

1. Einleitung	9
1.1. Problemstellung	9
1.2. Zielstellung	12
1.3. Aufgabenstellung	12
2. Theoretische Grundlagen	14
2.1. Sensitive Polymere	14
2.1.1. Temperatursensitive Polymere	16
2.1.2. pH-sensitive Polymere	22
2.1.3. Sensitivität gegenüber anderen Stimuli	25
2.2. Kontrollierte radikalische Polymerisation	26
2.2.1. Freie radikalische Polymerisation und ihre Grenzen	26
2.2.2. Prinzip und Merkmale der kontrollierten radikalischen Polymerisation	28
2.2.3. Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Radical Polymerization (RAFT)	32
2.2.4. Nitroxide Mediated Radical Polymerization (NMRP)	34
2.2.5. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)	36
2.3. Blockcopolymere	43
2.3.1. Strategien zur Synthese von AB-Diblockcopolymeren	44
2.3.2. Selbstorganisation von Blockcopolymeren in selektiven Lösungsmitteln	47
2.3.3. Temperatursensitive AB-Diblockcopolymere in wässrigen Systemen	50
2.4. Organokatalyse durch Pyrrolidin-Derivate	53
2.5. Polymere Träger für Katalysatoren	57
2.5.1. Temperatursensitive Polymere für die mizellare Katalyse	58
2.5.2. Immobilisierung von L-Prolin auf polymeren Trägern	61
3. Experimenteller Teil	64
3.1. Chemikalien	64
3.1.1. Lösungsmittel	64
3.1.2. Chemikalien	65
3.2. Verwendete Methoden	66
3.2.1. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	66
3.2.2. Gelpermeationschromatographie (GPC)	66
3.2.3. Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation-Massenspektrometrie mit Flugzeitanalysator (MALDI-ToF-MS)	67
3.2.4. Dynamische Lichtstreuung	67
3.3. Synthese niedermolekularer Verbindungen	68
3.3.1. Synthese des Me ₆ Tren-Liganden für die ATRP	68

3.3.2. Synthese des Solketalacrylat (SKA)-Monomers	69
3.3.3. Synthese des geschützten <i>trans</i> -4-Methacryloyloxy-L-prolin-Monomers	72
3.4. Synthese hochmolekularer Verbindungen	77
3.4.1. Endgruppenmodifizierung von PEG-5000-Monomethylether mit 2-Brompropionylbromid	77
3.4.2. ATRP von Solketalacrylat (SKA)	78
3.4.3. ATRP von <i>N</i> -Isopropylacrylamid (NIPAAm)	81
3.4.4. ATRP von <i>N,N</i> -Dimethylacrylamid (DMAAm)	83
3.4.5. Synthese von PEG- <i>b</i> -PNIPAAm	84
3.4.6. Synthese von PSKA- <i>b</i> -PNIPAAm	86
3.4.7. Hydrolyse von PSKA- <i>b</i> -PNIPAAm zu PDHPA- <i>b</i> -PNIPAAm	88
3.4.8. Synthese von PNIPAAm- <i>b</i> -PDMAAm	90
3.4.9. Copolymerisation von <i>N</i> -Isopropylacrylamid mit dem geschützten <i>trans</i> -4-Methacryloyloxy-L-prolin	93
3.4.10. Synthese von PEG- <i>b</i> -P(NIPAAm- <i>co</i> -MAOLP(Boc, <i>t</i> Bu))	95
3.4.11. Synthese von P(NIPAAm- <i>co</i> -MAOLP(Boc, <i>t</i> Bu))- <i>b</i> -PDMAAm	97
3.4.12. Polymeranaloges Entschützen der Amino- und der Carboxylgruppe	99
3.5. Temperaturinduzierte Aggregation	101
3.6. Asymmetrische Organokatalyse	101
4. Auswertung und Diskussion	103
4.1. Synthese der niedermolekularen Verbindungen	103
4.2. Synthese der hochmolekularen Verbindungen	106
4.2.1. ATRP von <i>N</i> -Isopropylacrylamid	106
4.2.2. ATRP von <i>N,N</i> -Dimethylacrylamid	117
4.2.3. ATRP von Solketalacrylat	119
4.2.4. Endgruppenmodifizierung des PEG-5000-Monomethylethers	122
4.2.5. Synthese von PEG- <i>b</i> -PNIPAAm	124
4.2.6. Synthese von PSKA- <i>b</i> -PNIPAAm	127
4.2.7. Hydrolyse von PSKA- <i>b</i> -PNIPAAm zu PDHPA- <i>b</i> -PNIPAAm	129
4.2.8. Synthese von PNIPAAm- <i>b</i> -PDMAAm	133
4.2.9. Copolymerisation von NIPAAm mit MAOLP(Boc, <i>t</i> Bu)	139
4.2.10. Synthese von PEG- <i>b</i> -P(NIPAAm- <i>co</i> -MAOLP(Boc, <i>t</i> Bu))	141
4.2.11. Synthese von P(NIPAAm- <i>co</i> -MAOLP(Boc, <i>t</i> Bu))- <i>b</i> -PDMAAm	143
4.2.12. Entschützen des L-Prolin-Katalysators	146
4.3. Temperaturinduzierte Aggregation der Blockcopolymere in Wasser	151

4.4. Asymmetrische Organokatalyse	158
5. Zusammenfassung	164
6. Ausblick	168
7. Abkürzungsverzeichnis	170
8. Literaturverzeichnis	172