



# Einfache und skalierbare Synthese von hochaktivem Lewis-saurem Sn- $\beta$ \*\*

Ceri Hammond, Sabrina Conrad und Ive Hermans\*

Lewis-Säuren sind eine vielseitige Katalysatorklasse mit beachtlicher Aktivität in vielen wichtigen chemischen Umwandlungen, darunter Oxidationen und Isomerisierungen.<sup>[1]</sup> Homogene Systeme sind gegenwärtig fest etabliert, jedoch bieten heterogene Systeme im Hinblick auf die Entwicklung einer nachhaltigen Technologie entscheidende Vorteile, da Trennungsprozesse und Prozessintensivierungen vereinfacht werden. Von besonderem Interesse sind mit Lewis-Säuren dotierte Zeolithe, von denen einige bemerkenswerte Aktivität, Selektivität und Lebensdauer in einer Reihe von Prozessen gezeigt haben.<sup>[2]</sup> Beispielsweise gilt die Entwicklung von TS-1 (einem Ti<sup>IV</sup>-dotierten MFI-Zeolith) als einer der entscheidensten Fortschritte der letzten Jahrzehnte auf dem Gebiet der nachhaltigen Chemie. Unter anderem wurde mit der Einführung von TS-1 ein „grünerer“ Prozess zur Epoxidation von Propylen ermöglicht.<sup>[3]</sup> Gleichermassen erfolgversprechend war die Entwicklung von Sn<sup>IV</sup>-dotiertem  $\beta$ -Zeolith, der bislang unerreichte Aktivität und Selektivität in der Isomerisierung von Glucose zu Fructose und der Baeyer-Villiger-Oxidation von Ketonen zu Lactonen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zeigte.<sup>[3,4]</sup>

Lewis-Säure-dotierte Zeolithe werden üblicherweise in einem Hydrothermalverfahren durch direkten Einbau eines Lewis-sauren Ausgangsmaterials in das Zeolithgitter hergestellt.<sup>[2-4]</sup> Es ist nach wie vor eine Herausforderung, eine maßgebliche Menge isolierter Zentren in das Zeolithgitter zu integrieren ohne dabei unerwünschte Metalloxidpartikel von wesentlich geringerer Aktivität entstehen zu lassen. Abgesehen davon führt der Einbau großer Lewis-saurer Zentren wie Sn<sup>IV</sup> in der Regel zu einer erheblichen Verzögerung im Keimwachstum der Zeolithe und dadurch zu langen Syntheszeiten ( $\leq 40$  Tage), in denen unerwünscht große Kristalle gebildet werden. Um den Kristallisationsprozess zu erleichtern, werden dem Synthesegel daher Additive wie HF zugesetzt, was allerdings die Durchführbarkeit und Umweltverträglichkeit des Prozesses mindert. Derzeit behindert dies, in Kombination mit der begrenzten Menge an einführbarem Metall (< 2 Gew.-%), die Anwendbarkeit im großtechnischen Maßstab der sonst vielversprechenden Materialien.

Im Hinblick auf diese limitierenden Faktoren verfolgten wir das Ziel, ein einfaches post-synthetisches Verfahren zu entwickeln, das den Einbau verschiedener Lewis-Zentren in das Zeolithgitter ermöglicht. Eine attraktive Möglichkeit ist

der Einbau eines gewünschten Übergangsmetallions in freie tetraedrische (T-) Stellen eines bereits dealuminierten Zeolithen. Dadurch werden einerseits lange Syntheszeiten des konventionellen Hydrothermalverfahrens vermieden und andererseits die Bildung wesentlich kleinerer Kristallgrößen im Vergleich zu direkten Syntheseverfahren zugelassen. Zur Bestätigung des Konzepts wurde Sn- $\beta$  hergestellt, ein katalytisch aktives Material mit enorm hohem Anwendungspotential (vergleichbar zu TS-1),<sup>[4]</sup> dessen industrieller Einsatz jedoch durch ein aufwendiges Syntheseverfahren erschwert wird.

Erste Ansätze konzentrierten sich auf eine effiziente Dealuminierung des Al- $\beta$ -Zeolithen. Steaming ist eine allseits bekannte Methode, um Al<sup>3+</sup> aus dem Zeolithgitter zu entfernen, allerdings entstehen hierbei undefinierte Lewis-saure Al<sup>3+</sup>-Gitterspezies (extra-framework aluminium, EFA), die die katalytische Wirksamkeit der Materialien beeinflussen könnten. Aus diesem Grund wurde eine saure Vorbehandlung mit HNO<sub>3</sub> (13 M, 100 °C, 20 h, 20 mL g<sup>-1</sup>) bevorzugt, um das Aluminium quantitativ aus dem Gitter zu extrahieren und zu entfernen.<sup>[5]</sup> Die Ergebnisse in Tabelle 1 belegen, dass Al<sup>3+</sup>

**Tabelle 1:** Physikochemische Eigenschaften der hier untersuchten Materialien (vgl. Abbildung 1).<sup>[a]</sup>

Eintrag	Katalysator	Behandlung	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	V <sub>Mikro</sub> [cm <sup>-3</sup> g <sup>-1</sup> ]	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub>
A	H- $\beta$	–	600	0.17	25	–
B	deAl- $\beta$	H <sup>+</sup>	620	0.18	> 1900	–
C	Sn/deAl- $\beta$	H <sup>+</sup> /SSIE	610	0.17	> 1900	32
D	Sn/deAl- $\beta$	H <sup>+</sup> /SSIE	600	0.17	> 1900	16

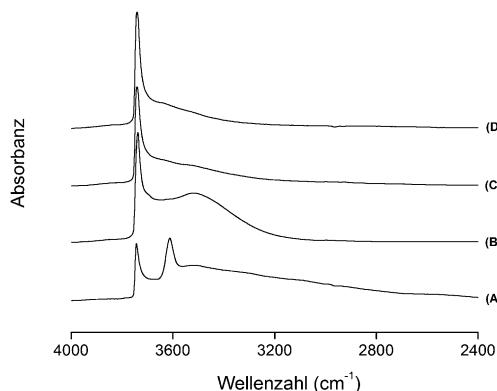
[a] H- $\beta$  = kommerzieller H-beta-Zeolith; deAl $\beta$  = dealuminierter beta-Zeolith; Sn/deAl- $\beta$  = Sn-beta-Zeolith, hergestellt mittels SSIE; S<sub>BET</sub> = Brunauer-Emmett-Teller-Oberfläche; V<sub>Mikro</sub> = Mikroporenvolumen.

vollständig und ohne Zerstörung des Gitters oder signifikante Strukturveränderungen entfernt wird. Eine Abnahme der Brønsted-Acidität, d. h. des scharfen IR-Signals bei 3610 cm<sup>-1</sup> (Abbildung 1 A,B), macht die Entfernung des Gitter-Aluminiums sichtbar. Ein breites Absorptionssignal erscheint nun bei 3500 cm<sup>-1</sup>, das die Bildung von Silanol-Nestern und somit freien T-Stellen zum Einbau von Sn<sup>IV</sup> bestätigt.<sup>[6]</sup>

Im nächsten Schritt wurden verschiedene Methoden zum Einbau von Sn<sup>IV</sup> in die leeren T-Stellen betrachtet. Obwohl Herstellungswege im flüssigen Medium (z. B. Imprägnierung) einfache und skalierbare Methoden zur Einführung von Sn bieten, können erhebliche Diffusionslimitierungen innerhalb der Zeolithmikroporen entstehen, verursacht durch die Solvationshülle der Sn-Kationen. Dies wirkt sich negativ auf die Einführung der Zinnatome in das Zeolithgitter aus

[\*] Dr. C. Hammond, S. Conrad, Prof. Dr. I. Hermans  
Department Chemie und Angewandte Biowissenschaften  
ETH Zürich, Wolfgang-Pauli-Strasse 10, 8093 Zürich (Schweiz)  
E-Mail: hermans@chem.ethz.ch  
Homepage: <http://www.hermanns.ethz.ch>

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den ETH Grant ETH-38 12-1 unterstützt.



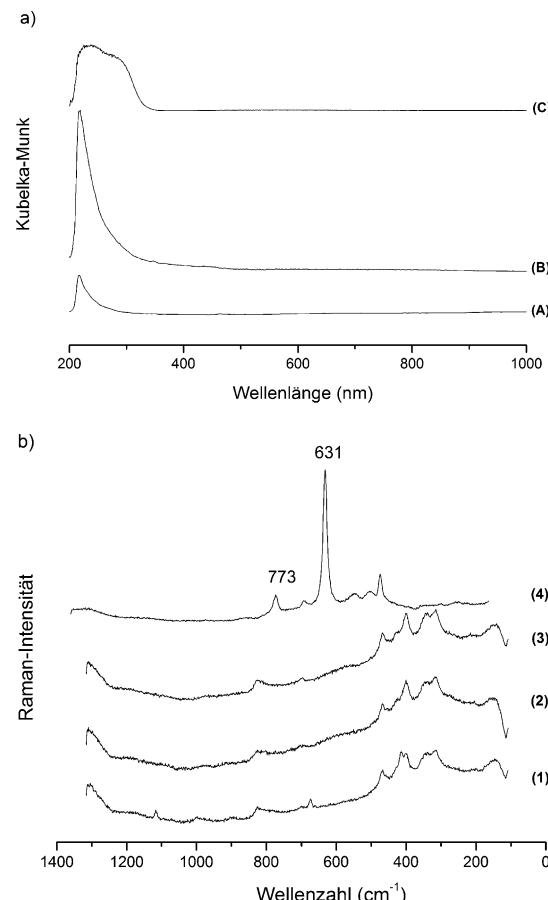
**Abbildung 1.** IR-Spektren von A) H- $\beta$ , B) dealuminiertem  $\beta$  (deAl $\beta$ ), C) 5 Gew.-% Sn/deAl $\beta$  und D) 10 Gew.-% Sn/deAl $\beta$  (siehe Tabelle 1).

und liefert niedrige Dispersionswerte. Außerdem wird im flüssigen Medium durch Hydrolyse des Sn-haltigen Ausgangsmaterials die Bildung von OXidspezies begünstigt. Konventionelle Methoden zur Gas-Feststoff-Abscheidung (z.B. chemische Gasphasenabscheidung, CVD) bieten zwar Wege, um „nackte“ Metallatome in T-Stellen einzubauen, allerdings erschwert der geringe Dampfdruck gewöhnlicher Sn-Ausgangsmaterialien (z.B. SnCl<sub>4</sub>) die Einführung der erforderlichen Metallmengen in den Zeolithen. Davon abgesehen wurde in früheren Arbeiten gezeigt, dass durch das Aufdampfen von SnCl<sub>4</sub> unterschiedlichste Sn-Spezies gebildet werden, wozu vermutlich größtenteils EFA- oder Zinnoxid-Spezies gehören.<sup>[7]</sup> Die katalytische Aktivität der auf diese Weise gewonnenen Materialien ist daher eher gering.

Daher wurde Festkörper-Ionen austausch (solid-state ion-exchange, SSIE) gewählt, um eine erforderliche Menge an Metall mit hoher Dispersion und gleichzeitig hoher Homogenität in das Zeolithgitter einzuführen. Bei diesem unkomplizierten Verfahren wird der dealuminierte Zeolith mit einem passenden Ausgangsmaterial zermahlen (in diesem Fall Sn<sup>II</sup>-Acetat) und anschließend bei 550°C kalziniert, um verbliebene organische Reste zu entfernen.

Um die Art der post-synthetisch hergestellten Sn-Spezies zu ermitteln, wurden verschiedene spektroskopische Methoden miteinander kombiniert. Die Einführung der Sn-Ionen in das dealuminierte Gerüst kann anhand des Schließens der Silanol-Nester mithilfe von IR-Spektroskopie verfolgt werden (Abbildung 1C,D). Diffusreflexionsspektren zeigen auch für sehr hohe Beladungen eine scharfe UV-Bande bei 216 nm (Abbildung 2a, Spektrum B), die für isolierte tetraedrische Sn<sup>IV</sup>-Spezies innerhalb des Zeolithgitters charakteristisch ist. Weder UV- noch Raman-Spektren enthielten Anzeichen für die Bildung von SnO<sub>2</sub> (Abbildung 2b). Wir weisen darauf hin, dass die UV/Vis-Spektren der post-synthetisch hergestellten Proben beinahe identisch sind zu denen der verwendeten Referenzprobe Sn- $\beta$ , die in einem direkten Hydrothermalverfahren synthetisiert wurde (Abbildung 2a, Spektrum A). Dies signalisiert, dass mittels SSIE sogar bei einer ca. achtfachen Metallbeladung sehr ähnliche Sn<sup>IV</sup>-Spezies wie in Sn- $\beta$  erhalten werden können.

Die katalytische Effizienz der hergestellten Materialien wurde anhand der Baeyer-Villiger-Oxidation von Cyclo-



**Abbildung 2.** a) UV/Vis-Spektren von A) konventionellem Sn- $\beta$  (1.5 Gew.-%), B) 10 Gew.-% Sn/deAl $\beta$  und C) 10 Gew.-% Sn(O<sub>2</sub>)/deAl $\beta$ . b) Raman-Spektrum von 1) deAl- $\beta$ , 2) 5 Gew.-% Sn/deAl $\beta$ , 3) 10 Gew.-% Sn/deAl $\beta$  und 4) SnO<sub>2</sub>.

hexanon mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> getestet (Tabelle 2). Es ist unmittelbar ersichtlich, dass SSIE von Sn<sup>IV</sup> in dealuminierten  $\beta$ -Zeolithen (Einträge 1 und 2) ein aktives Katalysatormaterial hervorbringt, das ähnliche Ausbeuten und Wechselzahlen (turnover numbers, TON) wie bekannte hydrothermal synthetisierte Katalysatoren aufweist.<sup>[4b]</sup> Interessanterweise zeigen die Sn/deAl $\beta$ -Proben mit 5 und 10 Gew.-% ähnliche Aktivitäten pro

**Tabelle 2:** Katalytische Aktivität Sn-haltiger Zeolithe in der Baeyer-Villiger-Oxidation von Cyclohexanon.<sup>[a]</sup>

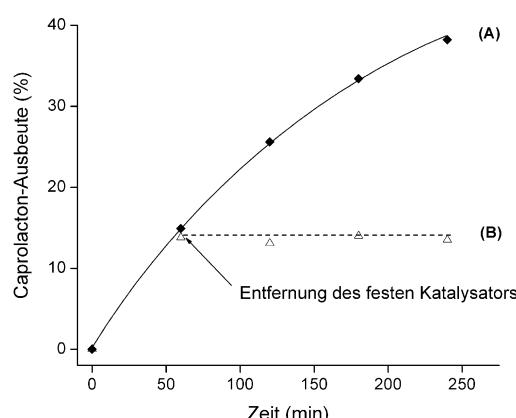
Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selek. [%]	Ausb. [%]
1	5 Gew.-% Sn/deAl $\beta$	35.0	75	26.2
2	10 Gew.-% Sn/deAl $\beta$	41.1	93	38.2
3	10 Gew.-% Sn/deAl $\beta$ (3x) <sup>[b]</sup>	39.8	91	36.2
4	10 Gew.-% Sn(O <sub>2</sub> )/deAl $\beta$	0	–	0
5	10 Gew.-% Sn/ $\beta$	0	–	0

[a] Cyclohexanon in 1,4-Dioxan (0.33 M), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 Gew.-% Lösung, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Keton = 1.5), Sn-Gehalt = 1 Mol-%, 90°C, 4 h. [b] Dreimalige Nutzung des Katalysators.

$\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Atom, sind jedoch unterschiedlich selektiv in Bezug auf das gewünschte Lacton. Dieser Selektivitätsunterschied wird auf die Anwesenheit von ungeschlossenen Silanol-Nestern, gleichbedeutend mit verbliebenen Brønsted-sauren Zentren, in der Probe mit 5 % Beladung zurückgeführt. Die verbliebenen Brønsted-sauren Zentren katalysieren einen sauren Hydrolyseprozess unter Bildung von 6-Hydroxycapronsäure, wie durch Lactonstabilitätstests bestätigt wurde. Mit höherer Sn-Beladung wird ein größerer Anteil der Silanol-Nester geschlossen, wodurch die Anzahl der Brønsted-sauren Stellen sinkt und die Lacton-Selektivität zunimmt. Außerdem ist der Katalysator wiederverwendbar (Eintrag 3), wodurch belegt wird, dass die  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Zentren und die Katalysatorstruktur unter den Reaktionsbedingungen stabil sind.

Die Hypothese, dass isolierte tetraedrische  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Spezies die aktiven Zentren der post-synthetischen Materialien sind, wurde dadurch bekräftigt, dass ein homogenes Gemisch aus  $\text{SnO}_2$  und dealuminiertem Zeolith (Tabelle 2, Eintrag 4) die katalytische Aktivität auf null sinken lässt. Gleichermassen ist ein Gemisch aus  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Acetat und nicht-dealuminiertem Zeolith (Tabelle 2, Eintrag 5) ein inaktives Material. Es ist einfach nachzuvollziehen, dass ein inaktiver Katalysator resultiert, wenn die Bildung der  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Gitterplätze gehemmt wird (durch ein ungeeignetes Ausgangsmaterial oder fehlende freie Gitterplätze).

Es wurde außerdem ein Heißfiltrationstest durchgeführt,<sup>[8]</sup> um die heterogene Natur der katalytischen Reaktion zu belegen. Die Entfernung des Katalysators nach 1 h (d.h. nach ca. 15 % Umsetzung) führte zu vollständigem Stillstand der Reaktion (Abbildung 3).



**Abbildung 3.** A) Zeitabhängige Bildung von  $\epsilon$ -Caprolacton in Gegenwart von 10 Gew.-% Sn/deAlβ und B) Heißfiltrationstest der Katalysatoren (Bedingungen siehe Tabelle 2).

Ein direkter Vergleich der mittels SSIE und Hydrothermalverfahren hergestellten Materialien zeigt ähnliche Lacton- und  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Selektivitäten (Tabelle 3). Allerdings weist Sn/deAlβ eine deutlich höhere Produktivität auf, die sich in einem Anstieg der Raum-Zeit-Ausbeute (STY) auf den dreifachen Wert widerspiegelt. Dies ist auf die große Sn-Beladung zurückzuführen, die ohne Nebeneffekte wie Agglomeration, Zunahme der Kristallgrößen und Auslaugung erreicht wurde. Auf der Basis dieser verbesserten Reaktions-

**Tabelle 3:** Vergleich des Postsynthese- und Hydrothermalverfahrens.<sup>[a]</sup>

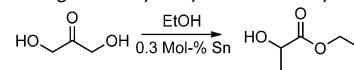
Eintrag	Katalysator	S(Lacton) [%]	S( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [%]	STY <sup>[b]</sup>	Lit.
1	1.5 Gew.-% Sn- $\beta$	>98	>95	374	[4b]
2	10 Gew.-% Sn/deAlβ	93	>95	1075	diese Arbeit

[a] Vergleich unter identischen experimentellen Bedingungen; 0.33 M Keton in 1,4-Dioxan, 90°C, 3 h. [b] Raum-Zeit-Ausbeute, berechnet als „g(gebildetes Lacton) kg<sup>-1</sup>(Katalysator) h<sup>-1</sup>“.

effizienz und der leichten und skalierbaren Synthese sollte die industrielle Einführung von Sn- $\beta$  stark vorangetrieben werden.

Um die generelle Anwendbarkeit der post-synthetischen Materialien zu untersuchen, wurde ihre katalytische Effizienz in der Umsetzung des Dreifachzuckers Dihydroxyaceton zu Ethyllactat getestet, einem Grundbaustein nachhaltiger und biologisch abbaubarer Lösungsmittel und Kunststoffe.<sup>[9]</sup> Kürzlich wurde berichtet, dass  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Verbindungen zu den aktivsten und selektivsten Materialien für diese Reaktion zählen<sup>[10]</sup> und dass sich die Kombination von Lewis-Acidität und milder Brønsted-Acidität vorteilhaft auf den Reaktionsverlauf auswirkt.<sup>[11]</sup> Wie in Tabelle 4 zu sehen ist, zeigt der Sn/deAlβ-Katalysator mit 10 % Beladung eine wesentlich höhere Produktivität als die Referenzmaterialien, bezogen auf TON und STY. Die Selektivität weist ähnliche, außergewöhnlich hohe Werte auf.

**Tabelle 4:** Umsetzung von Dihydroxyaceton zu Ethyllactat.



Eintrag	Katalysator	S(Lactat) [%]	TON	STY <sup>[a]</sup>	Lit.
1	3.9 Gew.-% Sn/MCM-41	98	30	195	[10]
2	1.6 Gew.-% Sn- $\beta$	>99	120	70	[12]
3	Sn-Carbon-Silica	100	350	200	[11]
4	10 Gew.-% Sn/deAlβ	>99	250	1050	diese Arbeit

[a] Berechnet als „g(gebildetes Lacton) kg<sup>-1</sup>(Katalysator) h<sup>-1</sup>“.

Zusammenfassend wurde ein einfaches Verfahren zur Herstellung eines Lewis-sauren Zeolithen Sn- $\beta$  entwickelt, der eine vergleichbare katalytische Aktivität und Selektivität wie konventionelle Materialien aufweist und darüber hinaus, aufgrund der höheren Metallbeladung, wesentlich höhere Raum-Zeit-Ausbeuten bietet. Außerdem ist das Verfahren wesentlich weniger zeitintensiv und produziert im Unterschied zu herkömmlichen Verfahren keinen giftigen Abfall. Wir gehen davon aus, dass eine derart unkomplizierte Synthese die Verwendung dieser oder ähnlicher Materialien in industriellem Maßstab vereinfacht.

### Experimentelles

Kommerzieller H-beta-Zeolith (ZeoChem) wurde durch Behandlung mit einer  $\text{HNO}_3$ -Lösung (13 M) bei 100°C in 20 h dealuminiert. Für den SSIE-Prozess wurde die passende Menge an Zinn(II)-acetat mit

der erforderlichen Menge an dealuminiertem Zeolith während 15 min vermahlen. Die Proben wurden in einem Luftstrom bei 550°C kalziniert. Konventionelles Sn- $\beta$  wurde nach dem Verfahren von Corma et al. synthetisiert.<sup>[4b]</sup> Zur Aufnahme der FT-IR-Spektren an einem Bruker-Alpha-Spektrometer im Transmissionsmodus (Auflösung 2 cm<sup>-1</sup>) wurde ein selbsttragendes dünnes Pellet verwendet. Die Intensitäten wurden anhand der Si-O-Si-Obertöne des Zeolithgerüsts normalisiert. Die UV/Vis-Analyse wurde an einem Spektralphotometer Ocean Optics UV-Visible im Diffusreflexionsmodus durchgeführt. Si-, Al- und Sn-Beladungen wurden mithilfe von ICP-AES bestimmt. Porositätsmessungen fanden an einem Micrometrics 2000 statt; die Proben wurden vor der Verwendung entgast (275°C, 3 h). Adsorptionsisothermen wurden bei 77 K erhalten und mit BET- und t-plot-Methoden analysiert.

Die Baeyer-Villiger-Oxidation von Cyclohexanon wurde in einem Rundhalskolben (50 mL) mit Rückflusskühler durchgeführt. Das Reaktionsgefäß wurde mit der Lösung des Reaktanten (5 mL, 0.33 M, Cyklohexanon in 1,4-Dioxan) und der gewünschten Katalysatormenge befüllt (Sn/Keton = 1 Mol-%) und während 15 min auf die Reaktionstemperatur (90°C) erhitzt, bevor H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugegeben wurde (0.5 M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Keton = 1.5). In regelmäßigen Abständen wurden Proben entnommen und mittels GC-FID gegen einen internen Standard (Biphenyl) quantifiziert (FFAP-Kolonne, 30 m). Die Konzentration an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde in Titrationen gegen Ce<sup>4+</sup> bestimmt. Die Umsetzung von Dihydroxyaceton (DHA) zu Ethyllactat wurde in einem Autoklaven unter einem N<sub>2</sub>-Druck von 20 bar durchgeführt. Das Reaktionsgefäß wurde mit 25 mL DHA-Lösung (0.4 M in EtOH zuzüglich 0.3 Mol-% Sn, relativ zu DHA) befüllt, und die Reaktion wurde bei 90°C durchgeführt. Reaktanten und Produkte wurden gegen einen internen Standard (Biphenyl) mittels GC-FID (FFAP-Kolonne, 30 m) und HPLC (Kolonne nucleodur 100-5 NH2-RP) quantitativ bestimmt.

Eingegangen am 2. August 2012  
Online veröffentlicht am 9. Oktober 2012

**Stichwörter:** Dreifachzucker · Lewis-saure Katalysatoren · Nachhaltige Chemie · Selektive Oxidation · Zeolith-Synthese

- [1] a) Y. Román-Leshkov, M. E. Davis, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1566–1580; b) A. Corma, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4307–4365.
- [2] a) C. Hammond, M. M. Forde, M. H. Ab Rahim, A. Thetford, Q. He, R. L. Jenkins, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, N. F. Dummer, D. M. Murphy, A. F. Carley, S. H. Taylor, D. J. Wilcock, E. E. Stangland, J. Kang, H. Hagen, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5219–5223; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5129–5133; b) P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima, *J. Catal.* **2001**, *202*, 245–255; c) A. Corma, M. E. Domine, L. Nemeth, S. Valencia, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3194–3195.
- [3] F. Cavani, J. H. Teles, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 508–534.
- [4] a) M. Moliner, Y. Roman-Leshkov, M. E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 6164–6168; b) A. Corma, L. T. Nemeth, M. Renz, S. Valencia, *Nature* **2001**, *412*, 423–425; c) M. Renz, T. Blasco, A. Corma, V. Fornes, R. Jensen, L. Nemeth, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4708–4717.
- [5] S. Dzwigaj, M. J. Peltre, P. Massiani, A. Davidson, M. Che, T. Sen, S. Sivasanker, *Chem. Commun.* **1998**, 87–88.
- [6] P. Wu, T. Komatsu, T. Yashima, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10923–10931.
- [7] P. Li, G. Liu, H. Wu, Y. Liu, J.-g. Jiang, P. Wu, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3663–3670.
- [8] R. A. Sheldon, M. Wallau, I. Arends, U. Schuchardt, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 485–493.
- [9] M. S. Holm, S. Saravanamurugan, E. Taarning, *Science* **2010**, *328*, 602–605.
- [10] L. Li, C. Stroobants, K. Lin, P. A. Jacobs, B. F. Sels, P. P. Pescarmona, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1175–1181.
- [11] F. de Clippel, M. Dusselier, R. Van Rompaey, P. Vanelderen, J. Dijkmans, E. Makshina, L. Giebel, S. Oswald, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, P. P. Pescarmona, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10089–10101.
- [12] E. Taarning, S. Saravanamurugan, M. S. Holm, J. Xiong, R. M. West, C. H. Christensen, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 625–627.