

## Artigo

**Espécies de Estanho como Potenciais Catalisadores da Conversão da Frutose em Moléculas de Interesse Industrial**

dos Santos, T. G.; Assis, G. C.; Silva, A. O. S.; Meneghetti, S. M. P.\*

Rev. Virtual Quim., 2021, 13 (2), 480-493. Data de publicação na Web: 8 de Fevereiro de 2021

<http://rvq.sbg.org.br>**Sn Species as a Potential Catalyst in Fructose Conversion in Molecules of Industrial Interest**

**Abstract:** In Brazil and worldwide, there are several challenges for strengthening and expanding the use of renewable sources to obtain chemical and energy inputs, with the objective of consolidating a sustainable industrial segment. In this context, lignocellulosic biomass is an excellent renewable and sustainable source. In this work, a brief review is presented on the use of tin catalysts in obtaining platform molecules, from fructose conversion, that can be transformed into a numerous products, as cosmetics, polymers, fungicides and biofuels. It is clear how versatile fructose can be in the face of the formation of different products of industrial importance. In addition, emphasis is given to the fructose reaction mechanisms for obtaining important carbonyl compounds (aldehydes, ketones and acids) and the influence of tin sites on the reaction routes. This review leads to the conclusion that even though there are many processes that use tin catalysts, there are many opportunities for the development of new catalytic processes and materials, as well as in the elucidation of the possible mechanistic ways of converting fructose in the presence of such systems.

**Keywords:** Tin; biomass; fructose; platform molecules.

**Resumo**

No Brasil e no mundo, existem vários desafios para o fortalecimento e a ampliação do uso de fontes renováveis para obtenção de insumos químicos e de energia, visando consolidar um segmento industrial sustentável. Nesse contexto, a biomassa lignocelulósica é uma excelente fonte renovável e sustentável. Neste trabalho, é apresentada uma breve revisão sobre o uso de catalisadores de estanho na obtenção de moléculas de plataforma, via conversão da frutose. Estas moléculas podem ser transformadas em um extenso espectro de produtos químicos e produtos de base, ou seja, medicamentos, cosméticos, polímeros, fungicidas e biocombustíveis. Percebe-se o quão versátil a frutose pode ser frente a formação de diferentes produtos de importância industrial. Além disso, é dada ênfase aos mecanismos de reação da frutose para obtenção de importantes compostos carbonílicos (aldeídos, cetonas e ácidos) e a influência dos sítios de estanho, nas rotas reacionais. Esta revisão leva à conclusão de que mesmo existindo muitos processos que empregam catalisadores de estanho, existem muitas oportunidades para desenvolvimento de novos processos e materiais catalíticos, bem como, na elucidação das possíveis vias mecanísticas de conversão da frutose na presença de tais sistemas.

**Palavras-chave:** Estanho; biomassa; frutose; moléculas de plataforma.

\* Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, Centro de Tecnologia, CEP 57072-970, Maceió-AL, Brasil.

## Espécies de Estanho como Potenciais Catalisadores da Conversão da Frutose em Moléculas de Interesse Industrial

Tiago Gomes dos Santos,<sup>a,b</sup> Geovânia Cordeiro de Assis,<sup>a</sup> Antonio Osimar Sousa da Silva,<sup>b</sup> Simoni Margareti Plentz Meneghetti<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, Grupo de Catálise e Reatividade Química, CEP 57072-970, Maceió-AL, Brasil.

<sup>b</sup> Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia, Laboratório de Síntese de Catalisadores, CEP 57072-970, Maceió-AL, Brasil.

\*[simoni.plentz@qui.ufal.br](mailto:simoni.plentz@qui.ufal.br)

*Recebido em 6 de Agosto de 2020. Aceito para publicação em 30 de Novembro de 2020.*

### 1. Introdução

### 2. Catalisadores contendo sítios de Sn

### 3. Vias reacionais de conversão da Frutose

**3.1.** Transformação de LBAE em presença de catalisadores de Sn

**3.2.** Reação de desidratação em presença de catalisadores de Sn

**3.3.** Fragmentação retro-aldólica em presença de catalisadores de Sn

### 4. Conclusão

## 1. Introdução

O estanho (Sn) está presente numa variedade de materiais que são foco de estudos em diversas áreas da pesquisa científica.<sup>1-4</sup> Seu comportamento químico experimentou um enorme avanço desde a descoberta do  $(C_2H_5)_2SnCl_2$  em 1849, preparado pela primeira vez por Edward Frankland.<sup>5</sup> O Sn é um elemento pertencente à família do carbono na Tabela Periódica, mas também possui algumas características de metal de transição, tais como a presença de orbitais vazios de baixa energia.<sup>6</sup> É altamente abundante e de baixo custo, tem uma aparência prateada e é maleável, oxida com ar para formar  $SnO_2$ , apresenta ponto de fusão de 231,9 °C, boas propriedades ópticas, elétricas e mecânicas e é alotrópico (o que significa que possui estruturas cristalinas diferentes sob

condições variadas de temperatura e pressão).<sup>1</sup> Recentemente, Lima<sup>5</sup> fez uma abrangente revisão sobre o uso do Sn desde a *Era do Bronze* até os dias atuais, concluindo que seus compostos, principalmente aqueles que são empregados como catalisadores em reações químicas, fazem parte do grupo de materiais mais importantes atualmente, devido ao emprego dos mesmos em inúmeros processos industriais. O Brasil é um dos protagonistas nesse cenário, tendo em vista a sua participação no mercado mundial do estanho.<sup>5</sup>

O Sn pode ter diferentes estados de oxidação, o que permite a reversibilidade de  $Sn^{4+}$  em  $Sn^{2+}$ , dependendo da composição da superfície do material em que é encontrado.<sup>7,8</sup> A deficiência eletrônica gerada nesses processos pode levar ao aparecimento de sítios ativos úteis para processos químicos de superfície. Conseqüentemente, materiais contendo Sn têm sido amplamente empregados como fases

cataliticamente ativas ou suporte para uma variedade de reações,<sup>2,9,10</sup> especialmente aquelas envolvendo substratos derivados de biomassa, por exemplo, isomerização de glicose,<sup>11</sup> redução de Meerwein-Ponndorf-Verley,<sup>12</sup> oxidação de Baeyer-Villiger,<sup>13</sup> abertura do anel epícloridina regioseletivamente,<sup>14,15</sup> deslocamento de 1,2-hidreto associado à isomerização de gliceraldeído<sup>16</sup> e fragmentação aldólica.<sup>17</sup>

A biomassa lignocelulósica constitui uma fonte de carboidratos que pode ser transformada em substâncias potencialmente úteis. Um claro desafio na conversão dessa biomassa em moléculas de plataforma com valor agregado está relacionado à sua complexidade estrutural. Em parte, isso se deve à natureza dos seus três principais componentes: a lignina que confere rigidez estrutural aos vegetais, e é um polímero poliaromático-fenólico; a hemicelulose que é um polímero amorfo de fibras reticuladas e a celulose, um polímero de glicose linear, insolúvel, cristalino, ligado por ligações glicosídicas  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4), cuja cristalinidade confere tensão às paredes celulares dos vegetais.<sup>18</sup> Os teores de celulose, hemicelulose e lignina na biomassa variam significativamente, dependendo do tipo de biomassa, e uma composição típica média é de 10 a 25% de lignina, 15 a 30% de hemicelulose e 40 a 60% de celulose.<sup>18,19</sup>

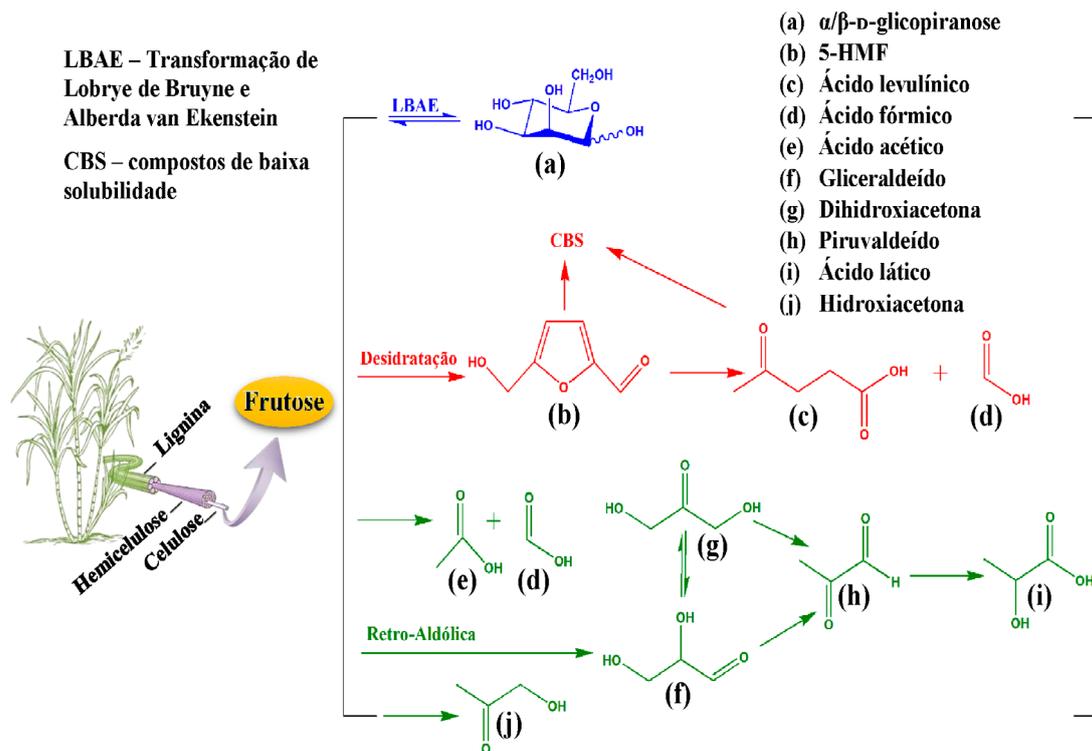
Os recursos renováveis disponíveis para a produção de produtos químicos industriais e biocombustíveis incluem moléculas derivadas de cana-de-açúcar, milho entre outros, e tais constituem fontes de carboidratos que variam de C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> como matéria-prima.<sup>20</sup> Desta forma, se reveste de grande importância a possibilidade de utilização não alimentar dos carboidratos de baixo peso molecular, de baixo custo e acessíveis a curto prazo, como a sacarose, a glicose e a frutose. Essas são, atualmente no mercado, bastante abundantes e estão em um nível bastante modesto de utilização em larga escala. Considerando que os mesmos constituem cerca de 75% da biomassa renovável produzida anualmente, é importante que os carboidratos sejam sistematicamente explorados via melhoramento e desenvolvimento de metodologias de processos eficientes, que sejam ambientalmente corretos e econômicos, com aplicação em larga escala para geração de produtos industriais (químicos, farmacêuticos, cosméticos, materiais orgânicos poliméricos, assim como intermediários).<sup>18,21,22</sup>

Sabe-se que ainda a utilização não alimentar

da frutose é moderada, uma vez que as reações químicas são consideravelmente menos estudadas que a da glicose.<sup>22</sup> No entanto, várias estratégias para seu uso eficiente como substrato estão sendo estabelecidas, pois fornece uma matriz bastante versátil de moléculas de plataforma (Figura 1), com grande potencial de aplicação industrial.<sup>11,23-28</sup> A Figura 1 apresenta simplificada os caminhos reacionais da transformação da frutose em moléculas de plataforma como a transformação de Lobry de Bruyn e Alberda van Ekenstein (LBAE) para glicose, a reação de desidratação para 5-(hidroximetil)-2-furaldeído (5-HMF) e ácido levulínico, e a reação de fragmentação retro-aldólica para gliceraldeído e piruváldo a ácido láctico. É importante destacar que o 5-HMF, ácido láctico e ácido levulínico estão entre as 12 moléculas mais promissoras derivadas de açúcares, segundo o *US Department of Energy's*.<sup>29</sup> Estas moléculas de plataforma podem ser transformadas em uma vasta gama de produtos químicos, ou seja, medicamentos, polímeros, resinas, fungicidas, biocombustíveis, cosméticos, entre outros.<sup>22,30</sup> O alto potencial de mercado dessas espécies químicas pode ser refletido pelo aumento previsto nas vendas globais de produtos de base biológica de 75,4 bilhões de euros em 2010 para 431,8 bilhões de euros em 2020, representando 19,4% do total de vendas de produtos químicos e materiais usando recursos renováveis e usando processos de conversão biotecnológica mais recentes ou emergentes.<sup>31</sup> Esse aumento estimula o desenvolvimento de sistemas economicamente viáveis para produção de derivados da biomassa a partir de transformações catalíticas de carboidratos, especificamente a frutose.

Algumas revisões discutiram a conversão catalítica da biomassa e seus derivados no escopo das moléculas de plataforma.<sup>54,55,61,74-76</sup> No presente trabalho, é dada atenção aos processos envolvendo o uso da frutose como substrato empregando catalisadores de Sn(IV) e, conseqüentemente, alguns dos aspectos mecanísticos para produção de moléculas de plataforma são revisados. Neste sentido, observou-se que a literatura científica especializada é escassa.

Assim, nesse trabalho espera-se fornecer subsídios para a compreensão da influência do uso e sistemas catalíticos baseados em Sn na conversão da frutose, derivada da biomassa lignocelulósica, em produtos químicos com valor agregado e de interesse industrial.



**Figura 1.** Esquema simplificado da matriz lignocelulósica e as vias de reação de transformação da frutose em moléculas de plataforma

## 2. Catalisadores Contendo Sítios de Sn

Na visão da Química Verde e da viabilidade econômica, aparentemente os catalisadores conhecidos como heterogêneos oferecem algumas vantagens para superar as limitações encontradas nos sistemas catalíticos homogêneos. A possível reciclagem e o tempo de vida de um catalisador constituem as principais atratividades para sua aplicação industrial. Muitos são os exemplos de catalisadores heterogêneos de Sn(IV), e tais materiais podem ser obtidos por diversos métodos de síntese.<sup>2</sup> No entanto, em materiais a base de sílica é um desafio garantir a ligação efetiva do Sn na rede (Si-O-Sn-O-Si), o que resulta na substituição isomórfica de átomos de Si por Sn no centro tetraédrico, evitando as ligações com os grupos Si-OH ou Si-O<sup>-</sup> da superfície.<sup>8</sup> Consequentemente, tal processo pode evitar problemas de lixiviação, anteriormente reportados.<sup>2</sup> Em alguns casos, parece que estanosilicatos submetidos ao processo de pós-síntese são mais propensos à lixiviação de metais do que preparados hidrotêrmicamente.<sup>77</sup>

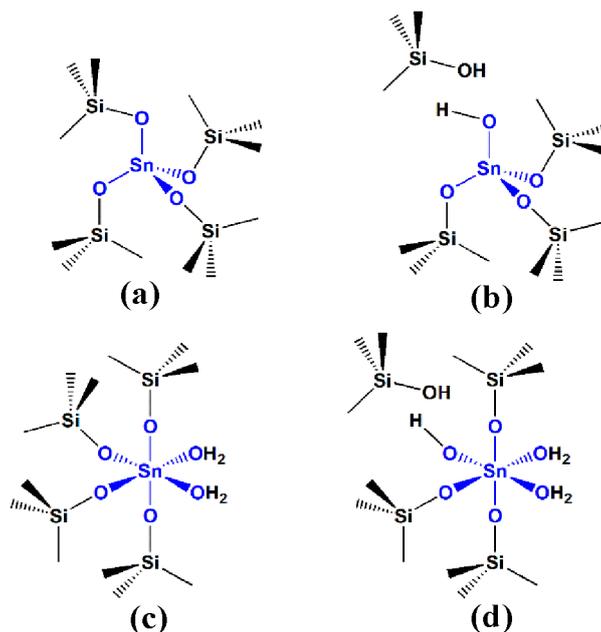
O Sn coordenado tetraedricamente em um suporte de sílica é usado como catalisador

heterogêneo ácido de Lewis, apresentando estabilidade hidrotérmica e, portanto, podem ser usados em sistemas aquosos.<sup>11,12,13</sup> Esses sítios tetraédricos de Sn podem aparecer de duas formas: coordenados por tetraedros de Si, ou seja, locais de sítio fechado (Figura 2 (a)); coordenados por três átomos de oxigênio do suporte com um quarto átomo de oxigênio de uma hidroxila e um grupo Si-OH adjacente, ou seja, locais de sítio aberto (Figura 2 (b)).<sup>2,78</sup> Além disso, os sítios de Sn podem aparecer hidratados resultando em espécies de arranjo octaédrico, com relativa perda de atividade (Figura 2 (c-d)).<sup>78-81</sup>

Apesar das vantagens apresentadas pelos catalisadores heterogêneos, a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos pode ser um fator limitante para o uso em escala industrial, devido ao comprometimento da seletividade para a formação de produtos desejados.

## 3. Vias reacionais de conversão da Frutose

Algumas estratégias para produzir moléculas de plataforma a partir da frutose foram reportadas, incluindo os processos de hidrólise



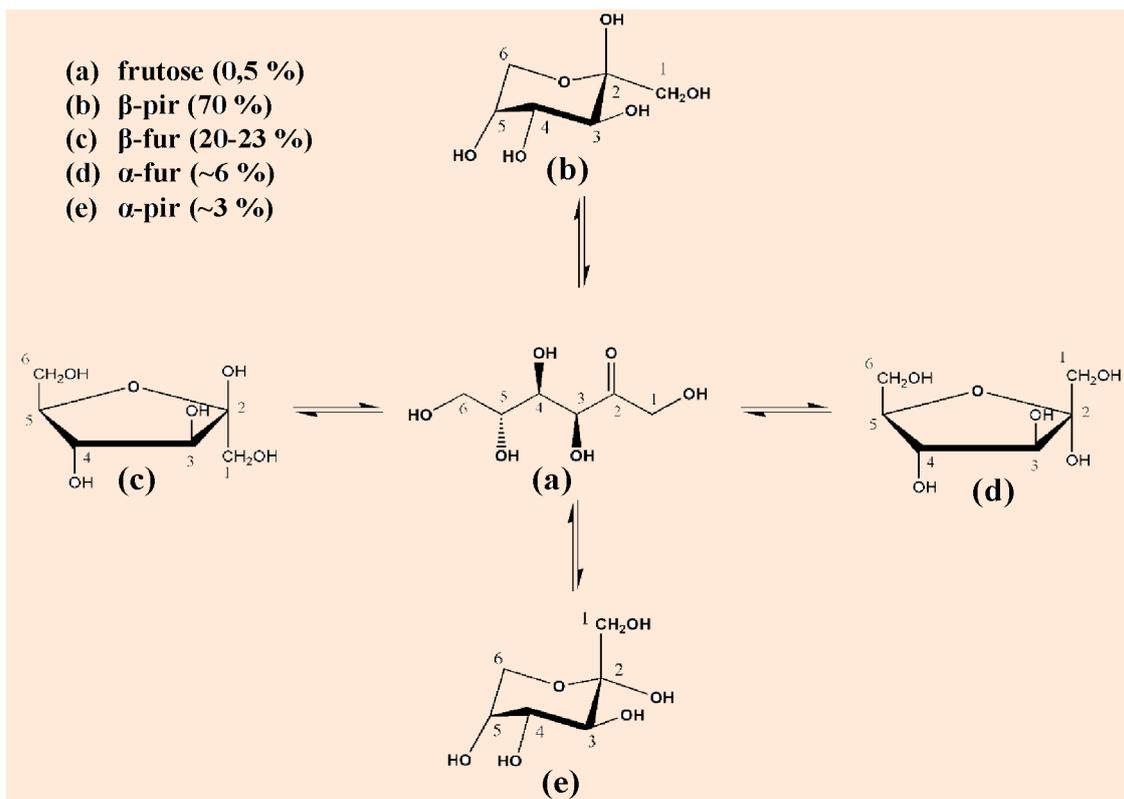
**Figura 2.** Diferentes sítios de Sn em suporte de sílica: (a) e (b) sítios fechado e aberto (tetraédrico), respectivamente; (c) e (d) sítios fechado e aberto hidratados (octaédrico). Fonte: adaptada de 78

em água subcrítica e supercrítica, que em certas condições aumentaram os rendimentos dos produtos obtidos por via de reação retro-aldólica, principalmente o gliceraldeído, a dihidroxiacetona e o piruvaleído.<sup>24,32</sup> Processos fermentativos, como por exemplo, o uso de extratos da vagem de alfarroba, rica em frutose, para produção de derivados com valor agregado, dentre eles o ácido láctico<sup>33</sup> e transformações catalíticas pelas vias de desidratação, para obtenção de 5-HMF e ácido levulínico,<sup>34,35</sup> e retro-aldólica, com seletividade favorável para formação de ácido láctico em água, também foram reportadas.<sup>10,36</sup> Estes processos demonstraram a versatilidade e o potencial da frutose para formação de moléculas de interesse industrial e, nesse contexto, a seletividade torna-se o ponto chave para o desenvolvimento ou aperfeiçoamento de processos. Com base nisto, os processos catalíticos se apresentam mais vantajosos do que os processos que não fazem uso de catalisador, pois muitos desses são regio- e estereosseletivos, ou seja, podem controlar, em certa medida, algumas vias reacionais, evitando a formação de compostos menos desejáveis ou conduzir à obtenção de algum isômero específico. Além disso, no caso de utilizar um catalisador heterogêneo, existe a possibilidade de recuperação e reutilização do catalisador.<sup>35,37</sup> Como exemplo, a via de desidratação para síntese de 5-HMF é mais eficiente e seletiva partindo da

frutose ao invés de outro carboidrato, já que neste processo a mesma não sofre enolização<sup>32,38-40</sup> ou até mesmo, o ambiente hidrofóbico do catalisador favorece a reação.<sup>41,42</sup>

Embora a modulação dos sítios ativos em catalisadores seja um caminho promissor, o entendimento do meio reacional se reveste de importância para a promoção seletiva das reações desejáveis. Logo, a presença de diferentes formas tautoméricas da frutose no sistema reacional dependem do uso do solvente (água, meio orgânico ou mistura água-orgânico) e o equilíbrio entre tais espécies varia muito com a temperatura, a polaridade do solvente e a concentração de frutose.<sup>43,44</sup> Pesquisas empregando espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H mostraram que podem existir cinco tautômeros da frutose, em equilíbrio na água a temperatura entre 20 e 25 °C, como mostrado na Figura 3. Nesse caso, a β-frutopiranosose (β-pir) é o tautômero mais abundante (com cerca de 70% em solução), seguido por β-frutofuranose (β-fur) com aproximadamente 20-23%, α-frutofuranose (α-fur) com ca. 6% e α-frutopiranosose (α-pir) com ca. 3%.<sup>43-46</sup> Já a forma acíclica da frutose foi identificada por Barclay *et al.* (2012)<sup>46</sup> usando água deuterada, a 20 °C e RMN de <sup>1</sup>H, chegando a 0,50% na solução.

Estudos mostraram que as formas tautoméricas α e β-frutofuranoses são mais favorecidas em misturas



**Figura 3.** Possíveis formas tautoméricas da frutose em água. Fonte: adaptada de 43 e 44

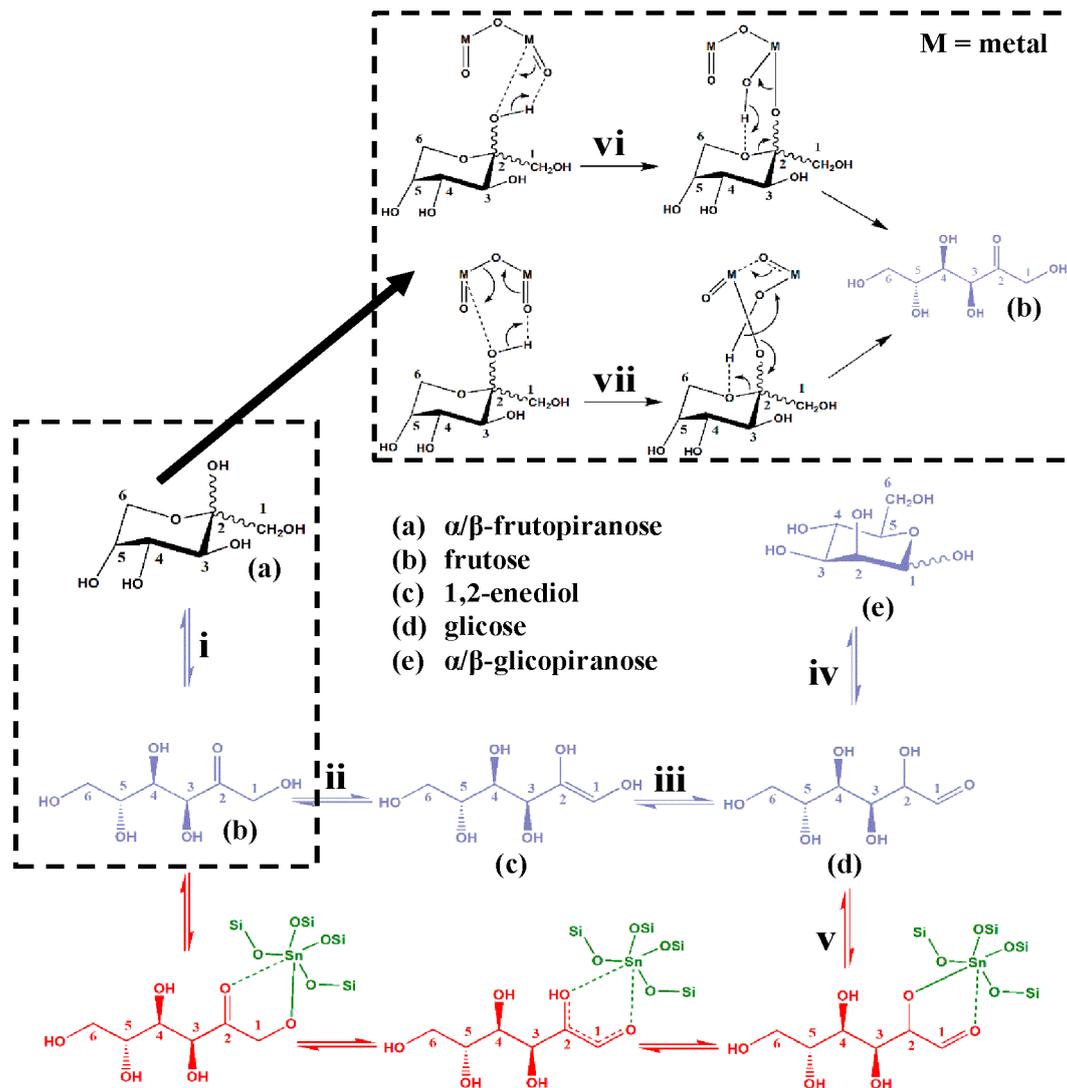
contendo mistura água-solvente orgânico, chegando a *ca.* 60%,<sup>44</sup> ou solventes orgânicos, como DMSO.<sup>45</sup> As formas  $\alpha/\beta$ -frutopiranoses são favorecidas em meio aquoso.<sup>43,45,46</sup> Sobretudo, ainda não há uma conclusão sobre o “solvente ideal” para a realização das reações de conversão de biomassa, nem o conhecimento total de seu efeito na composição de tautômeros de frutose, que pode afetar a seletividade na conversão da mesma. É importante considerar os possíveis problemas ambientais ocasionados com a escolha de determinado tipo de solvente, assim como o custo energético envolvido no processo. Considerando esse ponto de vista, a água talvez seja o solvente mais adequado para conversão da frutose em produtos com valor agregado.<sup>34</sup>

### 3.1. Transformação de LBAE em presença de catalisadores de Sn

Diante do que foi abordado até aqui percebe-se que vários fatores devem ser levados em consideração para o estabelecimento de uma via preferencial nas reações de conversão catalítica da frutose. A busca por maiores rendimentos ou seletividades, o tipo de solvente usado no qual pode estar presente determinada forma tautomérica

específica da frutose, uso de catalisador para uma melhor regio- ou estereosseletividade e temperatura são fatores que devem ser avaliados. Anteriormente, foi mostrado na Figura 1 as possíveis vias para formação de moléculas de plataforma partindo da frutose.

Möller, Harnisch e Schröder (2012)<sup>24</sup> afirmaram que a Transformação LBAE explica a detecção de glicose como um subproduto da conversão da frutose e vice-versa. Além disso, esta é uma via que é melhorada sob condições hidrotérmicas e em presença dos cinco tautômeros da frutose. Um possível mecanismo de quatro estágios pode ser sugerido (Figura 4), no qual no primeiro, o anel da frutose é aberto para sua forma acíclica (Figura 4i), seguido da tautomerização nas posições C2 e C1 para formação de 1,2-enediol (Figura 4ii), que novamente se tautomeriza para formação da glicose na forma acíclica (Figura 4iii). Por último, a cadeia fecha para a forma cíclica da glicose (Figura 4iv).<sup>32</sup> Tal mecanismo na presença de um catalisador ainda não foi reportado na literatura, o que se tem visto é a reação partindo da glicose à frutose em processos de isomerização para a redução por Meerwein-Ponndorf-Verley usando catalisadores Sn-Zeólitas.<sup>47,48</sup>



**Figura 4.** Mecanismo da Transformação de Lobry de Bruyn e Alberda van Ekenstein da frutose à glicose em água. Fonte: adaptada de 11, 32 e 49

Desta forma, Moliner, Román-Leshkov e Davis (2010)<sup>11</sup> propuseram um mecanismo partindo do  $\alpha$ -glicopirranose com formação de  $\alpha$ -frutofuranose em água usando Sn- $\beta$  como catalisador ácido de Lewis, seguindo um mecanismo de migração de hidreto intramolecular entre o C1, contendo carbonila, e o C2, contendo hidroxila, da glicose na forma acíclica por meio de um complexo de cinco membros (Figura 4v).

Estudos recentes, usando os cálculos da Teoria Funcional de Densidade para investigar o mecanismo da fragmentação da frutose, em presença de ácido de Lewis, mostraram que o processo de abertura do anel (passo esquematizado na Figura 4i) pode ocorrer de duas formas mecânicas distintas, por ligação monodentada (Figura 4vi) ou bidentada

(Figura 4vii). Além disso, com uma barreira energética intrínseca de 19,5 kcal mol<sup>-1</sup>, a via bidentada da abertura do anel é cineticamente mais provável do que a monodentada, que possui uma barreira intrínseca de 46,4 kcal mol<sup>-1</sup>. A geometria bidentada permite a eficiente catálise via ácido de Lewis pela estabilização do estado de transição via deslocamento de carga.<sup>49</sup>

### 3.2. Reação de desidratação em presença de catalisadores de Sn

Na Figura 1, mostrou que o 5-HMF pode ser obtido pela desidratação da frutose, via que pode levar também à formação do ácido levulínico e de compostos com baixa solubilidade. Quanto ao 5-HMF, ele é uma das moléculas de plataforma de

grande interesse industrial, devido a imensa gama de produtos furânicos que podem ser obtidos em grande escala, a partir do mesmo, bem como seu uso direto em células a combustível e no tratamento de doenças.<sup>22,39,50,51</sup>

A formação do 5-HMF, em termos mecanísticos, ainda suscita estudos, porém Tong, Ma e Li (2010)<sup>50</sup> consideram que a desidratação da frutose à 5-HMF pode passar tanto pela transformação de estruturas cíclicas, quanto pela via baseada na forma acíclica da frutose. No entanto, estudos de mutarrotação da frutose em água comprovam que a via mais provável é a que segue por intermediários cíclicos, ou seja, partindo da  $\alpha$ -frutofuranose,<sup>43-46</sup> de acordo com a Figura 5(a). A transformação se processa por interações intermoleculares entre o substrato e a água, sem a formação de intermediários.<sup>32,38-40</sup> Além do mais, Wang *et al.* (2012)<sup>52</sup> propuseram um mecanismo de conversão catalítica da frutose à 5-HMF, empregando um material ácido obtido por troca-iônica com  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , que levou em conta o mecanismo de desidratação pela formação de um anel de cinco membros (via bidentada) com

grupos do tipo Sn-OH que puderam atuar como sítios catalíticos (Figura 5(b)).

Diferentes sistemas catalíticos de Sn(IV) foram avaliados em diferentes solventes na conversão da frutose em 5-HMF obtendo-se rendimentos variados.<sup>10,25,40,41,52,56-60,82</sup> Os dados apresentados na Tabela 1 têm demonstrado a importância do Sn(IV) em tal processo, a modulação nos sítios e o tipo de solvente podem ser responsáveis pela variação dos valores. Por exemplo, em uma mistura contendo água e solvente orgânico foi obtido rendimento de 69% à 5-HMF e em outra mistura envolvendo somente solventes orgânicos alcançou rendimento de 78,1% sob Sn-Mont (Tabela 1), tal catalisador apresentou sítios ácidos tanto de Lewis quanto de Brønsted; concluindo que a presença de ambos os sítios foi a responsável pelos altos rendimentos.<sup>52</sup> No mesmo estudo foi usado outros catalisadores de Sn para fins de comparação, o  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (com conversão de 31,4%) e o  $\text{SnO}_2$  (com conversão de 25,0%), e mostraram zero de rendimento a 5-HMF. No geral, as vias catalíticas para a síntese de 5-HMF ainda não estão totalmente estabelecidas e observa-

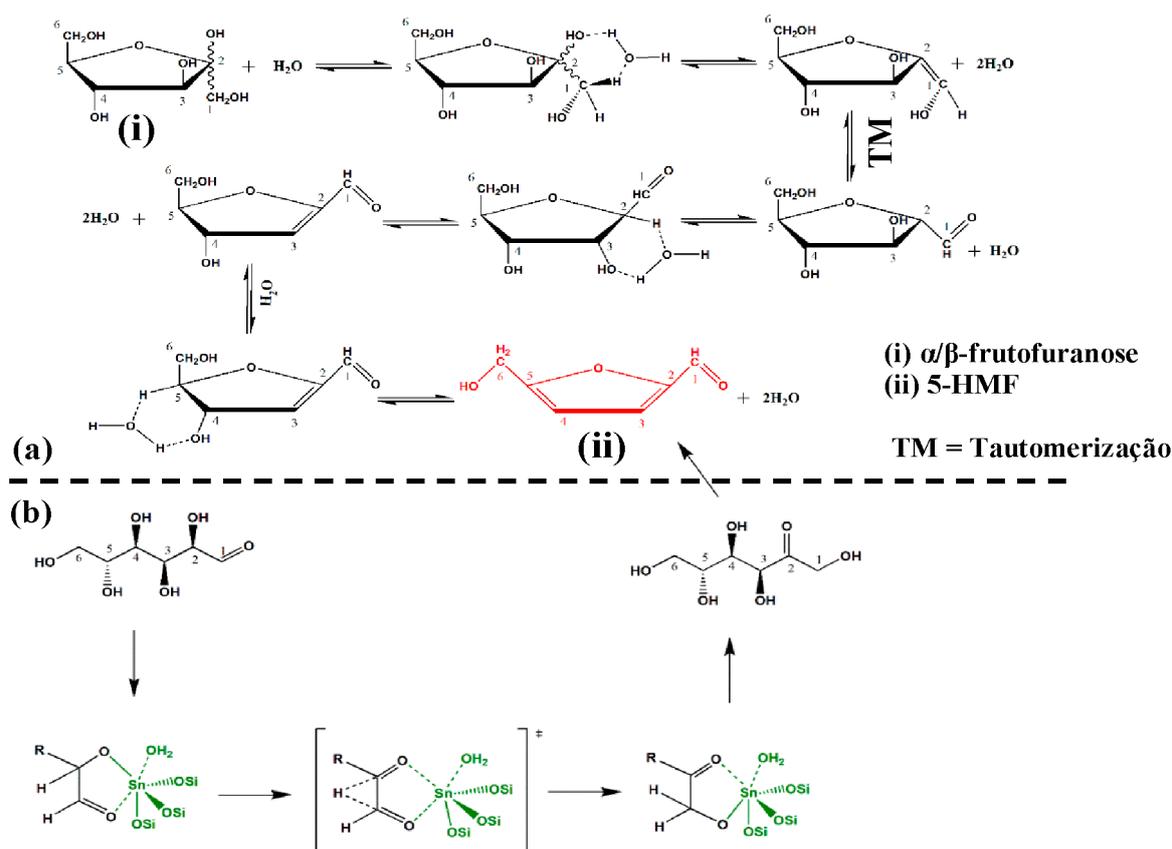


Figura 5. Mecanismos de desidratação da  $\alpha/\beta$ -frutofuranose à 5-HMF: (a) via hidrólise ácida e (b) via catalítica na presença de um sítio de Sn. Fonte: adaptada de 11 e 32

**Tabela 1.** Rendimento de 5-HMF obtido da desidratação da frutose usada como substrato sob diferentes tipos de catalisadores de Sn(IV)



Catalisador	T (°C)	Tempo	Solvente	Rendimento (%)	Referência
SnCl <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	100	5 min	[BMIM]Cl	5,5	56
SnCl <sub>4</sub> -TBAB	100	2 h	DMSO	73,8	25
SnO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	120	2,5 h	DMSO	76	41
PIL-Sn	130	1 h	DMSO	53,9	57
SnCl <sub>4</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	135	1 h	Água:DMSO (2:1)	71	58
SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	140	20 min	Água:DMSO (1:1)	63	59
SnO <sub>2</sub> -MoO <sub>3</sub>	150	3 h	Água	7,2	60
DBTO	150	2 h	Água	5,2	10
BTA	150	2 h	Água	5,4	10
DBTDL	150	2 h	Água	5,4	10
DBTO	150	2 h	Água	5,2	10
Sn-Mont	160	1 h	THF:DMSO (7:3)	78,1	52
Sn-Mont	160	3 h	Água-NaCl:THF	69	52
Sn-CP	170	4 h	Água:DMSO (1:3)	>55	40
S(2,6)Sn-Mag	170	4 h	Água	18	82
C(2,9)Sn-Mag	170	4 h	Água	21	82

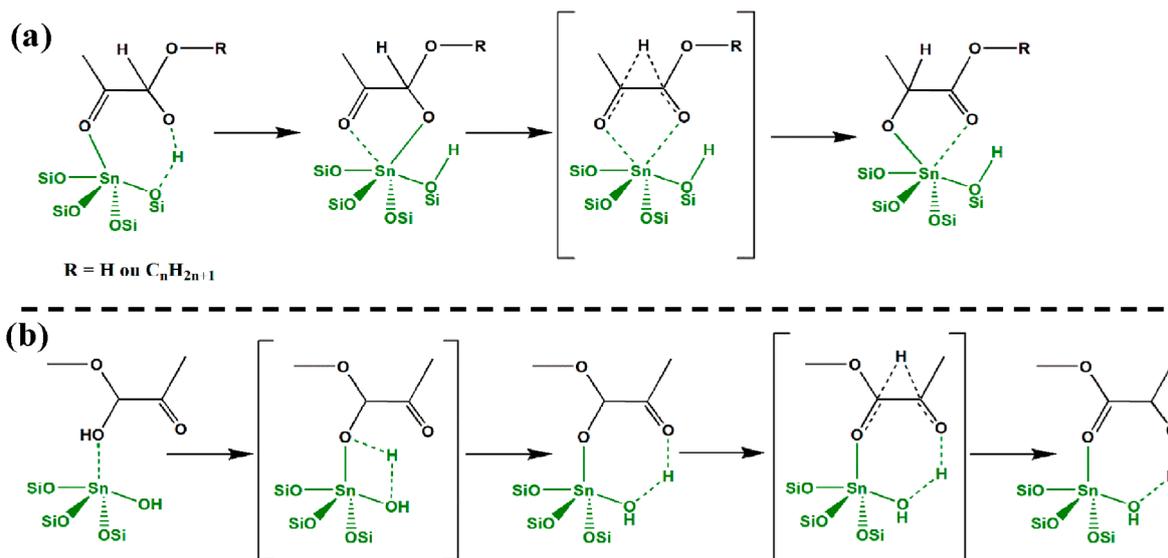
se que existe uma dependência da seletividade a 5-HMF em função da natureza dos sítios presentes nos catalisadores empregados.<sup>34,53-55,82</sup>

### 3.3. Fragmentação retro-aldólica em presença de catalisadores de Sn

A conversão da frutose via fragmentação retro-aldólica também produz uma gama de moléculas de plataforma. Uma dessas moléculas de grande importância industrial é o ácido láctico, que pode ser convertido em várias moléculas de interesse, tais como (i) acetaldeído, ácido acrílico, 2,3-pentanodiona por desidratação; (ii) forma lactatos de alquila, lactídeo e ácido polilático por esterificação; (iii) outras possibilidades são a redução e oxidação, produzindo 1,2-propanodiol e ácido pirúvico, respectivamente.<sup>61</sup> Esses processos são facilitados por vias catalíticas, sendo assim, descobriu-se que o Sn(IV) poderia catalisar as reações de conversão de açúcares em uma mistura racêmica de ácido láctico.<sup>62</sup> O primeiro passo da reação é a desidratação de gliceraldeído a piruváldéido seguida do deslocamento de

hidreto entre o carbono hemiacetal e o carbono carbonílico adjacente no piruváldéido, mudando a posição do grupo carbonila e resultando em ácido láctico.<sup>2,26,36,62-64</sup> Dois mecanismos diferentes têm sido propostos para o deslocamento de hidreto nos sítios de Sn(IV) (Figura 6). Em um primeiro estudo, especula-se que o produto de piruváldéido se coordena ao sítio de Sn via dois átomos de oxigênio e a transferência de hidreto ocorre por meio de um único estado de transição (Figura 6 (a)).<sup>65</sup> Nesta visão, a reação procede principalmente sobre o sítio de Sn(IV), e nenhum sítio aberto é necessário. Em contraste, cálculos empregando a Teoria Funcional de Densidade, e sua comparação com valores experimentais, sugerem que a configuração de sítio aberto favorece a reação por não ter impedimento estérico e pela criação de um intermediário no qual apenas o oxigênio da hidroxila do piruváldéido é coordenado ao hemiacetal (Figura 6 (b)).<sup>66</sup>

As reações retro-aldólicas são geralmente conduzidas em condições alcalinas a temperaturas relativamente altas.<sup>32,67</sup> No entanto, outros processos têm sido propostos



**Figura 6.** Mecanismos propostos para a conversão do piruvaldeído hidratado/hemiacetal em ácido láctico/alquil lactato sobre o sítio de Sn(IV): a) ligação bidentada no centro de Sn; b) mecanismo em duas etapas com participação do grupo OH no sítio aberto. Fonte: adaptada de 65 e 66

para a transformação de hexoses em ácido láctico. Foi demonstrado que a conversão de mono- e dissacarídeos pode ocorrer também sob condições moderadas empregando catalisadores sólidos ácidos de Lewis, e que os catalisadores de Sn(IV) exibem os maiores rendimentos em lactato de metila.<sup>64,68-71</sup> Em contraste, a conversão por meio de sítios ácidos de Brønsted deve ser evitada, uma vez que eles favorecem as reações de desidratação das hexoses em produtos furânicos (5-HMF, por exemplo). Desta forma, uma maneira de minimizar a formação de produtos secundários e melhorar os rendimentos em ácido láctico, e consequentemente potencializar a formação de compostos pela via retro-aldólica, é adicionar íons alcalinos no catalisador de Sn durante sua síntese, ou na mistura de reação como um sal.<sup>72,73</sup> Além disso, têm chamado atenção os catalisadores bimetálicos de Sn (M-Sn, onde M = segundo metal) que, enquanto o Sn favorece a formação de ácido láctico, o segundo metal introduz sítios básicos impedindo vias alternativas de conversão, ou seja, pode impedir a formação de 5-HMF por desidratação.<sup>36</sup> Neste sentido, sistemas bimetálicos podem ser atrativos para desenvolvimentos futuros na transformação das hexoses via fragmentação retro-aldólica. No entanto, devido à complexidade e às diferentes etapas envolvidas na transformação de açúcares em ácido láctico, especificamente, mais estudos são necessários para mapear as

propriedades catalíticas necessárias para a etapa de fragmentação retro-aldólica, a fim de otimizar os sistemas catalíticos e correlacionar a estrutura-atividade.

#### 4. Conclusão

Desenvolver materiais contendo Sn(IV) é um tema atrativo, pois tais sistemas são cataliticamente ativos para uma variedade de reações, especialmente àquelas envolvendo substratos derivados de biomassa, como a frutose. Mesmo com a existência de estudos, muitos dos quais apresentados neste trabalho, demonstrando a atividade dos materiais com Sn, esforços adicionais devem se concentrar na compreensão das possíveis vias mecânicas de conversão da frutose em presença de tais sistemas, uma vez que ainda algumas vias catalíticas não estão bem estabelecidas. Desta forma, nenhuma conclusão ainda pode ser estabelecida acerca do papel que desempenha a presença de Sn(IV), no que diz respeito a via reacional. Existem indicativos de que o ambiente do sítio de Sn(IV) coordenado tetraedricamente apresenta características ácidas de Lewis e, possivelmente, segue a via de fragmentação retro-aldólica, com rendimento e seletividade favoráveis para formação de ácido láctico. Obviamente, alguns fatores devem ser levados em consideração, tais

como, sistema de poros ou morfologia do material de Sn, estabilidade ou resistência hidrotérmica, temperatura do sistema reacional, pressão, tipo de solvente e concentração das espécies.

Algumas abordagens originais foram apresentadas nesta revisão acerca das reações de transformação LBAE, desidratação e fragmentação da frutose. Com isso, a disponibilidade de dados sobre as reações mencionadas permite que tais estudos sirvam como modelo, a partir dos quais possa se avaliar a atividade catalítica de novos materiais de Sn(IV) em reações de conversão da frutose em moléculas de plataforma. Além disso, os produtos formados em tais processos tornam-se uma excelente fonte alternativa de energia e insumos químicos, o que possibilita o desenvolvimento de uma indústria química sustentável.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, a FAPEAL, ao CNPq, a FINEP e ao INCT Catálise (444061/2018-5) pelo apoio à pesquisa.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Cornelius, B.; Treivish, S.; Rosenthal, Y.; Pecht, M. The phenomenon of tin pest: A review. *Microelectronics Reliability* **2017**, *79*, 175. [CrossRef]
- <sup>2</sup> Ferrini, P.; Dijkmans, J.; Clercq, R. D.; Vyver, S. V.; Dusselier, M.; Jacobs, P. A.; Sels, B. F. Lewis acid catalysis on single site Sn centers incorporated into silica hosts. *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, *343*, 220. [CrossRef]
- <sup>3</sup> Duchemin, C.; Essayan, M.; Guertin, A.; Haddad, F.; Michel, N.; Métivier, V. How to produce high specific activity tin-117 m u si ng alp ha particle beam. *Applied Radiation and Isotopes* **2016**, *115*, 113. [CrossRef]
- <sup>4</sup> Gielen, M. Tin-based antitumour drugs. *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, *151*, 41. [CrossRef]
- <sup>5</sup> Lima, G. M. Estanho: um metal estratégico ontem e hoje. *Química Nova* **2019**, *42*, 1189. [CrossRef]
- <sup>6</sup> Martins, J. C.; Biesemans, M.; Willem, R. Tin NMR based methodologies and their use in structural tin chemistry. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2000**, *36*, 271. [CrossRef]
- <sup>7</sup> Bätzill, M.; Diebold, U. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science* **2005**, *79*, 47. [CrossRef]
- <sup>8</sup> Santos, T. G.; Silva, A. O. S.; Meneghetti, S. M. P. Comparison of the hydrothermal syntheses of Sn-magadiite using  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  and  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  as the precursors. *Applied Clay Science* **2019**, *183*, 105293. [CrossRef]
- <sup>9</sup> Rubio, C.; Murillo, B.; Casado-Coterillo, C.; Mayoral, A.; Téllez, C.; Coronas, J.; Berenguer-Murcia, A.; Cazorla-Amorós, D. Development of exfoliated layered stannosilicate for hydrogen adsorption. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 13180. [CrossRef]
- <sup>10</sup> Santos, J. B.; Albuquerque, N. J. A.; Zanta, C. L. P. S.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P. Fructose conversion in the presence of Sn(IV) catalysts exhibiting high selectivity to lactic acid. *RSC Advances* **2015**, *5*, 90952. [CrossRef]
- <sup>11</sup> Moliner, M.; Román-Leshkov, Y.; Davis, M. E. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water. *PNAS* **2010**, *107*, 6164. [CrossRef]
- <sup>12</sup> Boronat, M.; Corma, A.; Renz, M.; Viruela, P. M. Predicting the Activity of Single Isolated Lewis Acid Sites in Solid Catalysts. *Chemistry A European Journal* **2006**, *12*, 7067. [CrossRef]
- <sup>13</sup> Corma, A.; Nemeth, L. T.; Renz, M.; Valencia, S. Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer-Villiger oxidations. *Nature* **2001**, *412*, 423. [CrossRef]
- <sup>14</sup> Parulkar, A.; Spanos, A.; Deshpande, N.; Brunelli, N. A. Synthesis and Catalytic Testing of Lewis Acidic Nano Zeolite Beta for Epoxide Ring Opening with Alcohols. *Applied Catalysis A: General* **2019**, *577*, 28. [CrossRef]
- <sup>15</sup> Deshpande, N.; Parulkar, A.; Joshi, R.; Diep, B.; Kulkarni, A.; Brunelli, N. A. Epoxide ring opening with alcohols using heterogeneous Lewis acid catalysts: Regioselectivity and mechanism. *Journal of Catalysis* **2019**, *370*, 46. [CrossRef]
- <sup>16</sup> Assary, R. S.; Curtiss, L. A. Theoretical study of 1,2-hydride shift associated with the isomerization of glyceraldehyde to dihydroxy acetone by Lewis acid active site models. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 8754. [CrossRef]
- <sup>17</sup> Li, W.; Su, M.; Zhang, T.; Ma, Q.; Fan, W. Production of liquid fuel intermediates from furfural via aldol condensation over potassium-promoted Sn-MFI catalyst. *Fuel* **2019**, *237*, 1281. [CrossRef]
- <sup>18</sup> Chen, S. S.; Maneerung, T.; Tsang, D. C. W.; Ok, Y. S.; Wang, C.-H. Valorization of biomass to hydroxymethylfurfural, levulinic acid, and fatty acid methyl ester by heterogeneous catalysts. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *328*, 246. [CrossRef]

- <sup>19</sup> Bhowmick, G. D.; Sarmah, A. K.; Sen, R. Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. *Bioresource Technology* **2018**, *247*, 1144. [CrossRef]
- <sup>20</sup> Wheeldon, I.; Christopher, P.; Blanch, H. Integration of heterogeneous and biochemical catalysis for production of fuels and chemicals from biomass. *Current Opinion in Biotechnology* **2017**, *45*, 127. [CrossRef]
- <sup>21</sup> Manevski, K.; Lærke, P. E.; Jiao, X.; Santhome, S.; Jørgensen, U. Biomass productivity and radiation utilisation of innovative cropping systems for biorefinery. *Agricultural and Forest Meteorology* **2017**, *233*, 250. [CrossRef]
- <sup>22</sup> Lichtenthaler, F. W.; Peters, S. Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry. *Comptes Rendus Chimie* **2004**, *7*, 65. [CrossRef]
- <sup>23</sup> Speck Jr, J. C. The Lobry De Bruyn-Alberda Van Ekenstein Transformation. *Advances in Carbohydrate Chemistry* **1958**, *13*, 63. [CrossRef]
- <sup>24</sup> Möller, M.; Harnisch, F.; Schröder, U. Microwave-assisted hydrothermal degradation of fructose and glucose in subcritical water. *Biomass and Bioenergy* **2012**, *39*, 389. [CrossRef]
- <sup>25</sup> Tian, C.; Bao, C.; Binder, A.; Zhu, Z.; Hu, B.; Guo, Y.; Zhao, B.; Dai, S. An efficient and reusable “hairy” particle acid catalyst for the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from dehydration of fructose in water. *ChemComm* **2013**, *49*, 8668. [CrossRef]
- <sup>26</sup> Orazov, M.; Davis, M. E. Tandem catalysis for the production of alkyl lactates from ketohexoses at moderate temperatures. *PNAS* **2015**, *112*, 11777. [CrossRef]
- <sup>27</sup> Yu, I. K. M.; Ong, K. L.; Tsang, D. C. W.; Haque, M. A.; Kwan, T. H.; Chen, S. S.; Uisan, K.; Kulkarni, S.; Lin, C. S. K. Chemical transformation of food and beverage waste-derived fructose to hydroxymethylfurfural as a value-added product. *Catalysis Today* **2018**, *314*, 70. [CrossRef]
- <sup>28</sup> Mayer, S. F.; Falcón, H.; Dipaola, R.; Ribota, P.; Moyano, L.; Morales-Delarosa, S.; Mariscal, R.; Campos-Martín, J. M.; Alonso, J. A.; Fierro, J. L. G. Dehydration of fructose to HMF in presence of  $(\text{H}_3\text{O})_x\text{Sb}_x\text{Te}_{(2-x)}\text{O}_6$  ( $x=1, 1.1, 1.25$ ) in  $\text{H}_2\text{O}$ -MIBK. *Molecular Catalysis* **2020**, *481*, 110276. [CrossRef]
- <sup>29</sup> Bozell, J. J.; Petersen, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. *Green Chemistry* **2010**, *12*, 539. [CrossRef]
- <sup>30</sup> Hu, L.; Lin, L.; Wu, Z.; Zhou, S.; Liu, S. Recent advances in catalytic transformation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into the innovative fuels and chemicals. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *74*, 230. [CrossRef]
- <sup>31</sup> Festel, G. Market Structure and Growth Rates of Industrial Biorenewables. *Industrial Biorenewables* **2016**, *9*, 245. [CrossRef]
- <sup>32</sup> Aida, T. M.; Tajima, K.; Watanabe, M.; Saito, Y.; Kuroda, K.; Nonaka, T.; Hattori, H.; Smith Jr, R. L.; Arai, K. Reactions of D-fructose in water at temperatures up to 400 °C and pressures up to 100MPa. *Journal of Supercritical Fluids* **2007**, *42*, 110. [CrossRef]
- <sup>33</sup> Yatmaz, E.; Turhan, I. Carob as a carbon source for fermentation technology. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* **2018**, *16*, 200. [CrossRef]
- <sup>34</sup> Fan, C.; Huang, B.; Pan, C.; Zhang, J.; Wen, H.; Yang, J.; Sun, Y. Synthesis of flake-like mesoporous silicate having multiple metal centers and catalytic application for conversion of D-(-)-fructose into fine chemicals. *Materials Chemistry and Physics* **2017**, *200*, 295. [CrossRef]
- <sup>35</sup> Thapa, I.; Mullen, B.; Saleem, A.; Leibig, C.; Baker, R. T.; Giorgi, J. B. Efficient green catalysis for the conversion of fructose to levulinic acid. *Applied Catalysis A: General* **2017**, *539*, 70. [CrossRef]
- <sup>36</sup> Dong, W.; Shen, Z.; Peng, B.; Gu, M.; Zhou, X.; Xiang, B.; Zhang, Y. Selective Chemical Conversion of Sugars in Aqueous Solutions without Alkali to Lactic Acid Over a Zn-Sn-Beta Lewis Acid-Base Catalyst. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 26713. [CrossRef]
- <sup>37</sup> Xavier, N. M.; Lucas, S. D.; Rauter, A. P. Zeolites as efficient catalysts for key transformations in carbohydrate chemistry. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *305*, 84. [CrossRef]
- <sup>38</sup> Antal Jr, M. J.; Mok, W. S. L.; Richards, G. N. Mechanism of formation of 5(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose. *Carbohydrate Research* **1990**, *199*, 91. [CrossRef]
- <sup>39</sup> Mukherjee, A.; Dumont, M.-J.; Raghavan, V. Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities. *Biomass and Bioenergy* **2015**, *72*, 143. [CrossRef]
- <sup>40</sup> Jiang, N.; Qi, W.; Wu, Z.; Su, R.; He, Z. “One-pot” conversions of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural using Sn-ceramic powder and hydrochloric acid. *Catalysis Today* **2018**, *302*, 94. [CrossRef]

- <sup>41</sup> Wang, L.; Wang, H.; Liu, F.; Zheng, A.; Zhang, J.; Sun, Q.; Lewis, J. P.; Zhu, L.; Meng, X.; Xiao, F.-S. Selective Catalytic Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose by Adjusting Catalyst Wettability. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 402. [CrossRef]
- <sup>42</sup> Tian, C.; Zhu, X.; Chai, S.-H.; Wu, Z.; Binder, A.; Brown, S.; Li, L.; Luo, H.; Guo, Y.; Dai, S. Three-Phase Catalytic System of H<sub>2</sub>O, Ionic Liquid, and VOPO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> Solid Acid for Conversion of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1703. [CrossRef]
- <sup>43</sup> Shallenberger, R. S. Intrinsic chemistry of fructose. *Pure and Applied Chemistry* **1978**, *50*, 1409. [CrossRef]
- <sup>44</sup> Flood, A. E.; Johns, M. R.; White, E. T. Mutarotation of d-fructose in aqueous-ethanolic solutions and its influence on crystallisation. *Carbohydrate Research* **1996**, *288*, 45. [CrossRef]
- <sup>45</sup> Bicker, M.; Kaiser, D.; Ott, L.; Vogel, H. Dehydration of D-fructose to hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical fluids. *Journal of Supercritical Fluids* **2005**, *36*, 118. [CrossRef]
- <sup>46</sup> Barclay, T.; Ginic-Markovic, M.; Johnston, M. R.; Cooper, P.; Petrovsky, N. Observation of the keto tautomer of D-fructose in D<sub>2</sub>O using <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. *Carbohydrate Research* **2012**, *347*, 136. [CrossRef]
- <sup>47</sup> Moliner, M. State of the art of Lewis acid-containing zeolites: lessons from fine chemistry to new biomass transformation processes. *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 4197. [CrossRef]
- <sup>48</sup> Li, S.; Josephson, T.; Vlachos, D. G.; Caratzoulas, S. The origin of selectivity in the conversion of glucose to fructose and mannose in Sn-BEA and Na-exchanged Sn-BEA zeolites. *Journal of Catalysis* **2017**, *355*, 11. [CrossRef]
- <sup>49</sup> Miliordos, E.; Caratzoulas, S.; Vlachos, D. G. A periodic-DFT study of retro-aldol fragmentation of fuctose on MoO<sub>3</sub>. *Applied Catalysis A: General* **2017**, *530*, 75. [CrossRef]
- <sup>50</sup> Tong, X.; Ma, Y.; Li, Y. Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *385*, 1. [CrossRef]
- <sup>51</sup> Kang, S.; Fu, J.; Zhang, G. From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *94*, 340. [CrossRef]
- <sup>52</sup> Wang, J.; Ren, J.; Liu, X.; Xi, J.; Xia, Q.; Zu, Y.; Lu, G.; Wang, Y. Direct conversion of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural using Sn-Mont catalyst. *Green Chemistry* **2012**, *14*, 2506. [CrossRef]
- <sup>53</sup> Dutta, S.; De, S.; Saha, B. Advances in biomass transformation to 5-hydroxymethylfurfural and mechanistic aspects. *Biomass and Bioenergy* **2013**, *55*, 355. [CrossRef]
- <sup>54</sup> Wang, H.; Zhu, C.; Li, D.; Liu, Q.; Tan, J.; Wang, C.; Cai, C.; Ma, L. Recent advances in catalytic conversion of biomass to 5-hydroxymethylfurfural and 2,5-dimethylfuran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, *103*, 227. [CrossRef]
- <sup>55</sup> Perez, G. P.; Mukherjee, A.; Dumont, M.-J. Insights into HMF catalysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2019**, *70*, 1. [CrossRef]
- <sup>56</sup> Zhang, Z.; Wang, Q.; Xie, H.; Liu, W.; Zhao, Z. K. Catalytic Conversion of Carbohydrates into 5-Hydroxymethylfurfural by Germanium(IV) Chloride in Ionic Liquids. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 131. [CrossRef]
- <sup>57</sup> Qiu, G.; Chen, B.; Huang, C.; Liu, N.; Sun, X. Tin-modified ionic liquid polymer: A novel and efficient catalyst for synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from glucose. *Fuel* **2020**, *268*, 117136. [CrossRef]
- <sup>58</sup> Zhang, M.; Tong, X.; Ma, R.; Li, Y. Catalytic transformation of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural over tin phosphate in a water-containing system. *Catalysis Today* **2016**, *264*, 131. [CrossRef]
- <sup>59</sup> Yu, I. K. M.; Tsang, D. C. W.; Yip, A. C. K.; Chen, S. S.; Ok, Y. S.; Poon, C. S. Valorization of food waste into hydroxymethylfurfural: Dual role of metal ions in successive conversion steps. *Bioresource Technology* **2016**, *219*, 338. [CrossRef]
- <sup>60</sup> Santos, T. V.; Avelino, D. O. S.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P. Mixed oxides based on SnO<sub>2</sub> impregnated with MoO<sub>3</sub>: A robust system to apply in fructose conversion. *Catalysis Communications* **2018**, *114*, 120. [CrossRef]
- <sup>61</sup> Dusselier, M.; Wouwe, P. V.; Dewaele, A.; Makshina, E.; Sels, B. F. Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: the role of chemocatalysis. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6*, 1415. [CrossRef]
- <sup>62</sup> Hayashi, Y.; Sasaki, Y. Tin-catalyzed conversion of trioses to alkyl lactates in alcohol solution. *ChemComm* **2005**, *21*, 2716. [CrossRef]
- <sup>63</sup> Wang, Y.; Deng, W.; Wang, B.; Zhang, Q.; Wan, X.; Tang, Z.; Wang, Y.; Zhu, C.; Cao, Z.; Wang, G.; Huilin Wan, H. Chemical synthesis of lactic acid from cellulose catalysed by lead(II) ions in water. *Nature Communications* **2013**, *4*, 2141. [CrossRef]
- <sup>64</sup> Osmundsen, C. M.; Holm, M. S.; Dahl, S.; Taarning, E. Tin-containing silicates: structure-activity relations. *Proceedings of the Royal Society A* **2012**, *468*, 2000. [CrossRef]

- <sup>65</sup> Taarning, E.; Saravanamurugan, S.; Holm, M. S.; Xiong, J.; West, R. M.; Christensen, C. H. Zeolite-Catalyzed Isomerization of Triose Sugars. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 625. [CrossRef]
- <sup>66</sup> Van der Graaff, W. N. P.; Li, G.; Mezari, B.; Pidko, E. A.; Hensen, E. J. M. Synthesis of Sn-Beta with Exclusive and High Framework Sn Content. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1152. [CrossRef]
- <sup>67</sup> Schwarzinger, C. On the mechanism of thermally assisted hydrolysis and methylation of carbohydrates: the contribution of aldol and retroaldol reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2003**, *68*, 137. [CrossRef]
- <sup>68</sup> Yang, X.; Bian, J.; Jianhao Huang, J.; Xin, W.; Lu, T.; Chen, C.; Su, Y.; Zhou, L.; Wang, F.; Xu, J. Fluoride-free and low concentration template synthesis of hierarchical Sn-Beta zeolites: efficient catalyst for conversion of glucose to alkyl lactate. *Green Chemistry* **2017**, *19*, 692. [CrossRef]
- <sup>69</sup> Clippel, F.; Dusselier, M.; Van Rompaey, R.; Vanelderden, P.; Dijkmans, J.; Makshina, E.; Giebel, L.; Oswald, S.; Baron, G. V.; Denayer, J. F. M.; Pescarmona, P. P.; Pierre A. Jacobs, P. A.; Sels, B. F. Fast and selective sugar conversion to alkyl lactate and lactic acid with bifunctional carbon-silica catalysts. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 10089. [CrossRef]
- <sup>70</sup> Holm, M. S.; Pagán-Torres, Y. J.; Saravanamurugan, S.; Riisager, A.; Dumesic, J. A.; Taarning, E. Sn-Beta catalyzed conversion of hemicellulosic sugars. *Green Chemistry* **2012**, *14*, 702. [CrossRef]
- <sup>71</sup> Holm, M. S.; Saravanamurugan, S.; Taarning, E. Conversion of sugars to lactic acid derivatives using heterogeneous zeolite catalysts. *Science* **2010**, *328*, 602. [CrossRef]
- <sup>72</sup> Tolborg, S.; Sádaba, I.; Osmundsen, C. M.; Fristrup, P.; Holm, M. S.; Taarning, E. Tin-containing Silicates: Alkali Salts Improve Methyl Lactate Yield from Sugars. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 613. [CrossRef]
- <sup>73</sup> Tolborg, S.; Meier, S.; Saravanamurugan, S.; Fristrup, P.; Taarning, E.; Sádaba, I. Shape-selective Valorization of Biomass-derived Glycolaldehyde using Tin-containing Zeolites. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 3054. [CrossRef]
- <sup>74</sup> Han, X.; Guo, Y.; Liu, X.; Xia, Q.; Yanqin Wang, Y. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into hydrocarbons: A mini review. *Catalysis Today* **2019**, *319*, 2. [CrossRef]
- <sup>75</sup> Li, S.; Deng, Q.; Li, Y.; Zhang, Q.; Wang, Y. Catalytic conversion of cellulose-based biomass and glycerol to lactic acid. *Journal of Energy Chemistry* **2019**, *32*, 138. [CrossRef]
- <sup>76</sup> Li, X.; Xu, R.; Yang, J.; Nie, S.; Liu, D.; Liu, Y.; Si, C. Production of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass and catalytic upgradation. *Industrial Crops & Products* **2019**, *130*, 184. [CrossRef]
- <sup>77</sup> Dapsens, P. Y.; Mondelli, C.; Jagielski, J.; Hauert, R.; Pérez-Ramírez, J. Hierarchical Sn-MFI zeolites prepared by facile top-down methods for sugar isomerisation. *Catalysis Science & Technology* **2014**, *4*, 2302. [CrossRef]
- <sup>78</sup> Bermejo-Deval, R.; Assary, R. S.; Nikolla, E.; Moliner, M.; Román-Leshkov, Y.; Hwang, S.-J.; Palsdottir, A.; Silverman, D.; Lobo, R. F.; Curtiss, L. A.; Davis, M. E. Metalloenzyme-like catalyzed isomerizations of sugars by Lewis acid zeolites. *PNAS* **2012**, *109*, 9727. [CrossRef]
- <sup>79</sup> Dijkmans, J.; Dusselier, M.; Janssens, W.; Trekels, M.; Vantomme, A.; Breynaert, E.; Kirschhock, C.; Sels, B. F. An Inner-/Outer-Sphere Stabilized Sn Active Site in  $\beta$ Zeolite: Spectroscopic Evidence and Kinetic Consequences. *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 31. [CrossRef]
- <sup>80</sup> Gaydhankar, T. R.; Joshi, P. N.; Kalita, P.; Kumar, R. Optimal synthesis parameters and application of Sn-MCM-41 as an efficient heterogeneous catalyst in solvent-free Mukaiyama-type aldol condensation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *265*, 306. [CrossRef]
- <sup>81</sup> Yakimov, A. V.; Kolyagin, Y. G.; Tolborg, S.; Vennestrøm, P. N. R.; Ivanova, I. I. <sup>119</sup>Sn MAS NMR Study of Probe Molecules Interaction with Sn-BEA: The Origin of Penta- and Hexacoordinated Tin Formation. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 28083. [CrossRef]
- <sup>82</sup> Dos Santos, T. G.; Silva, O. S. S.; Meneghetti, S. M. P. Stanosilicates based on Sn-magadiites applied in conversion of fructose at moderate temperatures. *Catalysis Science & Technology* **2020**, *10*, 6111. [CrossRef]