

# Steuerung der Bindungsstärke von CO auf Cobaltclustern durch Coadsorption von H<sub>2</sub>\*\*

Ingmar Swart, André Fielicke,\* David M. Rayner, Gerard Meijer, Bert M. Weckhuysen und Frank M. F. de Groot\*

Reaktionen von kleinen Molekülen mit Übergangsmetallnanopartikeln haben in den vergangenen Jahrzehnten starkes Interesse hervorgerufen, da sie grundlegende Erkenntnisse für die heterogene Katalyse und Wasserstoffspeicherung liefern können.<sup>[1–4]</sup> Die Reaktion von H<sub>2</sub> und CO auf Eisen- und Cobaltnanopartikeln wurde, aufgrund der Relevanz für den Fischer-Tropsch-Prozess, bei dem Synthesegas in langkettige Kohlenwasserstoffe umgewandelt wird, intensiv untersucht. In diesem Prozess ist der Bruch der C-O-Bindung ein wichtiger Teilschritt. Geeignete Katalysatoren (Fe, Ru oder Co) erhöhen die Elektronendichte in den antibindenden Orbitalen der C-O-Bindung, sodass diese geschwächt und aktiviert wird. Diese Aktivierung, und damit auch die Reaktivität von CO gegenüber H<sub>2</sub>, kann über die Elektronendichte am Metallnanopartikel gesteuert werden.

Hier beschreiben wir die Coadsorption von H<sub>2</sub> und CO auf kleinen kationischen Cobaltclustern ([Co<sub>n</sub>]<sup>+</sup>, *n* = 4–20) in der Gasphase, insbesondere deren Einfluss auf die C-O-Bindung. Wir zeigen, wie die Adsorption von H<sub>2</sub> die C-O-Bindungsstärke über die für die Rückbindung verfügbare Elektronendichte beeinflusst und dass jedes adsorbierte H-Atom dem Cluster, je nach Größe, formal 0.09–0.25 Elektronen entzieht.

Die Stärke der C-O-Bindung wurde schwingungsspektroskopisch analysiert, wobei Infrarot-Mehrphotonendissoziations(IR-MPD)-Spektroskopie für die Messung der IR-

Spektren der hydrierten Monocarbonyl-Komplexe im Bereich der C-O-Streckschwingung (1600–2200 cm<sup>–1</sup>) eingesetzt wurde. Ein Molekularstrahl aus Clusterkomplexen wird mit dem IR-Lichtstrahl des „Free Electron Laser for Infrared eXperiments“ (FELIX)<sup>[5]</sup> gegenläufig überlagert. Ist die Frequenz der IR-Photonen in Resonanz mit einem Schwingungsübergang, so absorbiert der Komplex Photonen. Die aufeinanderfolgende Absorption von mehreren Photonen heizt den Clusterkomplex auf und kann schließlich zur Photofragmentierung führen. IR-Spektren werden aus dem Verlauf der Dissoziationsausbeute der Komplexe in Abhängigkeit von der Laserfrequenz erhalten. Details des Experimentes wurden bereits an anderer Stelle beschrieben.<sup>[6–8]</sup>

Die IR-MPD-Spektren von [Co<sub>11</sub>H<sub>m</sub>CO]<sup>+</sup> (*m* = 0, 2, 4, 10 und 12) sind in Abbildung 1 a dargestellt. Zwischen 1600 und 1950 cm<sup>–1</sup> finden sich keine Banden, was darauf hinweist, dass CO ausschließlich terminal ( $\mu^1$ ) an die mit H-Atomen bedeckten [Co<sub>n</sub>]<sup>+</sup>-Cluster bindet. Dies wurde auch für die CO-Adsorption an reinen [Co<sub>n</sub>]<sup>+</sup>-Clustern gefunden.<sup>[9]</sup> H<sub>2</sub> adsorbiert dissoziativ an kationische Cobaltcluster.<sup>[10]</sup> Die Werte für  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  sind in Abbildung 1 b gegen die Zahl der coadsorbierten H-Atome für Komplexe mit 4, 5, 7, 9 und 11 Cobaltatomen aufgetragen. Mit zunehmender H-Atom-Bedeckung erhöht sich die C-O-Streckschwingungsfrequenz (ausgedrückt als  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ ). Dieses Verhalten wurde für alle untersuchten Cluster mit Ausnahme von [Co<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, [Co<sub>8</sub>]<sup>+</sup> und [Co<sub>9</sub>]<sup>+</sup> gefunden, bei denen  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  nach der Adsorption des ersten H<sub>2</sub>-Moleküls abnahm. Für die entsprechenden H-gesättigten Komplexe ([Co<sub>7</sub>H<sub>8</sub>CO]<sup>+</sup>, [Co<sub>8</sub>H<sub>8</sub>CO]<sup>+</sup> und [Co<sub>9</sub>H<sub>8</sub>CO]<sup>+</sup>) liegt die C-O-Streckschwingung aber auch höher als in den Monocarbonyl-Komplexen [Co<sub>n</sub>CO]<sup>+</sup>. Die anfängliche Abnahme von  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  geht einher mit einer besonders niedrigen Reaktivität dieser Cluster gegenüber Wasserstoff.<sup>[11]</sup> Für kleine Cluster verändert sich  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  linear mit der Wasserstoffbedeckung, wobei die Steigung mit zunehmender Clustergröße abnimmt. Da größere Cluster besonders leicht mit H<sub>2</sub> reagieren, konnte  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  für diese nicht bei mittleren H-Bedeckungen bestimmt werden. Die  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Werte für Monocarbonyl- und H-gesättigte Monocarbonyl-Komplexe sind in den Hintergrundinformationen angegeben.

Die Bindung zwischen Übergangsmetallatom und CO-Molekül wird klassisch durch Übertragung von Elektronendichte aus dem 5 $\sigma$ -Orbital von CO zum Metall (Hinbindung) und aus gefüllten d-Orbitalen des Metalls in die 2 $\pi^*$ -Orbitale des CO-Moleküls (Rückbindung) beschrieben.<sup>[12–14]</sup> Die 2 $\pi^*$ -Orbitale haben C-O-antibindenden Charakter. Die C-O-Streckschwingungsfrequenz ist ein Maß für die Stärke der C-O-Bindung und daher auch für den Besetzungsgrad der 2 $\pi^*$ -Orbitale. Nach Adsorption von CO auf einem Übergangs-

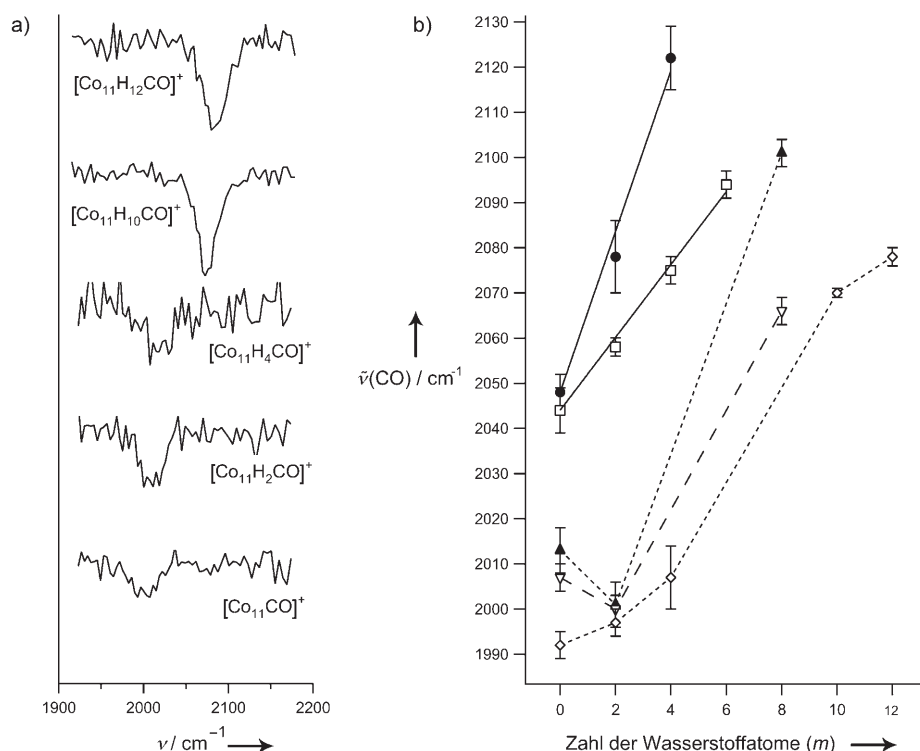
[\*] Dr. A. Fielicke, Prof. Dr. G. Meijer  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-8413-5603  
E-Mail: fielicke@fhi-berlin.mpg.de

I. Swart, Prof. Dr. Ir. B. M. Weckhuysen, Dr. F. M. F. de Groot  
Inorganic Chemistry and Catalysis, Department of Chemistry  
Faculty of Science, Utrecht University  
Sorbonnelaan 16, 3584 CA, Utrecht (Niederlande)  
Fax: (+31) 30-251-1027  
E-Mail: f.m.f.degroot@chem.uu.nl

Dr. D. M. Rayner  
Steacie Institute for Molecular Sciences  
National Research Council, 100 Sussex Drive  
Ottawa, ON K1A0R6 (Kanada)

[\*\*] Wir bedanken uns für die Unterstützung durch die Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (FOM), die uns Strahlzeit bei FELIX zur Verfügung stellte, und den Mitarbeitern an FELIX, insbesondere Dr. A. F. G. van der Meer und Dr. B. Redlich, für ihre engagierte Mithilfe. Ferner danken wir NWO-CW und NRSCC für finanzielle Unterstützung.

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



**Abbildung 1.** a) IR-MPD-Spektren von  $[\text{Co}_{11}\text{H}_m\text{CO}]^+$ -Komplexen mit 0, 2, 4, 10 und 12 coadsorbierten H-Atomen im Bereich der C-O-Streckschwingung. b) Frequenz der C-O-Streckschwingung in Abhängigkeit von der Zahl der coadsorbierten H-Atome für Komplexe mit 4 (●), 5 (○), 7 (▲), 9 (▽) und 11 Cobaltatomen (◇). Durchgezogene Linien entsprechen einem Verlauf nach Gleichung (3). Gestrichelte Linien illustrieren Trends.

metall wird die C-O-Bindung gewöhnlich infolge der zunehmenden Besetzung der antibindenden  $2\pi^*$ -Orbitale geschwächt. Dies zeigt sich in den  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Werten, die gegenüber denen von CO in der Gasphase zu niedrigeren Frequenzen verschoben sind. Aus Abbildung 1b geht hervor, dass die Coadsorption von  $\text{H}_2$  im Allgemeinen die C-O-Bindung stärkt. Durch Adsorption von  $\text{H}_2$  auf  $[\text{Co}_n\text{CO}]^+$ -Komplexen werden Elektronen des Metallclusters in Co-H-Bindungen lokalisiert, sodass diese nicht mehr für die Rückbindung in die  $2\pi^*$ -Orbitale von CO verfügbar sind.<sup>[15,16]</sup> Coadsorption von  $\text{H}_2$  verringert daher die Besetzung der  $2\pi^*$ -Orbitale und erhöht die C-O-Streckschwingungsfrequenz. Mit diesem qualitativen Modell wurden auch Änderungen von  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  für CO auf trägerfixierten und mit Wasserstoff bedeckten Nickel- und Cobaltpartikeln erklärt.<sup>[17,18]</sup>

Frühere Untersuchungen zum Ladungseinfluss auf  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  in Cobaltcluster-Monocarbonyl-Komplexen<sup>[9]</sup> können nun genutzt werden, um den Ladungstransfer in die Co-H-Bindungen zu quantifizieren. Man findet beispielsweise für  $[\text{Co}_{11}\text{CO}]^{+/0/-}$   $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Werte von 1992, 1943 bzw. 1868 cm⁻¹, entsprechend einer Änderung um 62 cm⁻¹ pro Ladungseinheit  $z$  für einen Cluster mit der Ladung  $ze$  ( $e$  ist die Elementarladung). Dieses Ergebnis lässt sich mit der Abhängigkeit von  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  von der Zahl der coadsorbierten H-Atome ( $m$ ) vergleichen, die für  $[\text{Co}_{11}\text{H}_m\text{CO}]^+$  eine mittlere Änderung um 8 cm⁻¹ pro H-Atom ergibt. Die Anlagerung eines H-Atoms hat im Mittel also die gleiche Wirkung wie  $8/62 = 0.13$  einer positiven Ladung.

Generell lässt sich unser quantitatives Modell<sup>[9]</sup> der Ladungsabhängigkeit von  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  in Cluster-Monocarbonylen der späten Übergangsmetalle um die Beschreibung des Ladungstransfers in den  $[\text{Co}_n(\text{CO})\text{H}_m]^+$ -Komplexen erweitern. Das Modell berücksichtigt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen der Clusterladung und dem CO-Dipol sowie den Einfluss des Transfers von Elektronendichte vom Metall in die  $2\pi^*$ -Orbitale von CO. Ein Clustergrößeneffekt entsteht durch die Delokalisierung der Ladung über die Oberfläche des Clusters. Das Zutreffen dieser Annahmen wurde bereits an anderer Stelle gezeigt.<sup>[9,19]</sup>

Der Einfluss der  $\text{H}_2$ -Coadsorption wird durch einen zusätzlichen Term in Gleichung (1) berücksichtigt, die die Besetzung  $P(2\pi)$  der  $2\pi^*$ -Orbitale beschreibt.

$$P(2\pi) = P(2\pi)_\infty - \frac{\gamma z}{n_s} - \frac{\gamma \sum_i^{n_H} \delta_i}{n_s} \quad (1)$$

Der erste Summand in Gleichung (1),  $P(2\pi)_\infty$ , ist die Besetzung der  $2\pi^*$ -Orbitale für ein CO-Molekül, das auf einem unendlich großen Cluster adsorbiert ist. Der zweite Term beschreibt die Änderung der Besetzung aufgrund der Ladung des Clusters ( $ze$ ), die über alle Oberflächenatome verteilt ist. Dieser Term ist umgekehrt proportional zur Zahl der Oberflächenatome  $n_s$  mit einer Proportionalitätskonstante  $\gamma$ . Schließlich wird angenommen, dass die Lokalisierung von Elektronendichte in der  $i$ -ten Co-H-Bindung den gleichen Effekt zeigt wie eine Ladungsänderung des Komplexes  $[\text{Co}_n\text{CO}]^+$  um  $\delta_i e$ . Aufgrund von möglichen Änderungen in der Co-H-Wechselwirkung mit der Bedeckung kann der Parameter  $\delta$  von  $i$  abhängen. Schließlich ergibt sich Gleichung (2) für  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  analog zur Herleitung in Lit. [9].

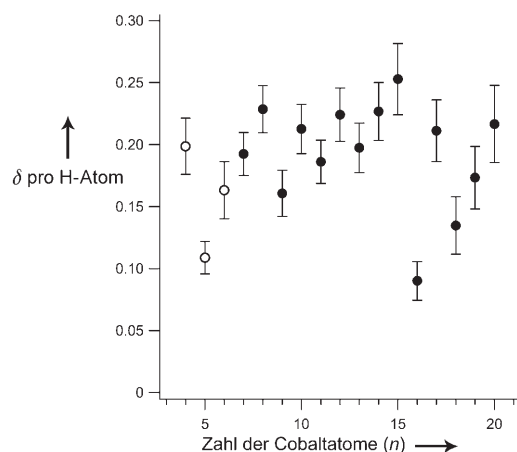
$$\tilde{\nu}(\text{CO}) = \tilde{\nu}(\text{CO})_0 + \frac{\gamma^* \sum_i^{n_H} \delta}{n_s} \quad (2)$$

Dabei ist  $\tilde{\nu}(\text{CO})_0 = \tilde{\nu}_\infty + \Delta\tilde{\nu}_{\text{ES}} + \gamma^* z/n_s$  die Frequenz für die jeweilige Clustergröße in Abwesenheit von H und  $\gamma^* = \tilde{\nu}_\infty \beta \gamma / 2F_\infty$ .  $\tilde{\nu}_\infty$  stellt den extrapolierten Wert von  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  für CO dar, das auf einem unendlich großen Cluster adsorbiert ist (mit der C-O-Kraftkonstante  $F_\infty$ ).  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{ES}}$  ist die Änderung durch den elektrostatischen Effekt, und die Proportionalitätskonstante  $\beta$  verknüpft die Besetzung der  $2\pi^*$ -Orbitale mit der Kraftkonstante der C-O-Streckschwingung.

Hat jedes der nacheinander angelagerten H-Atome denselben Einfluss auf  $P(2\pi)$ , so zeigt auch  $\delta_i$  für jedes coadsorbierte H-Atom den gleichen Wert. Offensichtlich gilt dies für kleine Cluster mit  $n \leq 6$ , für die  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  linear von der Zahl der coadsorbierten H-Atome abhängt. In diesem Fall gilt die vereinfachte Gleichung (3).

$$\tilde{\nu}(\text{CO}) = \tilde{\nu}(\text{CO})_0 + \frac{\gamma^* n_{\text{H}} \delta_i}{n_{\text{S}}} \quad (3)$$

Hierin ist  $\gamma^* \delta/n_{\text{S}}$  die Änderung pro adsorbiertem H-Atom, die sich aus dem Anstieg der Auftragung von  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  gegen  $n_{\text{H}}$  ergibt. Regressionsgeraden entsprechend Gleichung (3) sind in Abbildung 1b als durchgezogene Linien dargestellt. Für größere Cluster ist die Zahl der Messpunkte unzureichend, um einen linearen Zusammenhang sicher zu belegen, jedoch wurde für die gesättigten Komplexe ein mittlerer  $\delta$ -Wert entsprechend Gleichung (3) aus den Literaturwerten für  $\tilde{\nu}(\text{CO})_0$  und  $\gamma^*/n_{\text{S}}$  bestimmt.<sup>[9]</sup> Mit diesen Daten lässt sich der Elektronentransfer zu den coadsorbierten H-Atomen quantifizieren. Die  $\delta$ -Werte für Cluster aus 4–20 Metallatomen reichen, je nach Clustergröße, von 0.09 bis 0.25 Elektronen pro H-Atom (Abbildung 2). Es gibt keinen



**Abbildung 2.** Mittlere  $\delta$ -Werte für  $[\text{Co}_n]^+$ -Cluster ( $n = 4\text{--}20$ ). Werte, die durch Regression nach Gleichung (3) erhalten wurden, sind als offene Symbole dargestellt. Wurden nur die Werte für Monocarbonyl- und H-gesättigte Komplexe verwendet, ist  $\delta$  durch ein gefülltes Symbol gekennzeichnet.

offensichtlichen Zusammenhang zwischen der Größenabhängigkeit von  $\delta$  und bekannten elektronischen oder strukturellen Eigenschaften der Cluster. Die beobachtete lineare Korrelation von  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  und der H-Bedeckung zeigt, dass CO den Elektronentransfer zwischen Cluster und H-Atomen nicht wesentlich beeinflusst. Daher lässt sich CO als Sonde für die Elektronendichte in Clusterkomplexen wie  $[\text{Co}_n(\text{CO})\text{H}_2]^+$  nutzen.

Nach Gleichung (3) ändert sich  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ , sofern das Verhältnis  $n_{\text{H}}/n_{\text{S}}$  nicht zu klein ist. Daraus folgt, dass eine Änderung von  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  auch für auf großen Partikeln adsorbiertes CO beobachtet werden sollte, wenn diese eine ausreichend hohe Wasserstoffbedeckung haben. Tatsächlich wurde eine

solche Verschiebung von  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  zu höheren Frequenzen für die Coadsorption von CO und  $\text{H}_2$  auf  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ - und Ni-Oberflächen nachgewiesen;<sup>[18,20–25]</sup> für Nickel wurde sie auch aus DFT-Rechnungen erhalten.<sup>[26]</sup>

Die bisherige Diskussion kann nicht die anfängliche Abnahme von  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  für  $[\text{Co}_7(\text{CO})\text{H}_2]^+$ ,  $[\text{Co}_8(\text{CO})\text{H}_2]^+$  und  $[\text{Co}_9(\text{CO})\text{H}_2]^+$  erklären. Nach dem beschriebenen Modell der Ladungslokalisation sollte in diesen Komplexen eine höhere Elektronendichte für die Rückbindung in die  $2\pi^*$ -Orbitale verfügbar sein als in den Monocarbonyl-Komplexen  $[\text{Co}_n(\text{CO})]^+$ . Das Verhalten der meisten Komplexe legt nahe, dass H-Atome, die als Hydrid binden,  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  immer ansteigen lassen. In den drei Ausnahmefällen  $[\text{Co}_7(\text{CO})\text{H}_2]^+$ ,  $[\text{Co}_8(\text{CO})\text{H}_2]^+$  und  $[\text{Co}_9(\text{CO})\text{H}_2]^+$  ist der Wasserstoff daher vermutlich auf grundsätzlich andere Art, möglicherweise molekular, gebunden. Verbindungen mit Wasserstoffmolekülen als Liganden sind als „nichtklassische Hydride“ in der metallorganischen Chemie bekannt.<sup>[27]</sup> Die Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung in diesen Systemen führt zu einem effektiven Transfer von Elektronendichte vom  $\text{H}_2$  zum Metallatom. Liegt molekulares  $\text{H}_2$  in  $[\text{Co}_7(\text{CO})\text{H}_2]^+$ ,  $[\text{Co}_8(\text{CO})\text{H}_2]^+$  und  $[\text{Co}_9(\text{CO})\text{H}_2]^+$  vor, sollte sich  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  verringern, was auch beobachtet wird. Dieses Resultat erscheint uns bemerkenswert, da bisher allgemein angenommen wurde, dass  $\text{H}_2$  dissoziativ an Übergangsmetallcluster bindet. Die aus den H-gesättigten Komplexen erhaltenen mittleren  $\delta$ -Werte für  $[\text{Co}_7]^+$ ,  $[\text{Co}_8]^+$  und  $[\text{Co}_9]^+$  ähneln denjenigen für die übrigen Clustergrößen. Daher kann angenommen werden, dass der Wasserstoff auch in diesen gesättigten Komplexen als Hydrid bindet.

Zusammenfassend wurde gezeigt, wie die Coadsorption von  $\text{H}_2$  die Rückbindung zu einem Adsorbat beeinflusst. Pro coadsorbiertem H-Atom verringert sich die für die Rückbindung verfügbare 3d-Elektronendichte je nach Clustergröße um 0.09–0.25 Elektronen. Die Komplexe  $[\text{Co}_7(\text{CO})\text{H}_2]^+$ ,  $[\text{Co}_8(\text{CO})\text{H}_2]^+$  und  $[\text{Co}_9(\text{CO})\text{H}_2]^+$  zeigen abweichendes Verhalten, und es gibt Hinweise darauf, dass  $\text{H}_2$  in diesen Spezies molekular gebunden sein könnte. Aus Sicht der Katalyse ist von Interesse, dass die Coadsorption von  $\text{H}_2$  und CO auf den Cobaltpartikeln zu einer Desaktivierung der CO-Dissoziation führt. Für eine Reaktion von  $\text{H}_2$  mit CO auf der Clusteroberfläche, die eventuell bei erhöhten Temperaturen stattfindet, sollte die höchste Reaktivität daher bei einer niedrigen H-Bedeckung beobachtet werden. Der nachgewiesene Zusammenhang zwischen  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  und der Bedeckung mit Wasserstoffatomen zeigt, dass CO eine geeignete Sonde für die Elektronendichte ist (zumindest für Komplexe wie  $[\text{Co}_n(\text{CO})\text{H}_2]^+$ ). Diese Ergebnisse belegen, dass sich Konzepte der metallorganischen Chemie für den Elektronentransfer bei der Bindung von Liganden auf größere Systeme wie Cluster oder ausgedehnte Oberflächen übertragen lassen. Die vorgestellten quantitativen Daten sollen Anregungen zu weitergehenden theoretischen Untersuchungen liefern.

Eingegangen am 21. Dezember 2006,  
veränderte Fassung am 20. März 2007  
Online veröffentlicht am 4. Juni 2007

**Stichwörter:** Clusterverbindungen · Coadsorption · Cobalt · IR-Spektroskopie · Kohlenmonoxid

- 
- [1] A. T. Bell, *Science* **2003**, 299, 1688.  
 [2] R. W. P. Wagemans, J. H. van Lenthe, P. E. de Jongh, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16675.  
 [3] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, *Science* **1999**, 284, 133.  
 [4] M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 9703.  
 [5] D. Oepts, A. F. G. van der Meer, P. W. van Amersfoort, *Infrared Phys. Technol.* **1995**, 36, 297.  
 [6] B. Simard, S. Denommee, D. M. Rayner, D. van Heijnsbergen, G. Meijer, G. von Helden, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 357, 195.  
 [7] A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, D. B. Pedersen, B. Simard, D. M. Rayner, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 14591.  
 [8] I. Swart, A. Fielicke, B. Redlich, G. Meijer, B. M. Weckhuysen, F. M. F. de Groot, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2516.  
 [9] A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, D. B. Pedersen, B. Simard, D. M. Rayner, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 194305.  
 [10] F. Liu, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 194320.  
 [11] A. Nakajima, T. Kishi, Y. Sone, S. Nonose, K. Kaya, *Z. Phys. D* **1991**, 19, 385.  
 [12] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.  
 [13] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 18, C71.  
 [14] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 2772.  
 [15] H. Smithson, C. A. Marianetti, D. Morgan, A. van der Ven, A. Predith, G. Ceder, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 144107.  
 [16] J. A. Platts, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2001**, 545, 111.  
 [17] M. Primet, N. Sheppard, *J. Catal.* **1976**, 41, 258.  
 [18] M. J. Heal, E. C. Leisegang, R. G. Torrington, *J. Catal.* **1978**, 51, 314.  
 [19] Der Cluster muss nicht metallisch sein, lediglich eine Delokalisierung der Ladung wird angenommen.  
 [20] S. Z. Todorova, G. B. Kadinov, *Res. Chem. Intermed.* **2002**, 28, 291.  
 [21] G. E. Mitchell, J. L. Gland, J. M. White, *Surf. Sci.* **1983**, 131, 167.  
 [22] V. L. Kuznetsov, M. N. Aleksandrov, L. N. Bulgakova, *J. Mol. Catal.* **1989**, 55, 146.  
 [23] G. Rangelov, U. Bischler, N. Memmel, E. Bertel, V. Dose, M. Pabst, N. Rosch, *Surf. Sci.* **1992**, 273, 61.  
 [24] N. D. S. Canning, M. A. Chesters, *Surf. Sci.* **1986**, 175, L811.  
 [25] J. G. Love, S. Haq, D. A. King, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 8789.  
 [26] L. Xu, H. Y. Mao, X. T. Zu, *Chem. Phys.* **2006**, 323, 334.  
 [27] G. J. Kubas, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 635, 37.
-