

### Molekulare Codierung auf der Nanoskala: von komplexen Cubanen zu Bimetalloxiden\*\*

Sebastian Polarz,\* Andrey V. Orlov,  
Maurits W. E. van den Berg und Matthias Driess

Nanopartikel aus halbleitenden Metalloxiden wie ZnO haben eine zunehmende Bedeutung als Komponenten in nanotechnologischen Funktionseinheiten erlangt.<sup>[1,2]</sup> Im Allgemeinen erreichen Materialien, die aus zwei oder mehr Metallsorten bestehen, besonders hohe Komplexitätsniveaus und breite Eigenschaftsspektren.<sup>[3]</sup> Obwohl Bi- oder gar Multimetalloxide ebenfalls vielfältige Eigenschaften erwarten lassen, wurden entsprechende Nanostrukturen bisher kaum untersucht.<sup>[4]</sup> In der klassischen Festkörperchemie sind Multimetalloxide seit langem bekannt, jedoch sind die dort angewandten Synthesemethoden wegen der hohen Prozesstemperaturen für die Präparation von Nanomaterialien wenig geeignet.<sup>[5]</sup> Eine möglichst ideale Verteilung der Metalle innerhalb der Nanostrukturen ist eine entscheidende Voraussetzung für die gezielte Synthese von Materialien mit kontrollierbaren Eigenschaften. Ein optimaler Dispersionsgrad wird erreicht, wenn die betreffenden Elemente auf molekularer Ebene verteilt sind.<sup>[6]</sup> Als Lösungsansatz bietet sich die Verwendung von Single-Source-Vorstufen an. Hierbei werden molekulare Bausteine eingesetzt, die sich durch Bottom-up-Techniken zu Oxiden und anderen Materialien aufbauen lassen. Molekulare Vorstufen zeichnen sich durch niedrige Thermolysetemperaturen aus, wodurch sehr kleine Partikel erhalten werden können.<sup>[7]</sup> Allerdings ist die gezielte Präparation einer Vorstufe für ein bestimmtes Oxid schwierig,<sup>[8]</sup> speziell wenn Bi- oder gar Multimetalloxid-Nanostrukturen hergestellt werden sollen.<sup>[4,9]</sup> Einige Beispiele für solche Single-Source-Vorstufen sind bereits bekannt.<sup>[10-16]</sup> In den meisten Fällen wurden Heterometallalkoxid-Vorstufen verwendet, die sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit sind.<sup>[17-19]</sup>

Ziel wäre somit die Entwicklung eines neuen Vorstufensystems, das nicht nur Zugang zu einer Vielzahl von nanoskaligen Bimetalloxiden bietet, sondern auch breit verfügbar

[\*] Dr. S. Polarz, A. V. Orlov, Prof. Dr. M. Driess

Institut für Chemie

Technische Universität Berlin

Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)

Fax: (+49) 30-314-29732

E-mail: sebastian.polarz@tu-berlin.de

Dr. M. W. E. van den Berg

Fachbereich Chemie

Ruhr-Universität Bochum

Universitätsstraße 150, 44780 Bochum (Deutschland)

[\*\*] S.P. dankt der DFG für finanzielle Unterstützung (Emmy-Noether-Programm). W. Grünert danken wir für wertvolle Diskussionen.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

und stabil ist. Ein besonderer Typ von Bimetalloxiden, der zurzeit intensiv erforscht wird, sind Metalloxid-Halbleiter, z.B. ZnO, die mit paramagnetischen Metallionen wie  $Mn^{2+}$  oder  $Ni^{2+}$  dotiert sind. Manche dieser dotierten Metalloxide zeigen einen Riesenmagnetwiderstand und sind daher vielversprechende Materialien für Spintronics.<sup>[20,21]</sup> Bisher sind Single-Source-Heterometallvorstufen zur Herstellung dieses Materialtyps unbekannt.

Wir berichten hier über molekulare Cluster mit Heterocuban-Architektur des Typs  $[M_{4-y}^1 M_y^2 (LH)_4]^{4+} (OAc)_{4-x} (ClO_4)_x$  ( $\cong M_{4-y}^1 M_y^2 O_4$ ; siehe Schema 1) mit einem einfach deprotonierten Dipyridyldiol (LH) als chelatbildender Ligand und ihre Verwendung zur Präparation von metalldotierten Übergangsmetalloxiden. Wir zeigen, dass 1)  $[M_4 O_4]$ -Monometallcluster geeignete Single-Source-Vorstufen für nanoskalierte Oxide sind, 2) Bimetalcluster  $[M_{4-y}^1 M_y^2 O_4]$  mit den Metallen  $M^{1,2} = Mn, Co, Ni, Zn$  in jeder Kombination und Permutation einfach zugänglich sind und 3) aus diesen Bimetalclustern nanoskalierte Bimetalloxide hergestellt werden können. Die vorgestellten Oxocluster sind die kleinstmöglichen molekularen Bausteine für die gewünschten Bimetalloxid-Nanostrukturen. (siehe Schema 1).

1) Präparation von nanoskalierten Oxiden ausgehend von  $[M_4 O_4]$ -Monometallvorstufen. Um die Verwendungsmöglichkeiten der beschriebenen Cluster als Vorstufen zu testen, wurde das Thermolyseverhalten unterschiedlicher Monometallverbindungen  $[M_4 O_4]$  durch Thermogravimetrie (TGA) und Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) untersucht. Exemplarisch sind in Abbildung 1 die Daten des  $[Zn_4 O_4]$ -Clusters gezeigt. Sowohl unter Schutzgasatmosphäre (Ar) als auch unter oxidativen Bedingungen (20 Vol.-%  $O_2$ ) wird laut PXRD phasenreines Zinkoxid erhalten, was die Eignung von  $[Zn_4 O_4]$  als Single-Source-Vorstufe für ZnO bestätigt. Durch TG-Analysen konnte gezeigt werden, dass die Gegenwart von Sauerstoff während der Thermolyse die vollständige

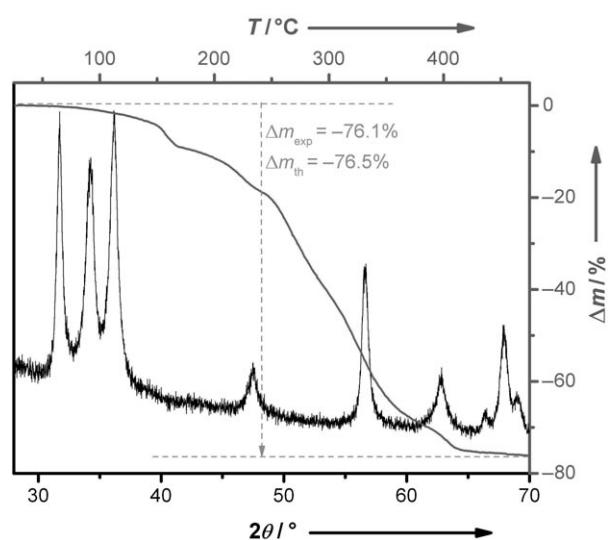
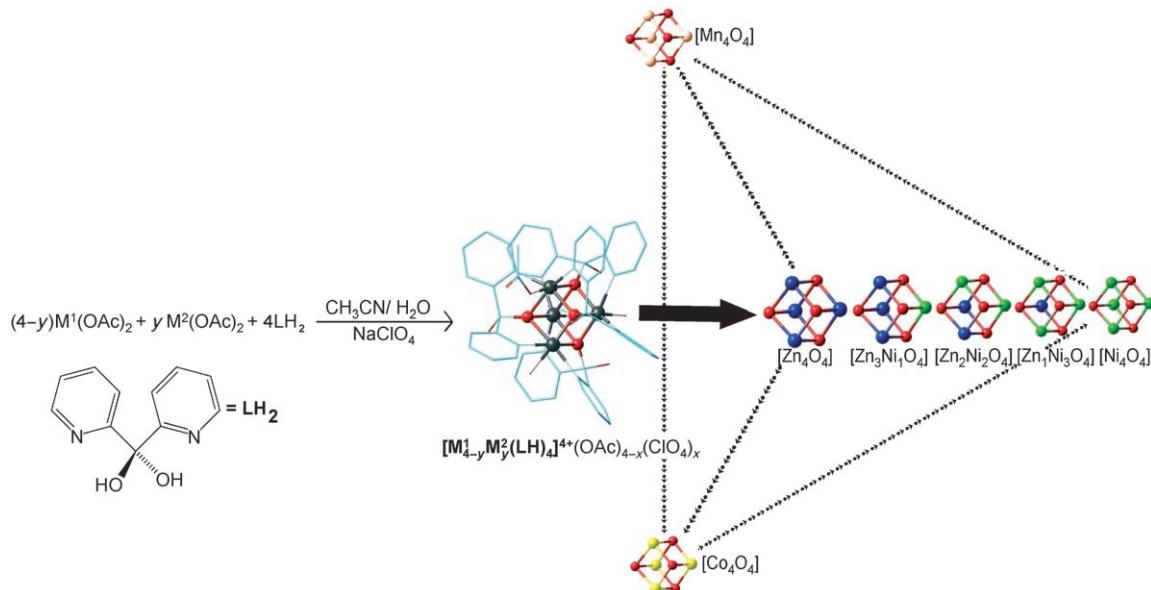


Abbildung 1. Röntgenpulverdiffraktogramm des  $[Zn_4 O_4]$ -Clusters (schwarz) und Thermogravimetriekurve der Thermolyse (grau). Der experimentelle Masseverlust entspricht nahezu vollständig dem theoretischen Masseverlust einer ZnO-Bildung.

Entfernung der organischen Liganden erleichtert. Abgesehen davon, dass man auf diesem Weg nanokristallines ZnO erhält, ist es außerdem möglich, die Größe der ZnO-Partikel zu steuern, indem man die  $[Zn_4 O_4]$ -Vorstufe bis zu einer bestimmten Temperatur  $T_d$  aufheizt und 3 Stunden bis zur vollständigen Oxidation der organischen Hülle tempert. Die Größe der erhaltenen ZnO-Partikel (bestimmt mit der Scherrer-Gleichung) hängt nahezu linear von der Temperatur  $T_d$  ab (ähnliches findet man beim Ni-ZnO-System). Ein vergleichbares Verhalten wurde auch bei anderen Monometallvorstufen beobachtet, allerdings kann die Oxidationsstufe der resultierenden Materialien von der Gegenwart von Sauerstoff



Schema 1. Kombination und Permutation von Metallen in Bimetalloxoclustern. Die Reaktionsgleichung gibt die allgemeine Syntheseroute zu den Metalloxoclustern an. Die zentrale  $M_4 O_4$ -Einheit ist in der Strukturdarstellung hervorgehoben. (Eine durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie erhaltene Struktur findet sich in den Hintergrundinformationen, S11). Das gestrichelte Tetraeder symbolisiert, welche Vorstufen zugänglich sind: Monometallcluster sind in den Ecken platziert, Bimetalcluster entlang der Kanten und Trimetalcluster (hier nicht gezeigt) auf den Flächen.

während der Thermolyse abhängen [Gl. (1a–d)]. Zur Synthese der Bimetalloxide wurden durchweg oxidierende Bedingungen angewendet.



2) Präparation von Bimetallheterocubanen  $[\text{M}_{4-y}^1\text{M}_y^2\text{O}_4]$  als Vorstufen. Statt nur einer Sorte von Metallacetaten wurden in den weiteren Studien Mischungen von je zwei Metallacetaten eingesetzt, um die entsprechenden Bimetallheterocubane zu synthetisieren, die bis dahin unbekannt waren (Schema 1). Sämtliche Kombinationen und Permutationen von gemischten Bimetallclustern  $[\text{M}_{4-y}^1\text{M}_y^2\text{O}_4]$  ( $\text{M}^{1,2} = \text{Mn, Co, Ni, Zn}$ ; siehe Schema 1) wurden auf diese Weise in einkristalliner Form erhalten (siehe Hintergrundinformationen, SI2). Wegen des kationischen Charakters des Oxoclusterkerns kann die Bildung der Moleküle durch Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) verfolgt werden. Vermessen wurden Acetonitril-Lösungen, die jeweils durch Auflösen eines einzelnen Einkristalls erhalten wurden. In Abbildung 2 sind exemplarisch die Spektren für die Kombinationen Zn/Ni, Zn/Co und Co/Ni gezeigt. Das jeweils intensivste Signal kann dem Cluster-Ion des Typs  $[\text{M}_{4-y}^1\text{M}_y^2(\text{LH})_2(\text{L})_2]^{2+}$  ( $\cong [\text{M}_{4-y}^1\text{M}_y^2\text{O}_4]^{2+}$ ) zugeordnet werden. Hierbei sind alle Gegenionen abdissoziiert und zwei Dipyridyldiolgruppen zusätzlich deprotoniert, was zu einer Nettoladung von +2 führt. Signale von einfach geladenen Spezies und von Komplexen mit unterschiedlichen Perchlorat-Acetat-Verhältnissen wurden ebenfalls beobachtet, im weiteren Verlauf betrachten wir jedoch nur das intensivste Signal. Ein breites, um  $m/z$  550 zentriertes Signal wurde für die Reaktionsmischung mit dem molaren Verhältnis  $\text{Zn}^{2+}/\text{Ni}^{2+} = 3:1$  beobachtet (Abbildung 2a). Die berechneten

Verteilungsmuster mehrerer Oxocluster zeigen, dass dieses Signal aus einer Überlagerung von Spezies unterschiedlicher molekularer Zusammensetzung resultiert. Die Entfaltung des Signals ergibt, dass die Lösung 73 %  $[\text{Zn}_3\text{NiO}_4]^{2+}$  neben 22 %  $[\text{Zn}_4\text{O}_4]^{2+}$  und 5 %  $[\text{Zn}_2\text{Ni}_2\text{O}_4]^{2+}$  enthält. Aus entropischen Gründen ist die Bildung von Oxoclustern unterschiedlicher Zusammensetzung durchaus zu erwarten. Es wurde auch überprüft, ob ein wechselseitiges Austauschgleichgewicht in Lösung ausgeschlossen werden kann. Reines  $[\text{Zn}_4\text{O}_4]$  und  $[\text{Ni}_4\text{O}_4]$  wurden gemeinsam gelöst, und nach einer Äquilibrierungsphase von zwei Wochen wurde ein ESI-Massenspektrum aufgenommen. Unter diesen Bedingungen wurde keine Bildung von gemischten Clustern beobachtet. Dies und die Tatsache, dass nur ein einziger Einkristall für jede ESI-MS-Messung verwendet wurde, belegt klar, dass die Bildung der Bimetallverbindungen kein Artefakt ist, sondern dass sie in Lösung und auch im Festkörper existieren.

Für das molare Verhältnis  $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+} = 1:1$  (Abbildung 2b) wurden neben dem erwarteten  $[\text{Zn}_2\text{Co}_2]^{2+}$  in geringerer Konzentration auch die übrigen Permutationen  $[\text{Co}_4\text{O}_4]^{2+}$ ,  $[\text{ZnCo}_3\text{O}_4]^{2+}$  und  $[\text{Zn}_3\text{CoO}_4]^{2+}$  beobachtet. Prinzipiell können alle Kombinationen von gemischten Metallclustern mit  $\text{M}^{1,2} = \text{Mn, Co, Ni und Zn}$  erhalten werden. Dies wurde mit der Bildung gemischter Cluster ausgehend vom molaren Verhältnis  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+} = 1:1$  bestätigt (Abbildung 2c). Für eine Verwendung der gemischten Metalloxocluster als Vorstufen wäre es aber von Vorteil, wenn nur eine molekulare Spezies anstatt eines Verbindungsgemisches isoliert werden könnte. Um dies zu untersuchen, wurde das System Zn/Ni als Modellsystem ausgewählt. Durch Ändern der molaren Verhältnisse der Metallionen  $\text{Zn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  von 3:1 nach 1:1 (Abbildung 3a) wurde das Gleichgewicht der molekularen Verteilung in Richtung der stärker Ni-haltigen Oxocluster verschoben (vgl. mit Abbildung 2a). Die Breite der Verteilung wurde hierdurch aber nicht beeinflusst. Da die Cluster sowohl in Acetonitril als auch in Wasser gut löslich sind, untersuchten wir die Möglichkeit, Cluster unterschiedlicher Zusammensetzung durch chromatographische Methoden zu trennen. Hierzu wurde eine HPLC-Trennung über Silicagel

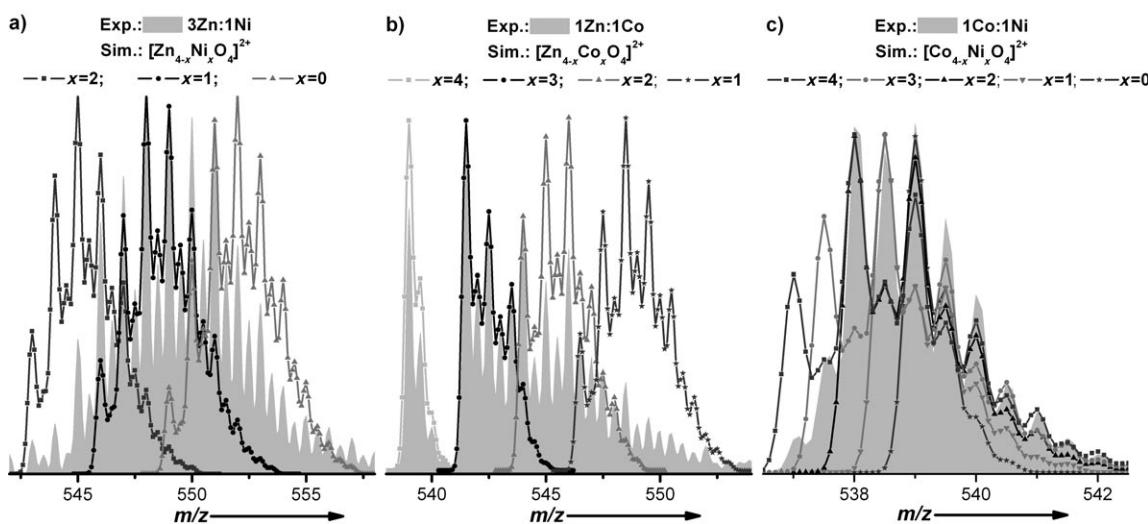
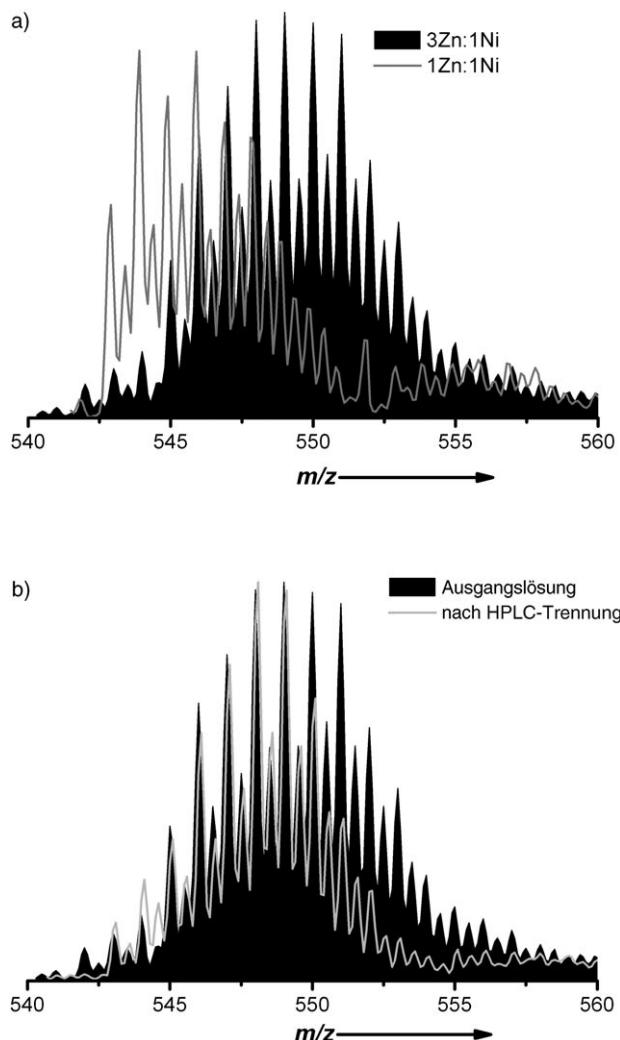


Abbildung 2. ESI-MS von gemischten Metallclustern: a) Zn/Ni, b) Zn/Co, c) Co/Ni. Graue Flächen: gemessene Spektren, gekennzeichnete Linien: erwartete Muster für die entsprechenden Zusammensetzung.



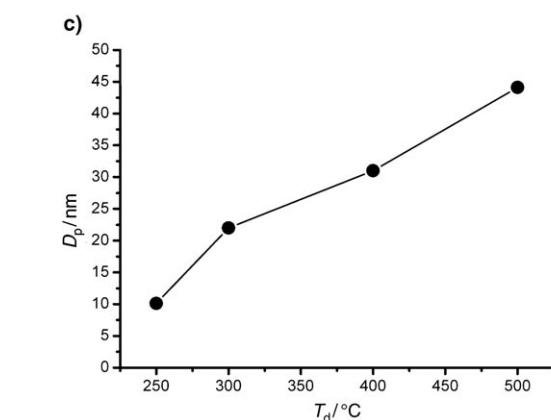
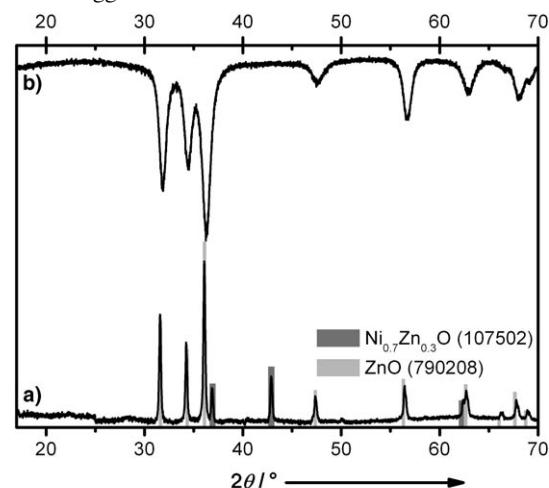
**Abbildung 3.** Veränderung der Gleichgewichtsverteilungen gemischter Zn,Ni-Oxocluster gegenüber der anfänglichen Verteilung (schwarze Fläche): a) durch Änderung des Anfangsverhältnisses der eingesetzten Metallacetate (graue Linie) oder b) durch chromatographische Trennung (graue Linie).

mit einer Natriumacetat-Pufferlösung als Eluens vorgenommen. Tatsächlich können Fraktionen mit einer schmaleren molekularen Verteilung der Oxocluster aufgefangen werden (Abbildung 3 b). Das resultierende Massenspektrum zeigt nun eine gute Übereinstimmung mit dem erwarteten Muster für den reinen  $[Zn_3NiO_4]^{2+}$ -Cluster (siehe Abbildung 2 a).

3) Präparation von Bimetalloxid-Nanopartikeln aus Bimetallvorstufen. Die reine  $[Zn_3NiO_4]$ -Verbindung, die auf die beschriebene Weise erhalten wurde, konnte nun für die Synthese oxidischer Materialien eingesetzt werden. Die Bildung eines Nickel-dotierten Zinkoxids ist jedoch durch die unterschiedlichen Koordinationsgeometrien der Metalle in den oxidischen Matrices erschwert (tetraedrisches  $Zn^{2+}$  in ZnO, oktaedrisches  $Ni^{2+}$  in NiO), weshalb eine positive freie Mischungsenthalpie resultiert. Statt einer Entmischung könnte es auch zur Bildung eines Spinells kommen, allerdings sind Spinelle für das Ni,Zn,O-System unbekannt. Es ist daher anzunehmen, dass die Thermolyse der  $[Zn_3NiO_4]$ -Vorstufe zur Entmischung unter Bildung einer „Zink-gesättigten“

NiO-Phase und einer „Nickel-gesättigten“ ZnO-Phase führt. Tatsächlich wurde für eine Probe von  $[Zn_3NiO_4]$ , die bei  $T = 500^\circ\text{C}$  zersetzt und weitere drei Stunden bei dieser Temperatur getempert wurde, die Entmischung durch ein Röntgenpulverdiffraktogramm belegt (Abbildung 4 a). Die Reflexe werden  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}O$  (Partikeldurchmesser  $D_p = 44.2 \text{ nm}$ ) und ZnO zugeordnet. Die Bildung der bekannten  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}O$ -Phase lässt sich leicht einsehen, da  $Zn^{2+}$  auch die oktaedrische Koordination bereitwillig einnimmt.

Durch Thermolyse der Vorstufe bei tieferer Temperatur werden kleinere Partikel erhalten. Es wurde bereits erwähnt, dass unter den beschriebenen Bedingungen die Abhängigkeit zwischen der Partikelgröße und  $T_d$  praktisch linear ist (Abbildung 4 c). Somit ist es möglich, die Partikelgröße in gewissem Umfang zu steuern. Das Material, das bei  $T_d = 250^\circ\text{C}$  erhalten wurde, weist Partikelgrößen von lediglich  $10.1 \text{ nm}$  auf. Überraschenderweise findet man im PXRD dieses Materials ausschließlich Reflexe für ZnO, während eine NiO-Phase röntgenographisch nicht detektierbar ist (Abbildung 4 b). EDX-Spektren (siehe Hintergrundinformationen), die von Agglomeraten solcher Partikel aufgenommen wurden, belegen einen Nickelgehalt von ca. 30 %, allerdings kann durch EDX alleine nicht darauf geschlossen werden, dass diese Agglomerate nicht auch Partikel unterschiedlicher



**Abbildung 4.** Röntgenpulverdiffraktogramm des Materials, das durch die Zersetzung von  $[Zn_3NiO_4]$  bei  $T_d = 500^\circ\text{C}$  (a) und  $T_d = 250^\circ\text{C}$  (b) erhalten wurde. c) Abhängigkeit der Partikelgröße von der Zersetzungstemperatur.

Zusammensetzung enthalten. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (siehe Hintergrundinformationen SI2) belegen jedoch, dass die Agglomerate nicht amorph sind und außerdem die Partikelgrößen den durch Röntgenstreuung ermittelten Größen ähneln. Daher erscheint es unwahrscheinlich, dass das Material eine amorphe NiO-Phase enthält, die im PXRD nicht in Erscheinung treten würde.

Eine andere Möglichkeit, die an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden kann, ist ein dünner NiO-Film, der die ZnO-Nanopartikel bedeckt. Um diesen Sachverhalt gründlicher zu analysieren, wurden die lokalen Strukturen der Zn- und Ni-Zentren einer bei 250 °C zersetzenen Probe mit Röntgenabsorptionsspektroskopie an der K-Kante (XAS) (bei 9659.0 und 8333.0 eV) untersucht. Anhand dieser Ergebnisse lässt sich eine kristalline Umgebung der Ni-Zentren erkennen, weshalb auszuschließen ist, dass kleine amorphe NiO-Partikel im ZnO dispergiert sind. Der Ni-O-Abstand, der durch einen Angleich an das erste Signal in der Fourier-Transformierten von  $\chi$  erhalten wurde, beträgt 2.07 Å. Unsere Untersuchungen deuten auf eine Koordinationszahl des Ni<sup>2+</sup> von 4 hin. Des Weiteren ist der Ni-Ni-Abstand eindeutig zu klein, um mit einer getrennten NiO-Phase erklärbar zu sein (Abbildung 5). Kleine Abweichungen in der kantennahen Röntgenabsorptionsfeinstruktur (XANES) von Nickel bestätigen diese Hypothese. Eine NiO-Schicht auf den ZnO-Partikeln würde Ni-Ni-Abstände ergeben, die näher am erwarteten Wert für NiO sind. Daher vermuten wir, dass die Vorstellung, wonach Zn<sup>2+</sup>-Zentren im ZnO-Gitter durch Ni<sup>2+</sup> substituiert sind, korrekt ist. Die Annahme wird durch Modellierung der XAS-Daten unter Berücksichtigung dieses Strukturvorschlags gestützt (siehe Hintergrundinformationen SI3).

Wenn man alle Daten (den Aufbau der Vorstufen, die milden Thermolysebedingungen, TEM/EDX, PXRD, EXAFS) zusammen betrachtet, erscheint es plausibel, dass die molekulare Präorganisation der [Zn<sub>3</sub>NiO<sub>4</sub>]-Vorstufe für die Bildung des Ni-dotierten ZnO ausschlaggebend ist, allerdings nur bei kleinen Partikelgrößen.

Die Ergebnisse belegen, dass durch Skalierung eines Materials im Nanometerbereich nicht nur die Eigenschaften eines Ensembles von Atomen (Bandlücke), sondern auch das

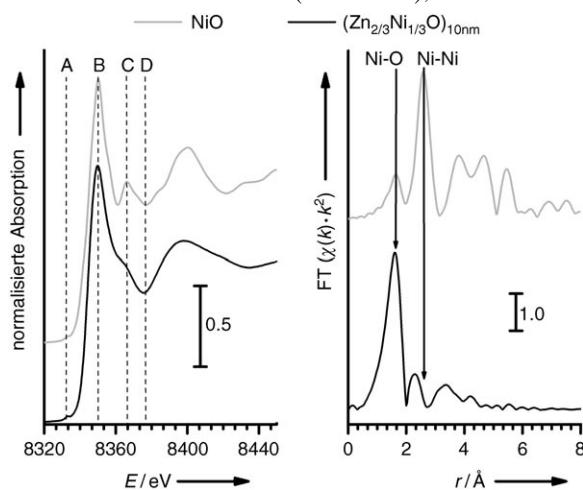


Abbildung 5. Ni-K-Kanten-XAS von NiO und  $[\text{Zn}_3\text{NiO}_4]$  ( $T_d = 250^\circ\text{C}$ ). Links: XANES-Signale A, B, C und D; rechts: Fourier-Transformation (nicht um die Phasenverschiebung korrigiert).

chemische Verhalten einzelner Atome beeinflusst werden kann. Das chemische Verhalten von Ni<sup>2+</sup> ändert sich, sobald die Partikel hinreichend klein werden. Darüber hinaus gelang es, zwei Spezies zu mischen, die normalerweise segregieren (Entmischung zu ZnO und NiO).

Der Grund für dieses ungewöhnliche Verhalten ist vermutlich sehr einfach. Auf der Nanoskala ist die gesamte freie Enthalpie eines Systems,  $\Delta G_{\text{tot}}$ , mit abnehmender Partikelgröße zunehmend abhängig von der freien Grenzflächenenthalpie,  $dG \propto (\partial G/\partial A)dA$ . Während  $\Delta G_{\text{tot}}$  eines makroskopischen Kristalls hauptsächlich durch die freie Mischungsenthalpie,  $\Delta G_{\text{mix}}$ , bestimmt wird und die freie Grenzflächenenthalpie,  $\Delta G_{\text{if}}$ , vernachlässigbar ist, ändert sich die Situation im Nanometerbereich –  $\Delta G_{\text{mix}}$  und  $\Delta G_{\text{if}}$  sind in gewisser Weise gegenläufig. Einerseits führt ein positives  $\Delta G_{\text{mix}}$  zu einer spontanen Entmischung und fördert damit die Bildung von neuen, entmischten Partikeln, andererseits ist die Bildung von kleineren Partikeln aus einem größeren aufgrund der stets positiven  $\Delta G_{\text{if}}$  wenig begünstigt. Unter Bedingungen, bei denen der Massentransport eingeschränkt ist – etwa bei den moderaten Thermolysetemperaturen, die zur Herstellung der kleinen oxidischen Nanopartikel angewandt wurden –, wird die freie Entmischungsenthalpie durch die freie Grenzflächenenthalpie überkompensiert, sodass keine Entmischung stattfindet. Dies wiederum führt zu der Bildung von Partikeln mit ungewöhnlicher Mikrostruktur, etwa den ZnO-Partikeln, die mit einem hohen Anteil an tetraedrischem Ni<sup>2+</sup> dotiert sind. Da dieses Wechselspiel von  $\Delta G_{\text{if}}$  und  $\Delta G_{\text{mix}}$  eine grundlegende Erscheinung ist, sollten sich ähnliche Phänomene auch bei anderen Systemen beobachten lassen.

Eingegangen am 6. April 2005,  
veränderte Fassung am 5. September 2005  
Online veröffentlicht am 21. November 2005

**Stichwörter:** Heterocubane · Metallacetate · Nanopartikel · Übergangsmetalloxide

- [1] J. H. Fendler, F. C. Meldrum, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 607.
- [2] C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas, P. P. Edwards, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 27.
- [3] N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1179.
- [4] M. Niederberger, N. Pinna, J. Polleux, A. Antonietti, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2270.
- [5] M. Jansen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3896; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3746.
- [6] N. Herron, D. L. Thorn, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1173.
- [7] V. Ischenko, S. Polarz, D. Grote, V. Stavarache, K. Fink, M. Driess, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, DOI: 10.1002/adfm.200500087.
- [8] S. L. Cumberland, K. M. Hanif, A. Javier, G. A. Khitrov, G. F. Strouse, S. M. Woessner, C. S. Yun, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1576.
- [9] M. Niederberger, G. Garnweinert, N. Pinna, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9120.
- [10] S. Mathur, M. Veith, M. Haas, A. Shen, N. Lecerf, V. Huch, S. Hufner, R. Haberkorn, H. P. Beck, M. Jilavi, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 1921.
- [11] J. F. Eichler, O. Just, W. S. Rees, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3139.
- [12] G. A. Seisenbaeva, E. V. Suslova, M. Kritikos, V. G. Kessler, L. Rapenne, M. Andrieux, F. Chassagneux, S. Parola, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3150.
- [13] S. Mathur, M. Veith, R. Rapalaviciute, H. Shen, G. F. Goya, W. L. Martins, T. S. Berquo, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1906.

- [14] J. H. Thurston, T. O. Ely, D. Trahan, K. H. Whitmire, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4407.
- [15] H. O. Davies, A. C. Jones, T. J. Leedham, P. O'Brien, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2315.
- [16] C. L. Carnes, P. N. Kapoor, K. J. Klabunde, J. Bonevich, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2922.
- [17] M. Veith, S. Mathur, C. Mathur, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1005.
- [18] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *180*, 967.
- [19] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 102.
- [20] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D. D. Awschalom, *Nature* **1999**, *402*, 790.
- [21] P. Ball, *Nature* **2000**, *404*, 918.
- [22] M.-L. Tong, S.-L. Zheng, J.-X. Tong, H. K. Lee, X.-M. Chen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, *124*, 1727.