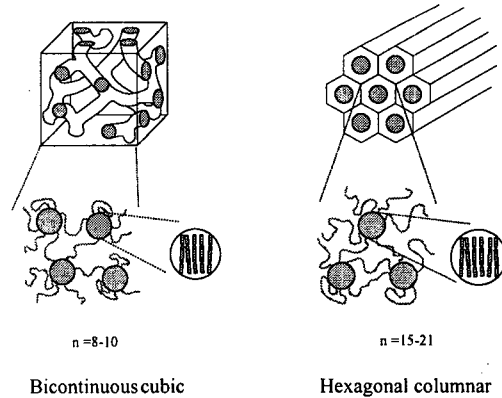
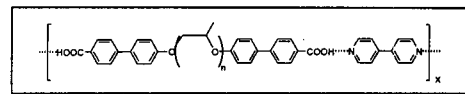


그림 7. 수소결합 주사슬 고분자의 코일길이 변화에 따른 초분자구조의 조절.

니라, 각 구조의 크기를 나노미터 수준에서 조절이 가능하다는 것을 말해주는 것으로서, 재료과학 측면에서 볼 때 이러한 구조들을 이용할 경우 새로운 물리적 성질을 기대해 볼 수 있다(그림 7).

수소결합을 이용한 모델은 자연계에 존재하는 생물체의 초분자구조를 이해하는 데에도 도움이 된다. 일례로, 수소결합을 이용하여 tobacco mosaic 바이러스의 구조와 유사한 나선형태의 원기둥 구조도 형성이 될 수 있다. 삼중 수소결합이 가능한 두 개의 수소결합 짝(P와 U)을 각각 타르타릭 산(tartaric acid)의 양쪽 말단에 연결하여 서로 다른 2개의 단분자(TP₂와 TU₂)를 합성하여, 같은 몰비로 반응시킬 경우 고분자가 형성하게 된다.^{29,30} 고분자들은 타르타릭 산의 키랄 특성에 따라 (LP₂+LU₂)_n, (DP₂+DU₂)_n, (MP₂+MU₂)_n로 각각 구분되어질 수 있고, 이렇게 합성된 고분자들은 각각의 단분자들이 단순히 고체상을 띠는 것과는 달리 매우 넓은 온도 구간에서(25도에서 220-250도까지) 온도전이형 액정성질을 나타낸다(그림 8).

액정상에서의 구조는 37-38 Å 크기의 지름을 갖는 육각 원기둥 구조를 이루고 있고, 타르타릭 산의 키랄 특성에 따라 각기 다른 방향의 나선구조가 형성된다. L-타르타릭 산으로 구성이 된 (LP₂+LU₂)_n의 경우, X-ray와 전자현미경을 통해 살펴본 결과, 3개의 고분자 가닥들이 오른쪽 방향으로 돌면서 내부 원기둥의 지름이 14.7 Å, 원기둥안에서 고분자 가닥간의 거리가 3.45 Å인 원기둥형태를 이루고 있

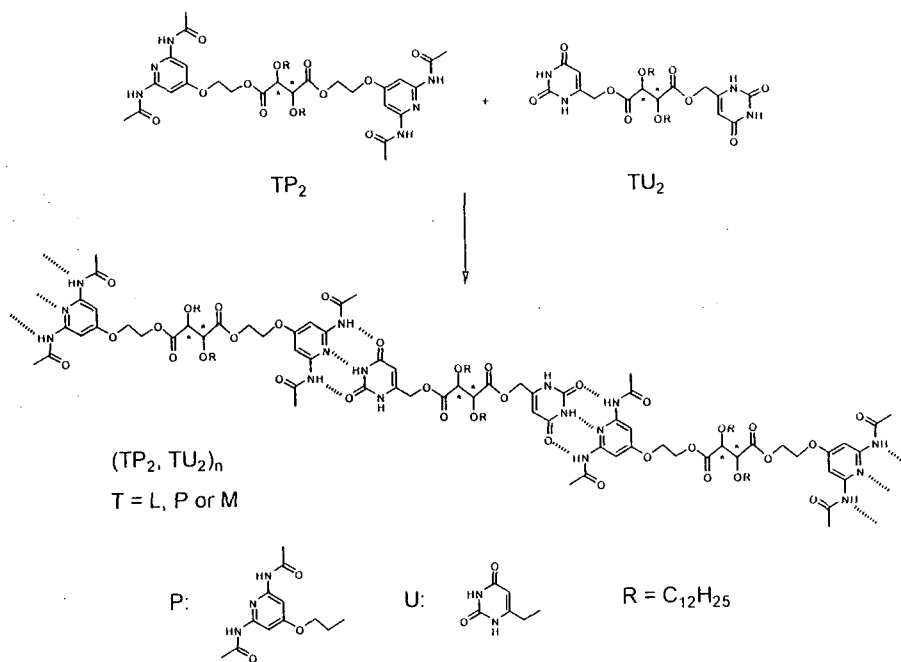


그림 8. 키랄성질을 갖는 TP₂와 TU₂간의 삼중수소결합을 통해 형성되는 고분자의 형태 (T : L-, D- 또는 meso (M) -tar-taric acid).

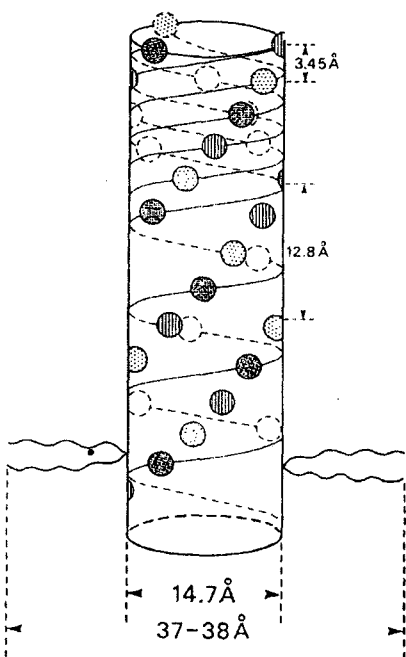


그림 9. (LP₂, LU₂)_n 수소결합 고분자들이 자기조립을 통해 형성되는 삼중나선구조를 갖는 원기둥 초분자구조.

음을 알 수 있다(그림 9).

반면, 키랄 특성이 반대인 (DP₂+DU₂)_n 고분자

의 경우, 고분자 가닥들이 왼쪽방향으로 돌면서 원기둥을 이루고 있고, 키랄성이 없는 (MP₂+MU₂)_n 고분자는 나선성질이 나타나지 않고 있음을 알 수 있다. 즉, 수소결합을 통해 형성되어진 고분자들은 단분자와 달리 액정성질을 나타낼 수 있을뿐더러, 나선형태의 원기둥구조를 조절할 수 있다는 점에서 생체 고분자들이 나타내는 다양한 구조를 이해하는데 도움이 될 것으로 기대된다.

생물학적 접근의 또 다른 예로, 수소결합을 이용하여 이온들을 이동시킬 수 있는 채널의 형성을 들 수 있다. 여러 개의 아미노산 단량체가 펩티드결합을 통해 연결되어서 고리분자를 이룰 때 각각의 고리분자들은 수소결합에 의해 고리 아래 위로 자발적으로 쌓여서 튜브형태의 초분자구조를 형성한다.³¹ 고리 상태에서 각 아미드기는 고리평면을 중심으로 교대로 아래쪽과 위쪽으로 향하게 됨으로써 이웃해 있는 고리분자와 고리평면의 수직인 방향으로 수소결합을 형성하게 되어 각 고리분자들이 고리평면의 수직으로 자발적으로 쌓이게 되고 결국 튜브형태의 초분자구조가 형성되게 된다. 튜브형태의 초분자구조는 세포막을 통해 나트륨이나 칼륨이온 등을 통과하게 해주는 역할을 위한 이온통로의 기능을 수행할 수 있는 자기조립(self assembly)이다. 또한 이러한

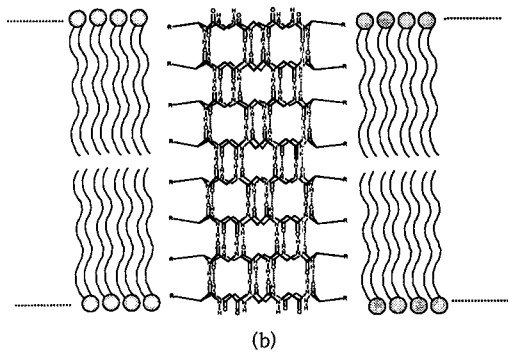
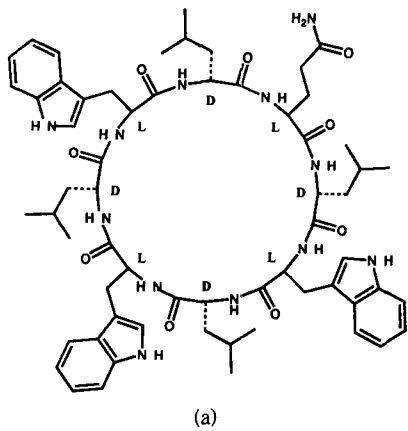


그림 10. (a) 평평한 링 형태의 구조를 갖는 펩티드 기본단위의 화학구조 (D 또는 L : 아미노산의 키랄성질). (b) 이중 지질막 안에서 펩티드 기본단위들이 자기조립을 통해 형성되어지는 튜브구조.

형태의 이온통로의 합성을 통해 생체 내의 약물 전달체계 및 금속이온들의 흐름에 대한 정확한 메카니즘을 이해하는 데 많은 기여를 할 수 있을 것이다 (그림 10).

6. 결 론

앞에서 언급한 것처럼 분자자기조립을 통한 초분자 구조는 고기능성 신소재, 분자 전자 재료, 센서 재료, 생체 활성 재료로서의 응용가능성을 상당히 내포하고 있으며, 멀지 않은 장래에 액정의 초분자구조를 이용한 복합적인 첨단 신소재의 출현도 기대된다.

그러나 자기조립과정을 통한 초분자구조의 형성에 대한 정확한 이해는 아직도 초보적인 수준에 머물러 있는 실정이다. 또한 간단히 소개한 예를 통해서만 보더라도 분자조립 과정을 통한 초분자화학은 합성

화학, 물리학, 생화학, 재료학, 고분자화학 및 생물학 등 광범위한 범위에 걸쳐 있는 분야이다. 따라서 액정에 관련된 여러 분야가 상호연관관계를 통해 해결해야 될 문제점을 공유함으로써 액정의 여러 가지 신비로움을 하나씩 벗길 수 있으리라 믿는다.

참 고 문 헌

1. J. M. Lehn, "Supramolecular Chemistry", VCH, Weinheim, 1995.
2. J. C. Chambran, C. Buchecker, and J.-P. Sauvage, "Comprehensive Supramolecular Chemistry", J. M. Lehn Ed., Elsevier, Oxford, 1997.
3. F. Voegtli, "Supramolecular Chemistry", Wiley, New York, 1991.
4. H. Stegemeyer, "Liquid Crystals", Springer, New York, 1994.
5. P. J. Collings and M. Hird, "Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics", Taylor & Francis, London, 1997.
6. G. H. Brown and P. P. Crooker, *Chem. Eng. News*, **61**, 24 (1983).
7. H. Holfmann and G. Ebert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 902 (1998).
8. C. Destrade, N. H. Tihn, H. Gasparoux, J. Malthete, and A. M. Levelut, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **71**, 111 (1981).
9. I. Tabushi, K. Yamamura, and Y. Okada, *J. Org. Chem.*, **52**, 2502 (1987).
10. H. Ringsdorf, B. Schlarb, and J. Venzmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 113 (1998).
11. J. Malthete, A. M. Levelut, and J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1434 (1992).
12. C. Piechocki, J. Simon, A. Skoulios, O. Guillion, and P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5245 (1982).
13. P. G. Schouten, J. M. Warman, M. P. de Haas, and M. A. Fox, *Nature*, **353**, 736 (1991).
14. Z. Belarbi, M. Maitrot, K. Ohta, J. Simon, J. J. Andre, and P. Petit, *Chem. Phys. Lett.*, **143**, 400 (1998).
15. D. Adams, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Haussling, K. Siemensmeyer, K. H. Eitzbach, H. Ringsdorf, and D. Haarer, *Nature*, **371**, 141 (1994).
16. T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1159 (1993).
17. T. Nishi, A. Ikeda, T. Matsuda, and S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 339 (1991).
18. S. Shinkai, T. Nishi, A. Ikeda, T. Matsuda, K. Shimamoto, and O. Manabe, *ibid.*, 303 (1990).
19. S. Shinkai, K. Torigoe, O. Manabe, and T. Kajiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4458 (1987).
20. T. E. Strzelecka, M. W. Davidson, and R. L. Rill, *Nature*, **331**, 457 (1998).
21. S. Hoffmann and W. Wifkowski, *Am. Chem. Soc.*

- Symp. Ser.*, **74**, 178 (1978).
22. S. Altman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 707 (1990).
23. G. Fischer, *ibid.*, **33**, 1479 (1994).
24. M. Lee, N.-K. Oh, H. K. Lee, and W.-C. Zin, *Macromolecules*, **29**, 5567 (1996).
25. M. Lee and B.-K. Cho, *Chem. Mater.*, **10**, 1894 (1998).
26. M. Antonietti and S. Heinz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **40**, 308 (1992).
27. C. T. Imrie, *TRIP*, **3**, 22 (1995).
28. M. Lee, B.-K. Cho, Y.-S. Kang, and W.-C. Zin, *Macromolecules*, **32**, 8531 (1999).
29. C. Fouquey, J.-M. Lehn, and A.-M. Levelut, *Adv Mater.*, **2**, 254 (1990).
30. T. Gulik-Krzywicki, C. Fouquey, and J.-M. Lehn *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **90**, 163 (1993).
31. M. R. Ghadiri, *Nature*, **369**, 301 (1994).