Contents

Abbreviations **XV**

1 Introduction **1**

2 Theoretical background **3**

2.1 Polymer chemistry . . . 3
2.1.1 Basic concepts in polymer chemistry . . . 4
2.1.2 Free radical polymerization . . . 7
2.1.3 Reversible-deactivation radical polymerization . . . 12
2.1.3.1 Reversible-addition-fragmentation chain-transfer polymerization . . . 12
2.1.4 Metallopolymers . . . 17
2.2 Photochemistry . . . 21
2.2.1 Physical description of photochemical processes . . . 22
2.2.2 Photochromic molecules . . . 27
2.2.2.1 Spiropyrans . . . 30
2.2.3 Photo triggered ligation techniques . . . 37
2.2.3.1 Thioaldehydes . . . 41
2.2.3.2 Nitrile imine-mediated tetrazole-ene cycloaddition . . . 44
2.2.3.3 *ortho*-Quino dimethanes . . . 48
2.2.3.4 Spirothiopyrans . . . 51
2.3 3D laser lithography below the diffraction limit . . . 54
2.3.1 The principle of STED . . . 54
2.3.2 From direct laser writing towards STED-inspired lithography . . . 56
2.3.2.1 Direct laser writing . . . 56
2.3.2.2 STED-inspired lithography . . . 57
2.4 Spatially resolved surface functionalization . . . 62
2.4.1 Substrates . . . 63
2.4.2 Silicon surfaces . . . 64
2.4.2.1 Activation strategies . . . 64
2.4.2.2 Formation of self-assembled monolayers . . . 65
2.4.2.3 Post-modification techniques . . . 66
2.4.2.4 Polymers on surfaces . . . 67
2.4.2.5 Surface-immobilized metallopolymers . . . 70

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

3 Spatially resolved multiple metallopolymer surfaces by photolithography 73
3.1 Development of a surface ligation protocol . . . 74
3.1.1 Phenacylsulfide approach . . . 75
3.1.2 NITEC approach . . . 81
3.2 Metallopolymer synthesis . . . 86
3.3 Surface attachment . . . 94
3.3.1 Post-loading approach . . . 94
3.3.2 Pre-loading approach . . . 97
3.4 Conclusion . . . 113

4 Light-sensitive spiropyran-metal complexes 115
4.1 Synthesis of spiropyran-metal complexes . . . 117
4.2 Photochemistry of spiropyran-metal complexes . . . 126
4.2.1 LED-UV-Vis investigations . . . 126
4.2.2 LED-NMR spectroscopy . . . 128
4.3 Conclusion . . . 138

5 Photocaged ligation *via* spirothiopyrans 139
5.1 Surface photoligation . . . 141
5.2 Fabrication of 3D microstructures . . . 147
5.3 Linewidth reduction through STED-inspired lithography . . . 156
5.4 Conclusion . . . 159

6 Concluding remarks 163

7 Experimental section 165
7.1 Materials . . . 165
7.2 Analysis . . . 167
7.3 Synthesis of small molecules . . . 172
7.4 Polymerizations . . . 180
7.5 Surface reactions . . . 184

Bibliography 187

List of Figures 205

List of Tables 221

List of Schemes 223

A Appendix 227
A.1 Pulse sequence for LED-NMR kinetic experiments . . . 227
A.2 Setup for LED-UV-Vis measurements . . . 228
A.3 Setup for LED-NMR measurements . . . 229
A.4 MATLAB Script for absorption corrected spectral intensity . . . 229

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

A.5 NMR spectra 236
A.6 UV-Vis spectra 251
A.7 Emission spectra 254
A.8 SEC chromatograms 258
A.9 ToF-SIMS and XPS analysis 263
A.9.1 Monofunctional patterning 265
A.9.2 Bifunctional patterning 283
A.9.3 Trifunctional patterning 296

Publications and conference contributions **305**

Acknowledgements **307**

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.