

Diseño macromolecular por transferencia de cadena

Johan P. A. Heuts^{a, b}, Alexandra Muñoz-Bonilla^{a, c}

Resumen: En este artículo se describen las técnicas de polimerización radicalaria controlada basadas en transferencia de cadena: transferencia catalítica de cadena (CCT) y transferencia por adición-fragmentación reversible (RAFT). La polimerización de CCT es extremadamente eficaz en la síntesis de polímeros de bajo peso molecular. Además los macromonómeros obtenidos pueden ser utilizados como agentes de transferencia para sintetizar polímeros telequélidos o polímeros tipo peine. La polimerización RAFT es probablemente la más versátil de las técnicas de polimerización radicalaria controlada, ya que permite sintetizar arquitecturas complejas, tales como copolímeros de bloque o en estrella, con polidispersidades bajas y en condiciones de reacción no muy rigurosas.

Palabras clave: Polimerización radicalaria controlada, transferencia catalítica de cadena, transferencia por adición-fragmentación reversible, síntesis de polímeros, estructuras controladas.

Abstract: In this overview article, a brief description and discussion is given about the controlled radical techniques which are based on chain transfer, i.e., Catalytic Chain Transfer (CCT) and Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer (RAFT). The CCT is an incredibly efficient method for making functional low-molecular weight polymers. In fact, the products are macromonomers, which can be used as chain transfer agents to make telechelic polymers or comb polymers. RAFT polymerization is probably the most versatile of all controlled radical polymerization techniques, with the ability to make complex architectures, such as block copolymers and stars in a controlled manner under less rigorous conditions.

Keywords: Controlled radical polymerization, Catalytic Chain Transfer, Reversible Addition-Fragmentation, polymer synthesis, controlled structures.

Introducción

El actual interés en procesos respetuosos con el medioambiente y en aplicaciones de alta tecnología requiere la utilización de procesos cada vez más limpios y eficientes y de materiales cada vez más exigentes. Para muchas aplicaciones, los polímeros son los materiales preferidos porque, en general, su utilización permite la combinación de diferentes propiedades necesarias dentro de un único material, por ejemplo, transparencia, dureza, facilidad de procesado y la presencia de grupos funcionales. Sin embargo, los progresos en nuevas tecnologías, incluyendo la nanotecnología y la tecnología biomédica, requieren materiales poliméricos con estructuras cada vez más complejas y solamente en la última década se han desarrollado técnicas para conseguir estas estructuras con relativamente buen control.

La polimerización radicalaria es probablemente la técnica más versátil para la producción de materiales poliméricos sintéticos. Debido a su inherente tolerancia a un amplio rango de grupos funcionales se puede utilizar esta técnica para la (co)polimerización de una gran variedad de monómeros. Además, estas polimerizaciones se pueden llevar a cabo en

diferentes disolventes, incluyendo agua.^[1] En una polimerización radicalaria convencional, las distribuciones de peso molecular son relativamente anchas (en general con índices de polidispersidad, PDI >2) y, en ausencia de aditivos, de relativamente alto peso molecular (> 10⁵ g/mol). Por eso, la búsqueda de control en polimerización radicalaria se ha centrado en controlar el peso molecular, su distribución y la arquitectura molecular.^[1] El desarrollo de transferencia de cadena (CCT, a principios de los 1980s),^[2] polimerización mediada por nitroxidos (NMP, a finales de los 1980s),^[3] polimerización radical por transferencia de átomo (ATRP, a principios de los 1990s),^[4] y más recientemente transferencia por adición-fragmentación reversible (RAFT, a finales de los 1990s)^[5] ha permitido alcanzar en gran parte estos objetivos. Actualmente, seleccionando (una combinación de) técnicas apropiadas, tenemos la capacidad de sintetizar polímeros con distribuciones muy estrechas (PDI = 1,1 – 1,2), tamaños controlados y arquitecturas complejas, como las que aparecen en la Figura 1, sin la necesidad de utilizar polimerizaciones iónicas ni metodologías complejas en síntesis orgánica.



J. P. A. Heuts A. Muñoz-Bonilla

^aLaboratory of Polymer Chemistry, Eindhoven University of Technology, P. O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, Holanda.

^bDepartamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Universidad de Murcia, 30071, Murcia, España.

^cInstituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), C/ Juan de la Cierva 3, 28006, Madrid, España.

C-e: j.p.a.heuts@tue.nl

Recibido: 09/12/2009. Aceptado: 27/01/2010.

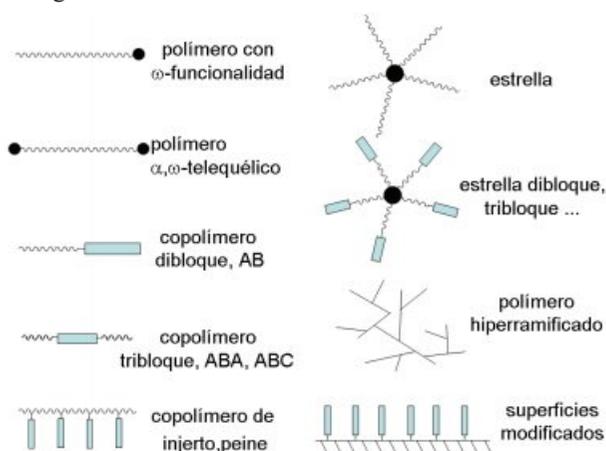
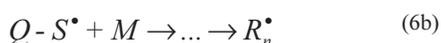
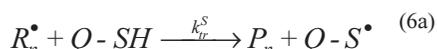
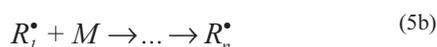
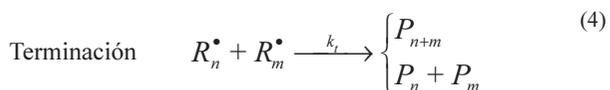
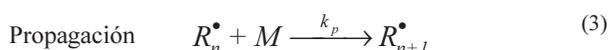
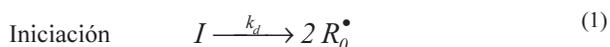


Figura 1. Ejemplos de arquitecturas poliméricas complicadas controladas, que se pueden sintetizar por técnicas de polimerización radicalaria controlada y viva.

A continuación se discuten dos de estas técnicas de polimerización radicalaria controlada, ambas basadas en control de transferencia de cadena. Primero se describe la CCT, que es una técnica muy eficiente para la síntesis de macromoléculas funcionales; mediante estos macromoléculas se pueden obtener la mayoría de las estructuras representadas en la Figura 1 (aunque todavía con PDI ≈ 2 ó > 2). Por último, se describe el proceso de RAFT, que es una técnica de polimerización radicalaria viva por la cual se pueden sintetizar todas las estructuras de la Figura 1, y con bajo PDI (≈ 1,1 – 1,2).

Polimerización Radical y Transferencia de Cadena

Para facilitar la siguiente discusión, será útil introducir un esquema cinético básico de polimerización radical convencional, iniciado por un iniciador térmico (Ecs. 1–6). Las reacciones que se muestran en las ecuaciones 1 a 5 están presentes en todas las polimerizaciones radicales.^{[1],[6]}



La transferencia de cadena al monómero (Ec. 5) en general no tiene gran importancia (en masa o en disolución), pero esta reacción limita intrínsecamente el peso molecular promedio en número (M_n) que se puede obtener. En principio, un control limitado del peso molecular se puede obtener cambiando la cantidad de iniciador que se utilice ($[I] \uparrow \Rightarrow$ peso molecular \downarrow), pero eso significa que se debe utilizar grandes cantidades de iniciador para producir materiales de bajo peso molecular (por ejemplo, ~ 10 % en peso de AIBN para obtener poli(metacrilato de metilo) con $M_n \approx 3.000$, es decir, un tamaño típico en formulaciones de revestimientos con contenido alto de sólidos).

El peso molecular promedio se puede controlar de una manera más eficaz utilizando agentes de transferencia, que terminen una cadena en crecimiento e inicien un monómero comenzando de nuevo la etapa de propagación. En general, se usan como agentes de transferencia compuestos orgánicos halogenados o compuestos orgánicos de azufre, como tioles y disulfuros; estos compuestos en general son tóxicos y dañan al medio ambiente. En la Ec. 6a, se muestra la reacción de transferencia de cadena con un tiol.

En la mayoría de circunstancias prácticas en las cuales hay un agente de transferencia, el grado de polimerización (instantáneo) promedio en número, DP_n , se puede describir mediante la ecuación de Mayo simplificada (Ec. 7), en la cual $DP_{n,0}$ es el grado de polimerización (instantáneo) promedio en número, en ausencia de agentes de transferencia (S), y C_S es la constante de transferencia, que se define como k_{tr}^S/k_p .^{[1],[6],[7]}

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{1}{DP_{n,0}} + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (7)$$

De la ecuación 7 se puede ver fácilmente que el DP_n está controlado por la combinación de C_S y $[S]$, i.e., el tipo y la concentración de un agente de transferencia dado. Para los metacrilatos comunes y estireno, la C_S de tioles de alquilo es 1 y 20 a 60° C, respectivamente, lo cual significa que para sintetizar un polímero con $DP_n \approx 30$, se requiere una cantidad de 5 mol% de tiol en la polimerización de metacrilato de metilo y de 0,2 mol% en la polimerización de estireno. Debido a que el tiol se consume durante la polimerización, es posible que sea necesaria una adición continua para mantener una distribución del peso molecular constante (para $C_S > 1$). Por eso, es obvio que se necesiten relativamente grandes cantidades de agentes de transferencia, sin embargo debido a su toxicidad se permite solamente niveles muy bajos de residuos. En el siguiente apartado se presenta una alternativa muy atractiva, la de transferencia catalítica de cadena (CCT), que elimina todos estos problemas y además permite la síntesis de macromoléculas funcionales de manera sencilla.

Transferencia Catalítica de Cadena (CCT)

La transferencia catalítica de cadena ha surgido en las últimas dos décadas.^[2] Smirnov y colaboradores descubrieron que ciertos complejos organometálicos, y particularmente complejos de Co(II) de bajo espín (ver Figura 2 para ejemplos), catalizan la transferencia de cadena al monómero y así provocan el control del peso molecular.^{[2a-d],[8]} El proceso de la CCT es muy eficiente, con constantes de transferencia de hasta 10^5 para los catalizadores más eficientes hasta la fecha, i.e., las cobaloximas. Actualmente las cobaloximas utilizadas comúnmente son las que contienen puentes de BF_2 , que provocan una estabilidad hidrolítica más alta y protección contra la oxidación.

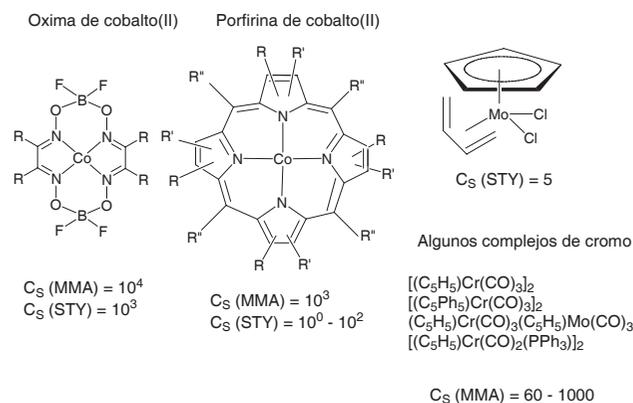


Figura 2. Ejemplos de agentes de transferencia catalítica de cadena y valores típicos de sus constantes de transferencia.

Sin mencionar los detalles del mecanismo de la reacción, los complejos de Co(II) facilitan la transferencia de un átomo de hidrógeno desde el radical polimérico en crecimiento al monómero, muy probablemente por la formación de un complejo intermedio de Co(III)H.^{[2h-k],[9]} Las reacciones que tienen lugar se muestran en la Figura 3.

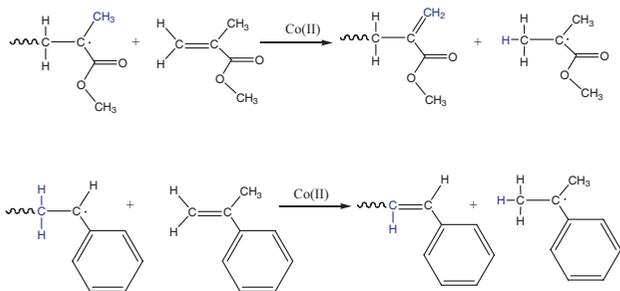


Figura 3. Ejemplos de las reacciones de transferencia de hidrógeno catalizadas por complejos de cobalto(II). Arriba: reacción de un radical de poli(metacrilato de metilo) con su monómero. Abajo: reacción de un radical de poliestireno con su monómero.

Se observa que si hay un grupo α -metilo en el radical, el hidrógeno se sustrae de este grupo; si no hay un grupo α -metilo, el hidrógeno se obtiene del carbono- α en la cadena principal. Además se puede observar que todas las cadenas terminadas por este proceso tienen un grupo vinilo como funcionalidad- ω , es decir, los polímeros así sintetizados son macromonómeros.

Una gran ventaja de esta técnica comparada con el uso de tioles es que el proceso es catalítico, lo que significa que no se consume el agente de transferencia (el catalizador) durante el proceso y eso en combinación con valores muy altos de C_S resulta en que se necesitan solamente cantidades del catalizador en niveles de ppm para reducciones grandes del peso molecular. Otra ventaja es que se pueden utilizar los macromonómeros para la síntesis de estructuras complejas. Utilizando ciertas olefinas 1,2-difuncionales, que no pueden polimerizar por sí mismas, dentro de una polimerización con CCT de un metacrilato es posible sintetizar polímeros α,ω -telequéricos como los descritos por Gridnev e Ittel.^[10] Previamente hemos descrito la síntesis de polímeros con funcionalidad aldehído en el carbono- ω por polimerización con CCT de monómeros con un grupo α -hidroximetilo^[11] y también la introducción de ciertas funcionalidades- ω por copolimerizaciones de CCT bien diseñadas.^[11b] Para una información más detallada se refiere al lector interesado a la bibliografía original.^[12]

Por último se debe mencionar que se ha utilizado la CCT con éxito en polimerización en masa, en disolución y en sistemas heterogéneos (suspensión, emulsión y mini-emulsión).^[13]

Macromonómeros y Transferencia de Cadena por Adición-Fragmentación

Una característica importante de los macromonómeros metacrílicos producidos por CCT es el hecho de que reaccionan por un mecanismo de transferencia de cadena por adición-fragmentación en la copolimerización con otros metacrílicos (Figura 4). Cuando un radical en propagación se adiciona al doble enlace del macromonómero se forma un

radical intermedio que no es capaz de propagar más y sufre una rotura en el enlace β . Efectivamente, una reacción de transferencia de cadena ha ocurrido y así se puede utilizar esa reacción para controlar el peso molecular.^[14]

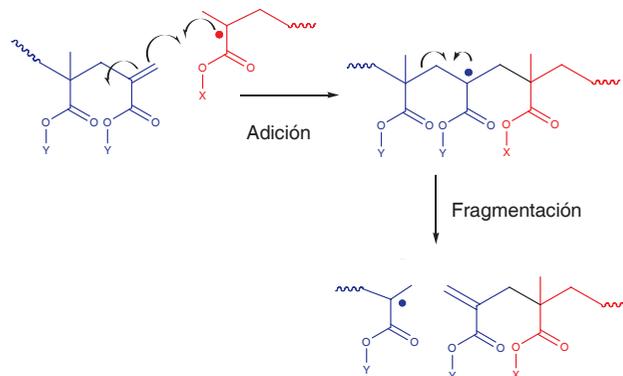


Figura 4. Transferencia de cadena por un mecanismo adición-fragmentación en una polimerización de metacrílicos en presencia de un macromonómero de metacrilato producido por CCT.

Se observa en la Figura 4 que el mismo producto polimérico es un agente de transferencia y mediante la selección de condiciones apropiadas se puede establecer un equilibrio dinámico entre radicales en crecimiento y cadenas aletargadas. En este equilibrio la funcionalidad activa está transferida entre las cadenas y todas ellas presentan una probabilidad igual de crecimiento. Se ha utilizado este principio para la síntesis de polímeros con PDIs relativamente bajos utilizando macromonómeros de metacrílicos o ditioésteres como agentes de transferencia. Los últimos son mucho más eficaces y ejercen un grado de control muy alto sobre la polimerización (i.e., el proceso de RAFT, ver el apartado siguiente).^[15]

Se puede explotar fácilmente este comportamiento de adición-fragmentación para la preparación de polímeros telequéricos y copolímeros dibloques de metacrílicos (Figura 5).^[16] Para la preparación de polímeros telequéricos se necesita polimerizar un metacrilato en presencia de un dímero metacrílico producido por CCT; para la preparación de copolímeros dibloque se necesita hacerlo en presencia de un macromonómero más largo. Aquí se debe mencionar que, en general, los macromonómeros iniciales y los productos finales no tienen bajos PDIs y que para obtenerlos, se debe utilizar una técnica de polimerización radical viva, como RAFT.

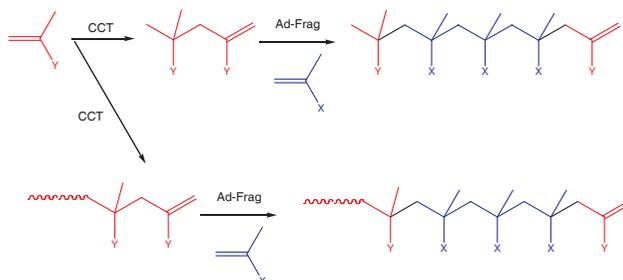


Figura 5. Preparación de polímeros telequéricos y copolímeros dibloques utilizando dímeros (arriba) y macromonómeros (abajo) producidos por CCT.

Además es posible la síntesis de polímeros tipo peine utilizando macromonómeros producidos por CCT, pero en este caso el macromonómero debe tener ciertas características

específicas. Hasta hace poco, se pensaba que los macromonómeros copolimerizaban fácilmente con monómeros como acrilatos, acetato de vinilo y estireno produciendo polímeros tipo peine. Sin embargo, investigaciones realizadas por el grupo del Prof. Yamada (Osaka City University)^[17] han mostrado que los macromonómeros completamente metacrílicos en primer lugar sufren una reacción de adición-fragmentación, seguida de reacciones de copolimerización con monómeros acrílicos o estirénicos. Así solamente un macromonómero con un acrilato o estireno como penúltima unidad monomérica podrá copolimerizar bien con monómeros acrílicos o estirénicos produciendo un polímero tipo peine. Se pueden sintetizar esos macromonómeros utilizando la adición-fragmentación de un dímero metacrílico o a través de una copolimerización con condiciones elegidas cuidadosamente.^{[11b],[18]} Se muestra el proceso global de la síntesis de polímeros tipo peine en la Figura 6.

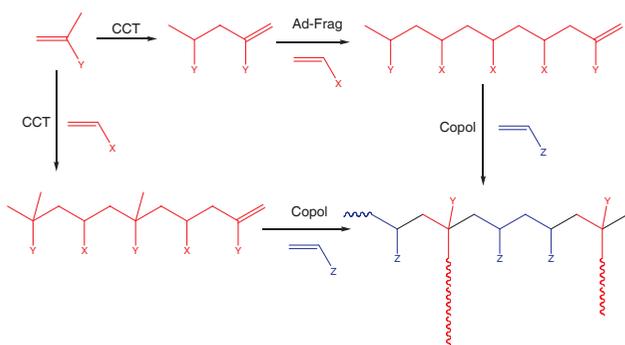


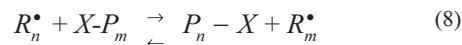
Figura 6. Síntesis de copolímeros de injertos por dos rutas diferentes utilizando CCT. La ruta de arriba utiliza dímeros y el mecanismo de adición-fragmentación para obtener el macromonómero, la ruta de abajo utiliza una copolimerización CCT.

En resumen, la CCT es una técnica muy versátil para la síntesis eficiente de polímeros funcionales de bajo peso molecular y de estructuras más complejas basadas en macromonómeros producidos por CCT. Como posible desventaja de la CCT se debe mencionar que el control sobre la polidispersidad es limitado: los macromonómeros tienen $PDI \geq 2$ y no un $PDI \rightarrow 1$ como se desearía idealmente. Sin embargo, eso no es un problema en muchas aplicaciones industriales. A menudo se prefiere un PDI alto, porque así se combinan alta dureza (impartida por las cadenas largas) y mejor fluido (impartido por las cadenas pequeñas) en un solo material. Esto es especialmente importante en aplicaciones de pinturas y recubrimientos, y en este sector industrial se utiliza la CCT a escala comercial (por ejemplo, DuPont, ICI, Rohm and Haas). Se puede mencionar que actualmente la CCT, entre todas las técnicas de polimerización radical controlada, es la única que se está explotando en una gran escala comercial y probablemente su utilización industrial aumentará rápidamente ahora que las primeras patentes caducan.

Transferencia de Cadena por Adición-Fragmentación Reversible (RAFT)

Como se ha mencionado anteriormente, el uso de agentes de transferencia apropiados para la adición-fragmentación y condiciones de reacción adecuadas puede llevar a polímeros con $PDI \approx 1$. Se eligen los agentes de transferencia de tal

modo que la única diferencia entre una cadena en crecimiento y una cadena aletargada es el grupo que se transfiere. Así, se establece el equilibrio dinámico dado en la Ecuación 8.



El grupo X se transfiere desde una cadena aletargada hasta una cadena en crecimiento que así se convierte en una cadena aletargada (y un agente de transferencia). Si este proceso de intercambio es rápido todas las cadenas tienen la misma probabilidad de crecer (C_S debe ser suficientemente alto). Cuando la concentración inicial del agente de transferencia reversible (el agente de RAFT) es más grande que la concentración del iniciador convencional, la polimerización resultante tiene las características de una polimerización viva, con un crecimiento (aproximadamente) lineal de DP_n con la conversión, x , (Ecuación 9), bajos índices de polidispersidad ($PDI < 1,1 - 1,2$) y la posibilidad de sintetizar bloques.

$$DP_n = \frac{[M]_0}{[RAFT]_0} x \quad (9)$$

Este proceso ha sido descubierto y nombrado RAFT por el grupo de CSIRO (*Commonwealth Scientific and Research Organization*) en Australia (el mismo proceso mediado por xantatos ha sido nombrado MADIX por Rhodia).^[5d] Ejemplos de agentes de transferencia de cadena por adición-fragmentación se muestra en la Figura 7.^{[15],[19]}

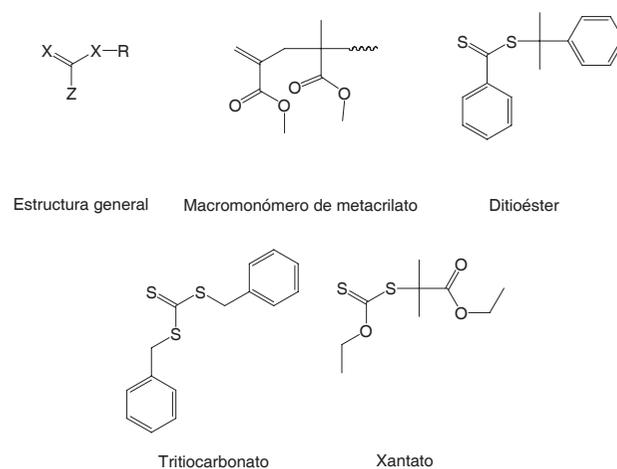


Figura 7. Típicos agentes RAFT utilizados.

En la Figura 8 se muestra el mecanismo del proceso RAFT y se puede observar que contiene todas las reacciones de una polimerización radicalaria convencional, pero que ahora también incluye las reacciones correspondientes del proceso de RAFT: la adición del radical al agente RAFT original, reiniciación por el grupo R y el equilibrio dinámico del agente RAFT polimérico.^{[5a-e],[15],[20]}

Observando las reacciones mostradas en la Figura 8 no es difícil imaginar que la eficacia del proceso depende del tipo de monómero y del agente RAFT utilizado (los sustituyentes X, Z y R en la Figura 7). Por ejemplo, los ditiésteres y tritocarbonatos (con grupos Z y R diferentes para distintos tipos de monómeros) son muy eficientes en las polimerizaciones de

estirenos, metacrilatos y acrilatos, mientras que los xantatos son mucho más eficientes en la polimerización de acetato de vinilo (VAc) y monómeros de esta familia.^[21] La posible polimerización controlada del VAc es una ventaja muy clara de RAFT sobre otras técnicas de polimerización radical controlada, como ATRP o NMP, por las cuales aun no es posible polimerizar VAc.

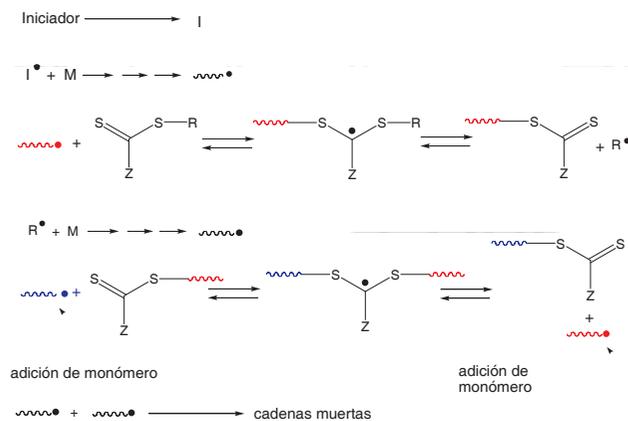


Figura 8. Mecanismo básico de polimerización RAFT.

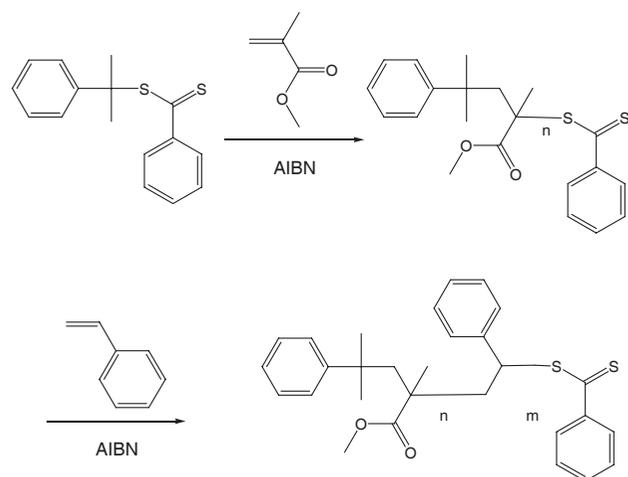


Figura 9. Síntesis de un copolímero de dibloqueo de metacrilato de metilo y estireno.

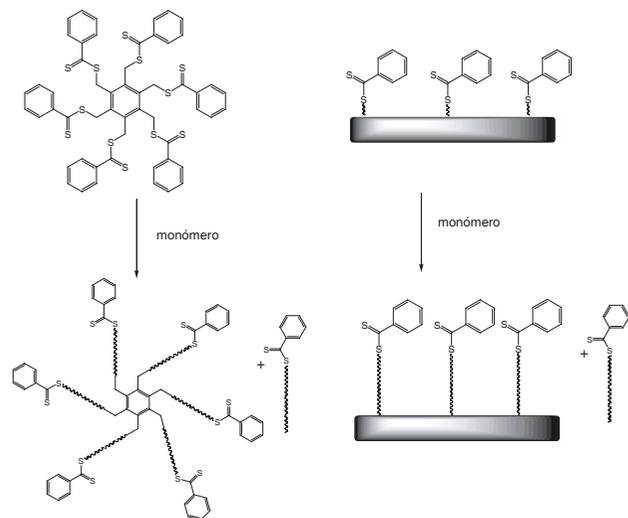


Figura 10. Representación esquemática de la síntesis de estrellas y superficies modificadas por polimerización RAFT.

Aunque existe un acuerdo general entre los investigadores sobre la validez del esquema básico mostrado en la Figura 8, existe un desacuerdo sobre los detalles. Casi todos los estudios han encontrado efectos de inhibición y retardación (¡pero todavía con un control excelente del peso molecular!) que dependen de los grupos R y Z, pero se atribuyen a causas diferentes. Se han presentado datos muy convincentes basados en investigaciones experimentales y en cálculos de química cuántica que señalan en la dirección de un intermedio muy estable que funciona como un almacén reversible de radicales. Otros investigadores creen que los efectos están causados por reacciones de terminación entre el intermedio radical del equilibrio de RAFT y otros radicales. Aunque esta polémica es muy interesante, está fuera del objetivo de este artículo y se refiere al lector interesado a la bibliografía original.^[22]

A pesar de la polémica existente sobre el mecanismo, RAFT es una de las técnicas más poderosas de la polimerización radicalaria viva, ya que se puede utilizar para polimerizar prácticamente todos los monómeros comunes y se ha empleado con éxito en sistemas homogéneos (incluyendo en agua)^[23] y heterogéneos.^[24] Se puede utilizar RAFT para sintetizar de manera sencilla copolímeros de bloque, pero es importante hacerlo en el orden en el que se polimerice primero el monómero que resulte el mejor grupo saliente (ver Figura 9).

Además se ha utilizado RAFT para la síntesis de estructuras más complejas, como estrellas desde moléculas con múltiples funcionalidades de agentes de RAFT^[25] y como ramas desde superficies^[26] (Figura 10).

Conclusiones

La polimerización radicalaria controlada ha abierto muchas vías para la síntesis de materiales poliméricos con estructuras complejas y controladas. En este campo de investigación, las técnicas basadas en reacciones de transferencia de cadena, i.e., CCT y RAFT, juegan un papel muy importante. Como se ha descrito en el artículo, la CCT que usa complejos de Co(II) es muy eficiente para la síntesis de macromonómeros funcionales y ya se utiliza a escala industrial en la producción de pinturas, especialmente en la industria de automóviles. La técnica de RAFT, que está basada en el hecho que los ditiocarbonatos y los xantatos participan en una reacción de adición seguida por una reacción de fragmentación- β es muy útil para la síntesis de polímeros con bajo índice de polidispersidad y de estructuras complejas, como dibloques, peines y estrellas. Hasta la fecha es la única técnica de polimerización radicalaria controlada por la cual se puede polimerizar acetato de vinilo en una manera controlada. Considerando que la polimerización RAFT es la más parecida a una polimerización radicalaria convencional y su capacidad para polimerizar el acetato de vinilo, RAFT es probablemente la técnica más versátil para la implementación directa en procesos industriales que ya existen. Cómo y cuándo ocurrirá esto depende de la rapidez por la cual los productos de alta tecnología, ahora en desarrollo, sean comercializados, pero a juicio de la cantidad de publicaciones sobre productos basados en polímeros obtenidos por polimerización radicalaria controlada, esto será en un futuro no muy lejano.

Agradecimientos

Los autores agradecen a las Dras. Lina Prada (Sabic IP) y Marta Fernández-García (ICTP-CSIC) por sus comentarios, y al Profesor Tom Davis (UNSW, Australia) por nuestras colaboraciones en CCT y RAFT durante los últimos años. Gran parte de este artículo ha sido realizado mientras J. P. A. Heuts se encontraba en la Universidad de Murcia. J. P. A. Heuts agradece al Ministerio de Educación y Ciencia por la financiación (MAT2004-01893) y su contrato en el programa Ramón y Cajal, y al Profesor Pedro Antonio García Ruiz (Universidad de Murcia) por darle la oportunidad de trabajar en su grupo. A. Muñoz-Bonilla agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación y al CSIC por su contrato postdoctoral.

Bibliografía

- [1] K. Matyjaszewski, T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*. Wiley-Interscience, New York, **2002**.
- [2] a) B. R. Smirnov, I. S. Morozova, A. P. Marchenko, M. A. Markevich, L. M. Pushchaeva, N. S. Enikolopyan, *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Engl. Transl.)* **1980**, *253*, 891–895. b) N. S. Enikolopyan, B. R. Smirnov, G. V. Ponomarev, I. M. Bel'govskii, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1981**, *19*, 879–899. c) L. V. Karmilova, G. V. Ponomarev, B. R. Smirnov, I. M. Bel'govskii, *Russ. Chem. Rev.* **1984**, *53*, 132–139. d) N. M. B. Smeets, J. P. A. Heuts, J. Meuldijk, M. F. Cunningham, A. M. van Herk, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 6422–6428. e) T. P. Davis, D. M. Haddleton, S. N. Richards, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *C34*, 243–324. f) T. P. Davis, D. Kukulj, D. M. Haddleton, D. R. Maloney, *Trends Polym. Sci.* **1995**, *3*, 365–373. g) L. Nurmi, L. Lindqvist, R. Randev, J. Syrett, D. M. Haddleton, *Chem. Commun.* **2009**, *19*, 2727–2729. h) A. Gridnev, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1753–1766. i) A. A. Gridnev, S. D. Ittel, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3611–3660. j) J. P. A. Heuts, G. E. Roberts, J. D. Biasutti, *Aust. J. Chem.* **2002**, *55*, 381–398. k) C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, M. H. Stenzel, *Polymer*, **2004**, *45*, 7791–7805.
- [3] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661–3688.
- [4] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.
- [5] a) E. Rizzardo, J. Chiefari, R. T. A. Mayadunne, G. Moad, S. H. Thang, en *Controlled/Living Radical Polymerization*; Vol. 768, Matyjaszewski, K., American Chemical Society, Washington DC, **2000**. b) C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, J. P. A. Heuts, M. H. Stenzel, P. Vana, M. Whittaker, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2003**, *41*, 365–375. c) G. Moad, J. Chiefari, Y. K. Chong, J. Krstina, R. T. A. Mayadunne, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polym. Int.*, **2000**, *49*, 993–1001. d) J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5559–5562. e) G. Moad, R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, M. Skidmore, S. H. Thang, *Macromol. Symp.* **2003**, *192*, 1–12. f) M. Destarac, C. Brochon, J. -M. Catala, A. Wilczewska, S. Z. Zard, *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, *203*, 2281–2289.
- [6] G. Moad, S. H. Solomon, *The Chemistry of Free Radical Polymerization*. Pergamon, Oxford, **1995**.
- [7] a) F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1943**, *65*, 2324–2329. b) G. Odian, *Principles of Polymerization*; 2nd ed. Wiley, New York, **1981**. c) J. P. A. Heuts, T. P. Davis, G. T. Russell, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6019–6030.
- [8] a) B. R. Smirnov, I. S. Morozova, L. M. Pushchaeva, A. P. Marchenko, N. S. Enikolopyan, *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Engl. Transl.)* **1980**, *255*, 609–612. b) B. R. Smirnov, A. P. Marchenko, V. D. Plotnikov, A. I. Kuzayev, N. S. Yenikolopyan, *Polym. Sci. USSR*, **1981**, *23*, 1169–1178. c) B. R. Smirnov, V. D. Plotnikov, B. V. Ozerkovskii, V. P. Roshchupkin, N. S. Yenikolopyan, *Polym. Sci. USSR*, **1981**, *23*, 2807–2816. d) B. R. Smirnov, A. P. Marchenko, G. V. Korolev, I. M. Bel'govskii, N. S. Yenikolopyan, *Polym. Sci. USSR*, **1981**, *23*, 1158–1168.
- [9] a) A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*; 1st, revised ed. McGraw-Hill, New York, **1989**. b) J. P. A. Heuts, D. J. Forster, T. P. Davis, en *Transition Metal Catalysis in Macromolecular Design*; Vol. 760, L. S. Boffa, and B. M. Novak, American Chemical Society, Washington, DC, **2000**.
- [10] A. A. Gridnev, W. J. Simonsick Jr., S. D. Ittel, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1911–1918.
- [11] a) T. P. Davis, M. D. Zammit, J. P. A. Heuts, K. Moody, *Chem. Commun.* **1998**, 2383–2384. b) J. P. A. Heuts, D. A. Morrison, T. P. Davis, en *Controlled/Living Radical Polymerization*; Vol. 768, K. Matyjaszewski, American Chemical Society, Washington, DC, **2000**.
- [12] a) J. P. A. Heuts, D. Kukulj, D. J. Forster, T. P. Davis, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2894–2905. b) D. Kukulj, J. P. A. Heuts, T. P. Davis, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6034–6041. c) J. Chiefari, J. Jeffery, R. T. Mayadunne, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, en *Controlled/Living Radical Polymerization*; Vol. 768, K. Matyjaszewski, American Chemical Society, Washington DC, **2000**. d) J. Chiefari, J. Jeffery, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1999**, *40*, 344–345.
- [13] a) D. Kukulj, T. P. Davis, R. G. Gilbert, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7661–7666. b) D. M. Haddleton, E. J. Kelly, D. Kukulj, S. M. Morsley, A. G. Steward, *Polym. Prepr. (ACS Polymer Division)* **1999**, *40(1)*, 381–382. c) D. Kukulj, T. P. Davis, K. G. Suddaby, D. M. Haddleton, R. G. Gilbert, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1997**, *35*, 859–878. d) D. M. Haddleton, E. Depaquis, E. J. Kelly, D. Kukulj, S. R. Morsley, S. A. F. Bon, M. D. Eason, A. G. Steward, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2378–2384. e) S. A. F. Bon, D. R. Morsley, J. Waterson, D. M. Haddleton, M. R. Lees, T. Horne, *Macromol. Symp.* **2001**, *165*, 29–42. f) K. G. Suddaby, D. M. Haddleton, J. J. Hastings, S. N. Richards, J. P. O'Donnell, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8083–8091. g) N. M. B. Smeets, J. P. A. Heuts, J. Meuldijk, M. F. Cunningham, A. M. Van Herk, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5078–5089.
- [14] J. Krstina, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, C. T. Berge, M. Fryd, *Macromol. Symp.* **1996**, *111*, 13–23.
- [15] J. Chiefari, E. Rizzardo, en *Handbook of Radical Polymerization*; K. Matyjaszewski and T. P. Davis, John Wiley & Sons, Hoboken, **2002**.
- [16] a) D. M. Haddleton, C. Topping, J. J. Hastings, K. G. Suddaby, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3027–3042. b) D. M. Haddleton, C. Topping, D. Kukulj, D. Irvine, *Polymer* **1998**, *39*, 3119–3128. c) B. Boutevin, G. David, C. Boyer, *Adv. Polym. Sci.* **2007**, *206*, 31–135.

- [17] a) T. Harada, P. B. Zetterlund, B. Yamada, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2004**, *42*, 597–607. b) B. Yamada, P. B. Zetterlund, E. Sato, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 835–877.
- [18] a) T. Y. J. Chiu, J. P. A. Heuts, T. P. Davis, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 752–761. b) J. Chiefari, J. Jeffery, J. Krstina, C. L. Moad, G. Moad, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Tang, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 9037–9054.
- [19] C. Barner-Kowollik editor. Handbook of RAFT polymerization. Weinheim, Germany: Wiley-VCH; **2007**
- [20] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polymer* **2008**, *49*, 1079–1131.
- [21] M. H. Stenzel, L. Cummins, G. E. Roberts, T. P. Davis, P. Vana, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1160–1168.
- [22] a) C. Barner-Kowollik, M. L. Coote, T. P. Davis, L. Radom, P. Vana, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2003**, *41*, 2828–2832. b) A. R. Wang, S. Zhu, Y. Kwak, A. Goto, T. Fukuda, M. S. Monteiro, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2003**, *41*, 2833–2839. c) A. Feldermann, M. L. Coote, M. H. Stenzel, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15915–15923. d) M. J. Monteiro, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3189–3204.
- [23] A. B. Lowe, C. L. McCormick, *Aust. J. Chem.* **2002**, *55*, 367–379.
- [24] a) M. Lansalot, T. P. Davis, J. P. A. Heuts, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7582–7591. b) J. D. Biasutti, T. P. Davis, F. P. Lucien, J. P. A. Heuts, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2001–2012.
- [25] a) M. Stenzel-Rosenbaum, T. P. Davis, V. Chen, A. G. Fane, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2777–2783. b) D. Boschmann, P. Vana, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2683–2693.
- [26] a) L. Barner, N. Zwaneveld, S. Perera, Y. Pham, T. P. Davis, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2002**, *40*, 4180–4192. b) P. W. Chung, R. Kumar, M. Pruski, V. S. -Y. Lin, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1390–1398.

8th European Conference on Computational Chemistry

25-28 August 2010, Lund, Sweden

Satellite meeting to 3rd EuCheMS Chemistry Congress in Nürnberg

www.chemsoc.se/sidor/KK/8thECCC/index.htm



Welcome

The conference will cover research in all areas of computational chemistry. A number of invited lecturers will highlight the latest advances in Materials chemistry, Soft matter, Biological chemistry, Photochemistry and photobiology, Homogenous catalysis and Computational chemistry on alternative platforms.

Confirmed Speakers

Ron Dror, USA
William A. Goddard III, USA
Leticia Gonzalez, Germany
John McGrady, UK
Berk Hess, Sweden
Kersti Hermansson, Sweden

Lynn Kamerlin, USA
Feliu Maseras, Spain
Todd Martinez, USA
Martin Nilsson Jacobi, Sweden
Massimo Olivucci, Italy
Martien Cohen Stuart, the Netherlands
Walter Thiel, Germany

Abstract submission

Participants who would like to present an oral contribution or a poster must submit an abstract before **1 April 2010**. Please indicate type of presentation in your registration. If your request for an oral presentation cannot be fulfilled your contribution will automatically be redirected to the poster session. We especially encourage young scientists to submit abstracts. Please prepare your abstract according to the instruction at the conference website.

