

# Inverse Opalkugeln basierend auf polyionischen Flüssigkeiten als funktionelle Mikrokugeln mit steuerbaren optischen Eigenschaften und der Fähigkeit zur molekularen Erkennung\*\*

Jiecheng Cui, Wei Zhu, Ning Gao, Jian Li, Haowei Yang, Yin Jiang, Philipp Seidel, Bart Jan Ravoo\* und Guangtao Li\*

**Abstract:** Basierend auf der Kombination der einzigartigen Eigenschaften von polyionischen Flüssigkeiten und kugelförmigen, kolloidalen Kristallen wurde eine neue Klasse von Opalkugeln mit einer Reihe besonderer Eigenschaften hergestellt. Diese photonischen Kugeln konnten nicht nur als responsive photonische Mikrogele verwendet werden, sondern auch als multifunktionelle Mikrokugeln, die die Haupteigenschaften herkömmlicher Moleküle wie optische Eigenschaften, spezifische molekulare Erkennung, Reaktivität, Derivatisierung und Anisotropie nachahmen.

Aufgrund ihrer einzigartigen photonischen Eigenschaften und ihrer hohen Porosität haben selbstorganisierte periodische Anordnungen von Kolloiden (kolloidale Kristalle) und deren invertierten Strukturen (inverse Opale) in den letzten Jahren beachtliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Basierend auf diesen nützlichen Eigenschaften wurden verschiedene funktionelle Materialien und chemische Systeme entwickelt und in zahlreichen Anwendungen wie sensorischen und diagnostischen Systemen, photonischen und plasmonischen Materialien, hocheffizienter Energieumwandlung und Speicherung, hierarchisch aufgebauten Katalysatoren sowie in der Wirkstoffabgabe genutzt.<sup>[1,2]</sup>

Daher sind kugelförmige kolloidale Kristalle (photonische Kugeln), d. h. dreidimensionale periodische Anordnungen kolloidaler Partikel mit Kugelgeometrie, von Interesse.<sup>[3]</sup> Anders als konventionelle zweidimensionale oder dreidimensionale kolloidale Kristalle können kugelförmige kolloidale Aggregate oder deren invertierte Strukturen als „Suprakolloide“ fungieren. Diese haben die Mobilität herkömmlicher kolloidaler Suspensionen und einen höheren

Diffusionsfluss aufgrund dessen radialer Diffusion. Außerdem zeigen diese Kugeln eine isotrope Bandlücke, die für übliche kolloidale Kristalle in Filmform nicht beobachtet wird. Unabhängig vom Einstrahlungswinkel des Lichts zeigen diese Kugeln dieselbe Reflexionsfarbe.<sup>[3]</sup>

Diese charakteristischen strukturellen und optischen Eigenschaften machen „Suprakolloide“ flexibler und attraktiver für die Entwicklung neuer Anwendungen. Hier wird eine neue Art monodisperser inverser Opalkugeln basierend auf ionischen Flüssigkeiten („poly(ionic liquid)-based spherical inverse opal“, PIL-IOMS) beschrieben. Wir haben herausgefunden, dass diese photonischen Mikrokugeln die Eigenschaften (z. B. spezifische optische Eigenschaften, molekulare Erkennung, Derivatisierung und Anisotropie) von Molekülen nachahmen können und als multifunktionelle Mikrokugeln fungieren.

Ionische Flüssigkeiten („ionic liquids“, ILs) – eine besondere Klasse von Verbindungen bestehend aus organischen Kationen und Anionen – zeigen eine Reihe von spezifischen Eigenschaften wie vernachlässigbaren Dampfdruck, geringe Entflammbarkeit, hohe chemische und thermische Stabilität, einen breiten elektrochemischen Bereich und eine hohe Ionenleitfähigkeit.<sup>[4]</sup> Zudem können diese Eigenschaften durch eine Änderung der Kombination der Kationen und Anionen einfach und individuell verändert werden, welches zu einer einmaligen Feinabstimmung des Systems führt.<sup>[5]</sup> Hierdurch eignen sich ILs nicht nur optimal als „grüne“ Lösungsmittel in Synthesen, Katalyse und Trennungsvorgängen, sondern auch als vielseitige Bausteine in der Entwicklung neuer Materialien mit kontrollierbaren physikalischen und chemischen Eigenschaften oder sogar spezifischen Funktionen.<sup>[6]</sup> Es ist denkbar, dass die Verbindung der einzigartigen Eigenschaften von ILs und kugelförmigen kolloidalen Kristallen zu einem chemischen System mit komplett neuen Eigenschaften führt, welche über jene der einzelnen Komponenten hinausgehen.

Wir haben herausgefunden, dass unsere PIL-IOMS nicht nur als responsive photonische Mikrogele genutzt werden konnten, sondern auch als funktionelle Mikrokugeln, welche die Haupteigenschaften herkömmlicher Moleküle nachahmen. Die PIL-IOMS zeigen wesentliche photonische Eigenschaften durch ihre geordnete makroporöse dreidimensionale Struktur, die sehr empfindlich auf dessen Umgebung reagiert. Die Anwesenheit von Imidazolresten verleiht den PIL-IOMS eine besondere Reaktivität, und es ist prinzipiell möglich, eine unbegrenzte Zahl an Produkten durch einfaches Austauschen des Gegenions aus den ursprünglichen PIL-IOMS

[\*] J. Cui, W. Zhu, N. Gao, J. Li, H. Yang, Y. Jiang, Prof. Dr. G. Li  
Department of Chemistry, Key Lab of Organic Optoelectronics  
& Molecular Engineering, Tsinghua University  
Beijing 100084 (China)  
E-Mail: LGT@mail.tsinghua.edu.cn

P. Seidel, Prof. Dr. B. J. Ravoo  
Organisch-Chemisches Institut  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster  
48149 Münster (Deutschland)  
E-Mail: b.j.ravoo@uni-muenster.de

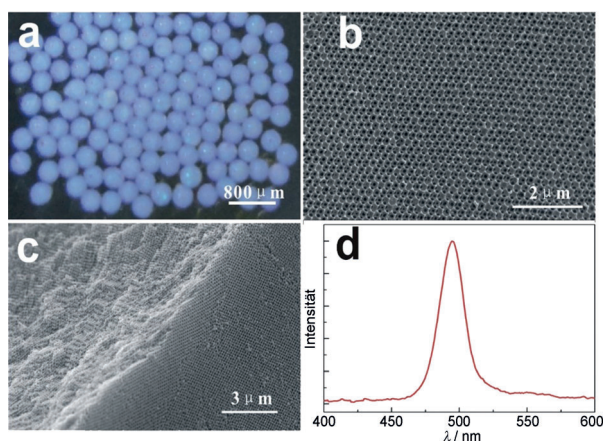
[\*\*] Wir danken der National Science Foundation of China (Nr. 21025311, 21121044 und 91027016), MOST (2011CB808403 und 2013CB834502) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (TRR61) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201308959> zu finden.

zu erhalten. Interessanterweise konnten die PIL-IOMS wie kleine Moleküle zu einem kreuzreaktiven Sensor angeordnet werden, der zur markierungsfreien Unterscheidung von Anionen und organischen Lösungsmitteln genutzt werden kann. Weiterhin konnte durch Kontaktstempeln einer wässrigen Lösung („Tinte“) des gewünschten Anions leicht eine Anisotropie in die PIL-IOMS eingeführt werden. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit einer unterschiedlichen Wechselwirkung der PIL-IOMS in spezifische Richtungen.

Die PIL-IOMS wurden durch eine zweistufige Methode hergestellt (siehe Schema S1 in den Hintergrundinformationen). Zunächst wurden monodisperse Siliciumdioxid-Nanopartikel durch tropfenbasierte mikrofluidische Synthese in monodisperse kolloidale Kristalle aggregiert.<sup>[7]</sup> Es wurden Siliciumdioxid-Nanopartikel mit Durchmessern von 200 nm, 250 nm und 300 nm verwendet, und die resultierenden 300  $\mu\text{m}$  großen Mikrokugeln bestanden aus einer hexagonalen Anordnung von Siliciumdioxid-Nanopartikeln (Abbildung S1). In der zweiten Stufe wurden die imidazoliumbasierten IL-Monomere durch Kapillarkräfte in die Hohlräume der photonischen Mikrokugeln eingeschleust. Nach Polymerisierung durch UV-Strahlung und anschließender Entfernung der Siliciumdioxid-Nanopartikel durch HF wurden die invertierten Strukturen der PIL-IOMS erhalten.

Es wurden drei verschiedene IL-Monomere (Schema S1) verwendet, um entsprechende PIL-IOMS herzustellen. Abbildung 1a zeigt eine typische lichtmikroskopische Aufnahme

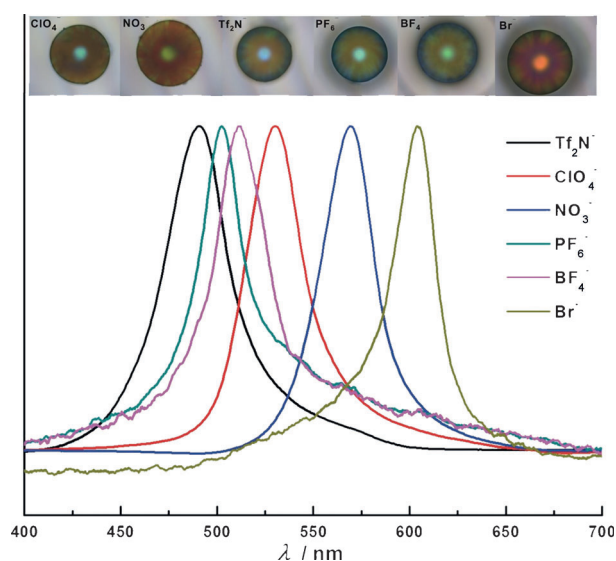


**Abbildung 1.** Charakterisierung der PIL-IOMS: a) lichtmikroskopische Aufnahme; b) SEM-Bild; c) SEM-Querschnittsbild; d) UV/Vis-Reflexionsspektrum.

der so erhaltenen PIL-IOMS. Alle Kugeln in den jeweiligen Proben sind nahezu gleich groß und zeigen eine schöne Färbung, die auf eine periodisch geordnete Struktur schließen lässt. Im SEM wurde eine geordnete vernetzte Porenstruktur gefunden (Abbildung 1b), die sich von der Oberfläche bis zum Mittelpunkt der gesamten Kugel durchzieht (Abbildung 1c). In Abhängigkeit des Durchmessers der verwendeten Siliciumdioxid-Nanopartikel konnten die optischen Eigenschaften (Sperrbereich) von 400 nm bis 700 nm eingestellt werden. Abbildung 1d zeigt das UV/Vis-Reflexionsspektrum der PIL-IOMS, die mit Siliciumdioxid-Nanopartikeln von

200 nm Durchmesser hergestellt wurden und einen isotropen Sperrbereich bei 420 nm zeigen.

Die imidazolbasierten IIs sind sehr empfindlich gegenüber externen Reizen, da diese unterschiedliche intra- und intermolekulare Wechselwirkungen eingehen können (elektrostatische,  $\pi$ - $\pi$ - und Van-der-Waals-Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrücken).<sup>[6a]</sup> Tatsächlich stellte sich heraus, dass die synthetisierten PIL-IOMS bemerkenswerte Reaktionen auf mehrere Stimuli zeigten. Behandeln der PIL-IOMS mit verschiedenen Lösungsmitteln zog eine Verschiebung des Sperrbereichs in verschiedenem Ausmaß nach sich, und deutliche Änderungen der optischen Eigenschaften konnten beobachtet werden (Abbildung S2). Werden die PIL-IOMS in eine wässrige Lösung eines bestimmten Anions getaucht, bewirkt der Anionenaustausch eine Änderung des Volumens, wodurch eine Verschiebung des Sperrbereichs der photonischen Mikrokugeln hervorgerufen wird. Abbildung 2 zeigt



**Abbildung 2.** Optische Reaktion der PIL-IOMS auf das Eintauchen in verschiedene wässrige Lösungen von sechs verschiedenen Gegenionen. Eingefügt sind die lichtmikroskopischen Aufnahmen der PIL-IOMS nach dem Austausch mit verschiedenen Anionen.

die optische Reaktion der PIL-IOMS auf eine Dispersion in wässrigen Lösungen verschiedener Anionen. Beim Wechsel des Gegenions von  $\text{Br}^-$  zu  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  oder  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  wurde der Sperrbereich der PIL-IOMS zu kleineren Wellenlängen verschoben (von 604 nm zu 569 nm, 530 nm, 511 nm, 502 nm bzw. 490 nm). Bemerkenswerterweise fand der Anionenaustausch sehr schnell statt und wurde von einem klaren Farbwechsel der Polymerkugeln begleitet, der mit bloßem Auge erkennbar war (Abbildung 2). Das rasche Auftreten des Anionenaustausches wurde durch FTIR-Messungen bestätigt. Nach einminütigem Eintauchen der PIL-IOMS in eine wässrige Lösung eines gegebenen Anions verschwand die Absorptionsbande von  $\text{Br}^-$  und die charakteristische Bande des verwendeten Anions wurde klar detektierbar:  $\text{NO}_3^-$  bei  $1641\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  bei  $958\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{BF}_4^-$  bei  $1083\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{PF}_6^-$  bei  $838\text{ cm}^{-1}$  und  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  bei  $1356\text{ cm}^{-1}$ .

Unter normaler Inzidenzgeometrie ist die Wellenlänge  $\lambda$  der Bragg-Reflexion (Sperrbereich) beschrieben durch die Gitterkonstante  $d$  und den Brechungsindex der inversen Opalstruktur  $n_{\text{eff}}$  [Gleichung (1)].<sup>[8]</sup>

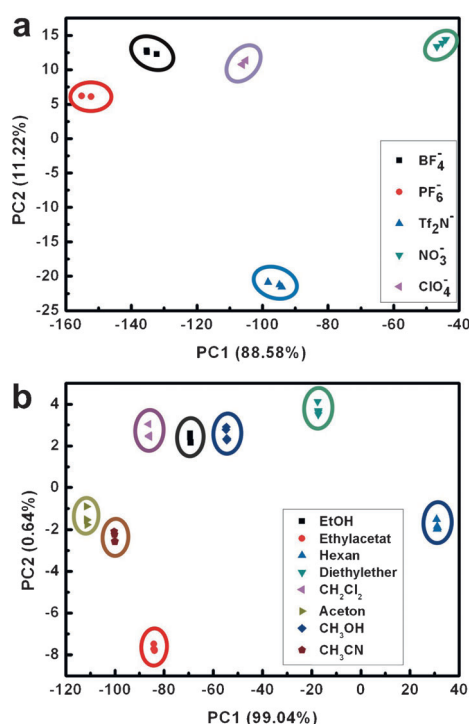
$$\lambda = 2 d n_{\text{eff}} \quad (1)$$

Im aktuellen Fall verbleibt der Brechungsindex der PIL-IOMS nach dem Anionenaustausch nahezu unverändert. Daher sollte die Änderung der Gitterkonstante  $d$  für die signifikante Verschiebung des Sperrbereichs verantwortlich sein. Tatsächlich fanden wir heraus, dass die Größe und Porenstruktur der PIL-IOMS kontinuierlich mit erhöhter Hydrophobie des eingeführten Anions schrumpft, was zu der Verringerung des Parameters  $d$  führt. Im Fall von  $\text{TiF}_2\text{N}^-$  als Anion waren die resultierenden Kugeln nur halb so groß wie bei den ursprünglichen PIL-IOMS ( $\text{NO}_3^-$  als Anion), und die anfänglich verbundenen, offenen Poren verschlossen sich (Abbildung S3). In früheren Studien war bereits gezeigt worden,<sup>[6,9]</sup> dass die physikalisch-chemischen Eigenschaften der polyionischen Flüssigkeiten stark mit den Gegenionen zusammenhängen und über diese präzise eingestellt werden können. Im neuen System (PIL-IOMS) kann diese Empfindlichkeit der PIL durch dessen periodisch geordnete Porenstruktur direkt in ein lesbares optisches Signal umgewandelt werden. Dieses Ergebnis impliziert, dass unsere PIL-IOMS im Unterschied zu herkömmlichen photonischen Filmen durch einfaches Dispergieren in verschiedenen Medien dazu genutzt werden können, die Umgebung wie Indikator-moleküle zu untersuchen.

Inspiziert durch das Konzept des Kreuzreaktionssensors,<sup>[10]</sup> wurden die PIL-IOMS (PIL-IOMS-A, PIL-IOMS-B und PIL-IOMS-C) synthetisiert, um einen „Fingerabdruck“ des Dispersionsmediums zu ermitteln. Während klassische chemosensorische Techniken durch das Schlüssel-Schloss-Prinzip inspiriert sind und auf der Synthese eines selektiven Rezeptors für einen Analyten beruhen, basieren Fingerabdruck-Sensoren auf der Entwicklung eines Arrays von kreuzreaktiven Rezeptoren, die ein Muster von Reaktionen (Fingerabdruck) durch Wechselwirkungen des Arrays mit einem Analyten auslösen.<sup>[10]</sup> Basierend auf dem Fingerabdruckmuster wird eine spezifische Sensorik und Unterscheidung der ausgesetzten Umgebung erwartet. Abbildung S4 zeigt die optischen Antworten (Fingerabdrücke) jedes PIL-IOMS-Anions. Es wurden fünf Anionen ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  und  $\text{TiF}_2\text{N}^-$ ) zur Untersuchung ausgewählt. Zunächst wurde jedes anfängliche optische Signal ( $P_0$ ) der PILS-IOMS-Sensorelemente im Anionensensor-Array bestimmt. Darauf wurde jedes Sensorelement für eine bestimmte Zeit den Medien der fünf verschiedenen Anionen ausgesetzt, wodurch das verschobene Signal ( $P$ ) erhalten wurde. Die Sensormessung wurde für jedes Anion fünf Mal wiederholt. Eine graphische Darstellung der Änderung ( $P - P_0$ ) des optischen Signals (Sperrbereich) gegenüber dem Ausgangswert ( $P_0$ ) ergibt einen 3D-Fingerabdruck jedes detektierten Anions (Abbildung S4 und S5), welches die verschiedenen optischen Reaktionen zeigt.

Die Hauptkomponentenanalyse („principal component analysis“, PCA), eine wichtige chemometrische Methode,

wurde genutzt, um komplexe Fingerabdruck-Muster, die durch wiederholte Analyse der PIL-IOMS erhalten wurden, in vereinfachte Bestandteile zu zerlegen. PCA ist eine unbeaufsichtigte mathematische Methode, die eine Zahl an korrelierenden Variablen in nichtkorrelierte Variablen umwandeln kann, die so genannten Hauptkomponenten (PCs).<sup>[11]</sup> Üblicherweise beinhaltet die erste Hauptkomponente (PC1) die höchste Abweichung, während die anderen PCs in der Reihenfolge abnehmender Abweichung folgen. Daher können die wichtigsten Charakteristika des gesamten Datensatzes durch die Verwendung von PCA in einen Datensatz mit weniger Dimensionen konvertiert werden, ohne viele Informationen zu verlieren. Anders ausgedrückt, kann die Empfindlichkeit des PIL-IOMS photonischen Sensors durch die graphische Darstellung der ersten Hauptkomponente (PC1) und der zweiten Hauptkomponente (PC2) beschrieben werden. Abbildung 3a zeigt die erhaltenen zweidimensiona-



**Abbildung 3.** PCA-Graph der Farbänderungen beim Eintauchen der PIL-IOMS-Arrays in Lösungen verschiedener Anionen (a) und verschiedene Lösungsmittel (b).

len PCA-Graphen für  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  und  $\text{TiF}_2\text{N}^-$  gegenüber einem Array bestehend aus PIL-IOMS-A, PIL-IOMS-B und PIL-IOMS-C. Der PCA-Graph zeigt eine exzellente Unterscheidung der fünf getesteten Anionen und PC1 zeigt 99.8% Genauigkeit. In diesem PCA-Graph (Abbildung 3a) konnte jedes Anion in einer bestimmten Gruppe zusammengefügt werden, was die Reproduzierbarkeit der Antwort jedes Anions bestätigt. Ebenfalls wurde eine „Jackknife-matrix“-Validierung angewendet, um die Vorhersagekraft des gebildeten Array zu testen. Jede durchgeführte Analyse ermöglicht eine 100%ige Klassifizierung der Anionen.

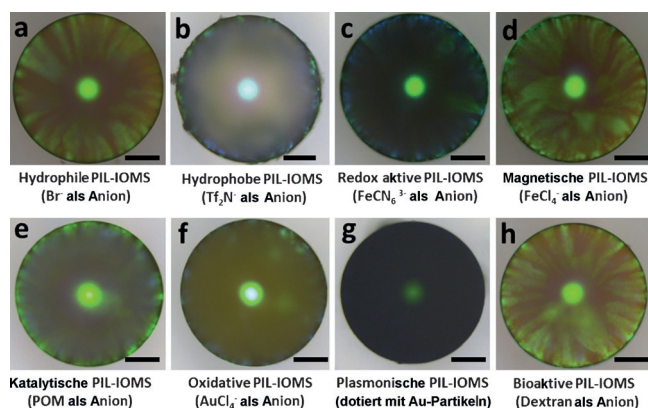


Für die Anwendung unseres Sensors ist die Sensorik einer komplexen Flüssigkeit wie die Mischung der Anionen wichtig und notwendig. Daher haben wir entsprechende Tests durchgeführt. Es wurde herausgefunden, dass der kreuzreaktive PIL-IOMS-Sensor nicht nur die fünf getesteten Anionen unterscheiden kann, sondern auch deren binäre und tertiäre Mischungen (Abbildung S6). Zusätzlich zeigt der PIL-IOMS-Sensor eine optische Reaktion auf eine Ionenlösung in Gegenwart eines zweiten Anions (Abbildung S7). Für diese Experimente wurde eine wässrige Lösung von  $\text{NO}_3^-$ , die mit 20 Mol-%, 10 Mol-% oder 5 Mol-%  $\text{BF}_4^-$  versetzt war, verwendet.

Außerdem konnte der photonische PIL-IOMS-Sensor zur Unterscheidung von organischen Lösungsmitteln verschiedener Polarität genutzt werden. Wie im Fall des Anionennachweises zeigen die einzelnen PIL-IOMS-Sensorelemente unterschiedliche Wechselwirkungen mit verschiedenen Lösungsmitteln, wodurch Fingerabdruck-Reaktionen durch die Verschiebung des Sperrbereichs des PIL-IOMS-Array aufgenommen werden können. Wie im zugehörigen PCA-Graph gezeigt (Abbildung 3b), sind alle Analyten in gut getrennten und engen Bereichen gruppiert. Dies gilt sogar für chemisch ähnliche Lösungsmittel (z.B. Methanol und Ethanol) und demonstriert die Empfindlichkeit des verwendeten Sensors. All diese Resultate zeigen, dass die Indikator-PIL-IOMS wie Indikatormoleküle in einem Array angeordnet werden können, sodass spezifische molekulare (oder ionische) Erkennung ermöglicht wird.

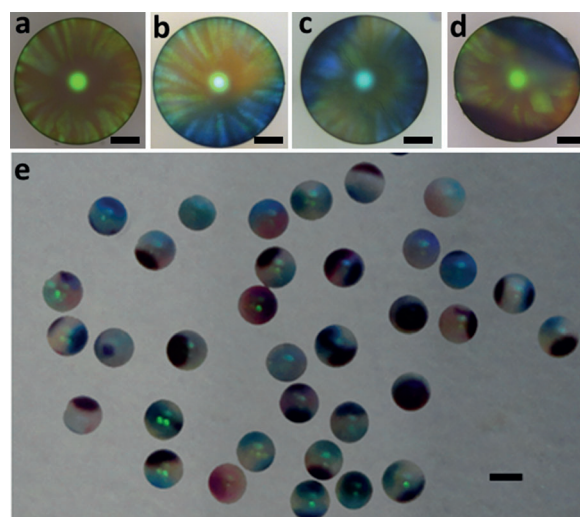
Zusätzlich hat das Array von PIL-IOMS gegenüber bekannten Sensoren eine Reihe von Vorteilen. So wird das Auslösen und Verblässen, wie es in herkömmlichen Farbstoffen der Fall ist, verhindert, da die optischen Eigenschaften der PIL-IOMS durch die periodische Porenstruktur entstehen (markierungsfreie Detektion). Zudem kann die molekulare Erkennung direkt in ein optisches Signal umgewandelt werden, wodurch die Mängel der Farbstoffverdrängung, die häufig in bekannten Arrays gewählt wird,<sup>[10]</sup> umgangen werden. Außerdem sind die PIL-IOMS Mikrokugeln und können leicht in verschiedenen Medien dispergiert werden. Diese Eigenschaften erleichtern die Handhabung der PIL-IOMS im Aufbau von Arrays und, sodass der Nutzer auf die langwierige Handhabung von verschiedenen wässrigen Lösungen in Mikrotiterplatten verzichten kann. Schlussendlich können kreuzreaktive Sensor-Arrays, basierend auf einfachem Gegenionenaustausch von ionischen Flüssigkeiten, mit dynamischen, einstellbaren Eigenschaften schnell und effizient aufgebaut werden.

Neben der neuartigen Funktion der molekularen Erkennung zeigen die PIL-IOMS interessante „Reaktivitäten“ ähnlich wie Moleküle, und neue Produkte lassen sich in großem Umfang durch eine nichtkovalente und modulare Art und Weise ableiten. Basierend auf dem Konzept der „aufgabenspezifischen“ ionischen Flüssigkeiten,<sup>[12]</sup> können eine Reihe von funktionellen Gruppen als Anionen durch einen einfachen Anionenaustausch schnell in die PIL-IOMS eingeführt werden. Dies führt zu neuen photonischen Kugeln mit gewünschten Funktionen. Zur Demonstration wurde eine Reihe von funktionellen Produkten ausgehend von den ursprünglichen PIL-IOMS erhalten. So wurden photonische



**Abbildung 4.** Lichtmikroskopische Aufnahmen verschiedener funktionaler Produkte, welche durch einfachen Anionenaustausch der ursprünglichen PIL-IOMS erhalten wurden. Die Skalierung beträgt 100 µm.

Kugeln mit magnetischer, katalytischer, elektrochemisch aktiver, redoxaktiver, oxidativer und plasmonischer Funktion erhalten (Abbildung 4). Eine erfolgreiche Einführung der jeweiligen Funktion in die PIL-IOMS wurde durch verschiedene spektroskopische Methoden, Mikroskopie und Elektrochemie bestätigt (Abbildung S8). Um zu verdeutlichen, ob Farbstoffe in die Mikrokugeln eindringen, wurden konfokale fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen mit exemplarischen anionischen Farbstoffen durchgeführt. Das Ergebnis bestätigte, dass die Farbstoffe nicht an der Oberfläche verbleiben, sondern in das Innere der Mikrokugel eindringen. Insgesamt bleibt die spezifische Eigenschaft der ionischen Flüssigkeiten durch die Möglichkeit des Gegenionenaustausches eine unbegrenzte Einstellung des Systems. Somit sind durch Anpassung der Kombination von Kationen und Anionen vielfältige neue funktionelle Systeme aus den ursprünglichen PIL-IOMS erreichbar (Abbildung 5).



**Abbildung 5.** Lichtmikroskopische Aufnahmen der PIL-IOMS mit unterschiedlich strukturierter Oberfläche: a) ursprüngliche isotrope PIL-IOMS; b) A-B-Typ; c) A-B-A-Typ; d,e) A-B-C-Typ. Skalierung: 100 µm und 500 µm.

Um Atome und Moleküle in deren gerichteten Wechselwirkungen nachzuahmen, wurden bisher eine Reihe von Strategien entwickelt, kolloidale Partikel mit chemischer und morphologischer Anisotropie zu versehen.<sup>[13]</sup> In diesem Zusammenhang weisen die PIL-IOMS durch die Möglichkeit des Anionenaustausches der ionischen Flüssigkeiten eine große Flexibilität in der Oberflächenmodifizierung auf. Hierdurch können verschiedene anisotrope Strukturen entsprechend funktionalisiert werden. Durch die Verwendung von „Sandwich“-Mikrokontaktdruck ( $\mu$ CP), einer von uns entwickelten Methode,<sup>[14]</sup> wurden strukturierte PIL-IOMS mit A-B-, A-B-A- und A-B-C-Struktur hergestellt. In dieser Arbeit wurden zwei fluoreszierende Gegenionen (Indigocarmin und SPADNS) als chemische „Tinte“ zur Visualisierung genutzt. Die verwendeten Stempel bestanden aus einem PDMS-Elastomer. Wir fanden heraus, dass der  $\mu$ CP sehr schnell bei Raumtemperatur ablief. In ein paar Minuten konnte die „Tinte“ allein im Kontaktbereich des Stempels in die PIL-IOMS über einen Anionenaustausch eingebracht werden. Außerdem konnten die Kontaktzeit und der verwendete Druck zum Einstellen des funktionalisierten Bereiches („Patch“) genutzt werden. Obwohl nur fluoreszierende strukturierte PIL-IOMS hergestellt wurden, ist das Prinzip auf eine unbegrenzte Funktionalisierung der PIL-IOMS durch einen einfachen Anionenaustausch übertragbar. Darin eingeschlossen sind biomolekülbindende und magnetische funktionalisierte Partikel. Im Vergleich zu zahlreichen anisotropen Partikeln<sup>[13]</sup> handelt es sich hier soweit wir wissen um das erste Beispiel photonischer, strukturierter Partikel, welche in dieser Breite funktionalisierbar sind. Die Selbstorganisation diese neuartigen strukturierten Partikel sollte neue hierarchisch nanostrukturierte optische oder funktionale Systeme mit Anwendungspotenzial in vielen Bereichen bereitstellen.

Zusammengefasst wurde eine neue Klasse von optischen Kugeln mit einer Reihe von spezifischen Eigenschaften durch Verbindung der einzigartigen Eigenschaften von PIL und kugelartigen, kolloidalen Kristallen hergestellt. Diese Kugeln können als funktionale Mikrokugeln Moleküleigenschaften wie optische Eigenschaften, spezifische molekulare Erkennung, Reaktivität und Derivatisierung und anisotrope Eigenschaften nachahmen. Wir glauben, dass diese optischen Kugeln als multifunktionale Materialien oder als neue Klasse von Bausteinen große Möglichkeiten in der Entwicklung von neuen Materialien oder der Konstruktion neuer hierarchisch nanostrukturierter funktioneller Systeme bereithalten.

Eingegangen am 14. Oktober 2013,  
veränderte Fassung am 23. Dezember 2013  
Online veröffentlicht am 5. März 2014

**Stichwörter:** Funktionale Mikrokugeln · Inverse Opale · Ionische Flüssigkeiten · Photonische Materialien · Polymere

- [1] a) J. P. Ge, Y. D. Yin, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1492; b) A. Stein, B. E. Wilson, S. G. Rudisill, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2763; c) G. von Freymann, V. Kitaev, B. V. Lotsch, G. A. Ozin, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2528.
- [2] a) X. Y. Ling, I. Y. Phang, W. Maijenburg, H. Schoenherr, D. N. Reinhoudt, G. J. Vancso, J. Huskens, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7813; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7677; b) J. F. Galisteo-López, M. Ibisate, R. Sapienza, L. S. Froufe-Pérez, A. Blanco, C. López, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 30; c) J. Wang, Y. Zhang, S. Wang, Y. Song, L. Jiang, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 405.
- [3] a) O. D. Velev, A. M. Lenhoff, E. W. Kaler, *Science* **2000**, *287*, 2240; b) Y. Zhao, X. Zhao, Z. Z. Gu, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2970; c) S. H. Kim, J. M. Lim, S. K. Lee, C. J. Heo, S. M. Yang, *Soft Matter* **2010**, *6*, 1092.
- [4] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123.
- [5] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, *302*, 792.
- [6] a) T. P. Lodge, *Science* **2008**, *321*, 50; b) M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4988; c) J. S. Lee, X. Wang, H. Luo, G. A. Baker, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4596; d) S. Amajjahe, S. Choi, M. Munteanu, H. Ritter, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3484; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3435; e) X. Hu, J. Huang, W. Zhang, M. Li, C. Tao, G. Li, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4074; f) J. Huang, C. Tao, Q. An, C. Lin, D. Xu, Y. Wu, D. Shen, G. Li, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4103; g) J. Y. Yuan, D. Merreyes, M. Antonietti, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1009; h) F. Schüler, B. Kerscher, F. Beckert, R. Thomann, R. Muelhaupt, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 455.
- [7] H. C. Shum, Y. J. Zhao, S. H. Kim, D. A. Weitz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1686; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1648.
- [8] L. González-Urbina, K. Baert, B. Kolaric, J. Pérez-Moreno, K. Clays, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2268.
- [9] a) F. Yan, J. Texter, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2440; b) J. Texter, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1996.
- [10] E. V. Anslyn, V. M. Rotello, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 683.
- [11] P. Anzenbacher, Jr., P. Lubal, P. Bucek, M. A. Palacios, M. E. Kozelkova, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3954.
- [12] a) S. G. Lee, *Chem. Commun.* **2006**, 1049; b) Z. Fei, T. J. Geldbach, D. Zhao, P. J. Dyson, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2122.
- [13] a) A. B. Pawar, I. Kretschmar, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 150; b) J. Z. Du, R. K. O'Reilly, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2402.
- [14] T. Kaufmann, M. T. Gokmen, C. Wendeln, M. Schneiders, S. Rinnen, H. F. Arlinghaus, S. A. F. Bon, F. E. Du Prez, B. J. Ravoo, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 79.