

# Catalisadores do Tipo Estanosilicatos Mesoporosos: Uma Breve Revisão

## Mesoporous Stanosilicate Catalysts: A Brief Review

Bruna Ezequiel Bernardes Costa,<sup>a</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 (GCAR), Avenida Lourival de Melo Mota s nº, Cidade Universitária, CEP 57072-000, Maceió-Al, Brasil

\*E-mail: [simoni.plentz@gmail.com](mailto:simoni.plentz@gmail.com)

Recebido em: 20 de Julho de 21

Aceito em: 26 de Outubro de 21

Published online: 17 de Março de 2022

The incorporation of tin in the structure of mesoporous silicas has been the focus of many studies, mainly for its application as heterogeneous catalysts, due to the acidity given to the system. Thus, promising catalytic activities and selectivities are obtained for a wide range of applications. Stanosilicates were initially used as catalysts in Bayer-Villiger oxidation and Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) reactions and, more recently, have been widely applied in carbohydrate conversion reactions to platform and commodity chemicals. An important characteristic of these materials is their robustness, which makes them applicable to various reactions in liquid phase, such as in aqueous systems. Thus, this study presents an overview of the literature on the synthesis of stanosilicates, addressing its development, the main characterization techniques and the state of the art regarding industrial development through patents.

**Keywords:** Stanosilicate; catalysis; silicates; tin

## 1. Introdução

Uma estratégia amplamente utilizada para a obtenção de catalisadores com propriedades aprimoradas é a incorporação de heteroátomos na matriz de sílica mesoporosa. Assim, a substituição do silício (Si), na forma de íons Si(IV), por outros elementos coordenados tetraedricamente na estrutura da sílica, geraram uma nova classe de compostos com grande importância acadêmica e industrial. Ademais, a sílica mesoporosa é amplamente empregada como adsorvente ou suporte de catalisadores, e a mesma se destaca na área de catálise devido à morfologia controlada, especialmente em sistemas porosos hierarquicamente estruturados.<sup>1-3</sup>

Uma grande variedade de metais já foi incorporada na matriz de sílica mesoporosa e na literatura existem estudos que destacam os metais alumínio e titânio. Embora muitos trabalhos tenham sido publicados descrevendo a síntese e modificação de silicatos mesoporosos, a incorporação de átomos de estanho (Sn) na matriz do silicato ainda não possui relatos aprofundados. A primeira descrição da substituição isomórfica de Si por Sn foi descrito por Ramaswamy et al. em 1987, o que pode ser considerado como um avanço recente. Nesse contexto, estudos de investigação desse material são estratégicos para o desenvolvimento e aprimoramento de novos estanosilicatos.<sup>1,3,5-7</sup>

Os estanosilicatos mesoporosos são materiais a base de Si modificados com Sn, com arquitetura planejada. Em virtude da maior eletronegatividade, tamanho atômico e acidez, a incorporação de Sn(IV) no tetraedro das estruturas de sílica promove o aumento na acidez de Lewis do material, tornando-o interessante para uso como catalisador.<sup>4-8</sup>

Nesse contexto, os estanosilicatos mostraram-se cataliticamente ativos numa variedade de reações, como as reduções de Meerwein-Ponndorf-Verley, oxidações de Baeyer-Villiger, condensações aldólicas e em processos de conversão de biomassa, evidenciando a importância do entendimento dos métodos de síntese e das características desses materiais.<sup>2,4,6-9</sup>

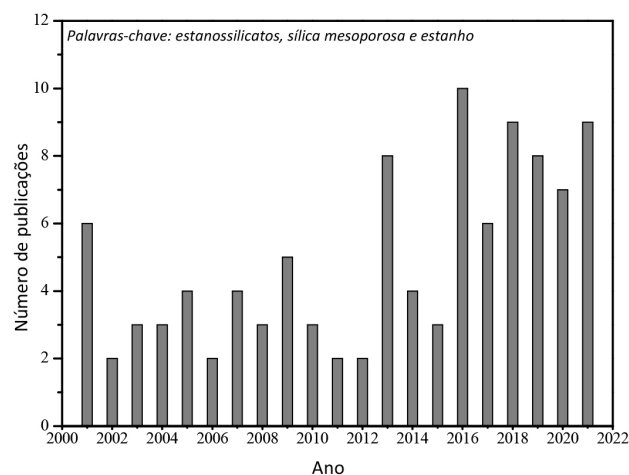
No que diz respeito aos métodos de obtenção, os estanosilicatos podem ser sintetizados por modificação indireta (pós-síntese) ou por modificação direta da rede (durante a síntese). De acordo com o método empregado, diferentes características podem ser observadas, a exemplo da formação de sítios ácidos hidratados ou desidratados, com espécies estruturais ou óxidos extra-estruturais, o que resulta em diferentes propriedades e atividades.<sup>7-10</sup>

O objetivo dessa revisão é apresentar os métodos de síntese de estanosilicatos e exemplificar as aplicações desses materiais, como catalisadores, reportadas na literatura até o presente momento. Inicialmente será abordada uma visão geral dos procedimentos de síntese, com foco na síntese direta e pós-síntese, e as técnicas comumente usadas para caracterização, indicando como os métodos de síntese levam às diferentes propriedades dos materiais.

## 2. Histórico e Desenvolvimento dos Estanossilicatos

Catalisadores à base de sílica são formados unicamente por tetraedros de Si ( $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ), o que faz com que esses materiais apresentem baixa ou nenhuma atividade catalítica. No entanto, apresentam a possibilidade de estruturação do material e alta estabilidade térmica, pois sua superfície contém grupos silanóis (Si-OH) e/ou silanolatos (Si-O<sup>-</sup>), que a tornam carregada negativamente. Tais grupos são compensados por íons metálicos, possibilitando assim a modificação da estrutura com espécies de Sn para conferir características tais como acidez e hidrofobicidade, com consequente incremento da atividade e seletividade do catalisador.<sup>11-13</sup>

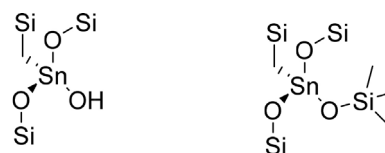
Nesse contexto, trinta e quatro anos após o primeiro estudo reportado sobre a substituição isomórfica de Sn na rede dos silicatos, em meio alcalino, uma série de trabalhos reportam o uso de Sn na modificação desses materiais (Figura 1) para sua aplicação como catalisadores, isso porque a acidez nos silicatos pode ser significativamente incrementada pela substituição isomórfica dos átomos de Si por átomos de Sn, como já mencionado.<sup>5,8,12,14,15</sup>



**Figura 1.** Publicações depositadas entre 2000 e 2021.  
Fonte: Science Direct, 2021

Quando o átomo de Si(IV) é substituído pelo de Sn(IV), formam-se os chamados estanossilicatos e existem diversas possibilidades de interações entre as diferentes formas de grupos silanóis, presentes na superfície ou na rede do material, e as espécies de Sn. Quando ocorre a formação de sítios ácidos, esses podem ser de dois tipos; àqueles formados pelo Sn coordenado de forma tetraédrica a quatro grupos Si-O, na forma desidratada (Figura 2). O outro se forma pela hidrólise parcial deste sítio, dando origem a um sítio  $(\text{SiO})_3\text{Sn}(\text{OH})$  (forma hidratada) adjacente a grupos silanóis SiOH (Figura 2).<sup>14-19</sup>

O principal desafio na síntese desses materiais é garantir a substituição isomórfica de átomos de Si por Sn no centro

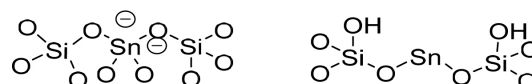


Sítio hidratado

Sítio desidratado

**Figura 2.** Representações dos sítios ácidos formados pelo estanossilicatos com Sn(IV)<sup>14</sup>

tetraédrico, com surgimento de ligações na rede Si-O-Sn-O-Si e evitando grande quantidade de interações com os grupos Si-OH ou Si-O<sup>-</sup> da superfície, que podem resultar na lixiviação da espécie ativa para o meio reacional.<sup>17-20</sup> É importante ressaltar ainda que os átomos de Sn podem ser inseridos na rede do material na forma de Sn(IV) ou Sn(II). No estado de oxidação IV há possibilidade de formação de sítios hidratados e desidratados, como já mencionado (Figura 2). Já no estado de oxidação II, o Sn pode assumir a coordenação quádrupla, o que leva à dupla carga negativa ou duas coordenações (Figura 3).<sup>16-21</sup> Ainda que apresentem a mesma estrutura, os estanossilicatos compostos por espécies com números de oxidação II ou IV exibem propriedades diferentes devido à presença de cargas negativas que se apresentam no material, mas ambos podem ser cataliticamente ativos.



**Figura 3.** Representações dos sítios ácidos formados pelo estanossilicatos com Sn(II)<sup>18</sup>

Na Tabela 1 são apresentados exemplos de estudos de síntese de estanossilicatos mesoporosos e sua aplicação como catalisadores. De acordo com as informações, observa-se que é possível a obtenção de estanossilicatos por diferentes métodos, mas principalmente via síntese hidrotérmica, pois as pressões elevadas obtidas permitem que o solvente se mantenha em estado líquido durante a síntese, aumentando a solubilidade do precursor. É importante ressaltar a aplicação desses materiais em diferentes reações, principalmente naquelas pautadas na ativação do grupo carbonila, o que torna esse tipo de material especialmente atrativo para conversão de biomassa, que constituem reações de grande interesse no cenário atual.<sup>5-8,14,19-21</sup>

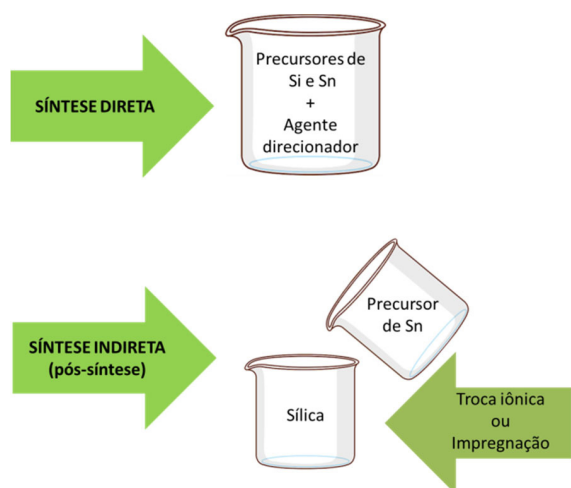
## 3. Métodos de Síntese

Os estanossilicatos podem ser obtidos via métodos indiretos (também conhecidos como pós-síntese) e diretos. No primeiro caso o Sn é introduzido no material à base de Si em estruturas pré-formadas por modificações pós-sintéticas e no segundo caso o Sn é inserido durante o processo de síntese (Esquema 1).<sup>36,37</sup>

A principal distinção entre os métodos diretos e indiretos são os tipos de modificação causados na estrutura do

**Tabela 1.** Exemplos de síntese de estanossilicatos mesoporosos e sua aplicação como catalisadores

Síntese	Aplicação	Referência
Empregando plasma, com tetraetilorthosilicato (TEOS) e tetrabutyl-estanho como precursores de Si e Sn, respectivamente.	Isomerização da glicose à frutose.	22
Síntese hidrotérmica em meio aquoso, com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e SnCl <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O como precursores de Si e Sn, respectivamente.	Síntese de lactato de etila a partir da dihidroxiacetona	23
Síntese hidrotérmica, em meio aquoso, com TEOS como precursor de Si e nanopartículas de SnO <sub>2</sub> .	Remoção de metais pesados e desinfecção por microorganismos.	24
Síntese hidrotérmica, em meio aquoso, com TEOS e SnCl <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O como precursores de Si e Sn, respectivamente.	Condensação de Prins de B-pineno e formaldeído a nopol (álcool bicíclico primário)	25
Síntese hidrotérmica, em meio aquoso, com TEOS e SnCl <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O como precursores de Si e Sn, respectivamente.	Oxidação de Baeyer-Villiger de cetonas cíclicas, empregando peróxido de hidrogênio como agente oxidante da adamantanona.	13
Síntese hidrotérmica, em meio ácido, com TEOS e SnCl <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O como precursores de Si e Sn, respectivamente.	Redução de Meerwein-Ponndorf-Verley (VPM) de ciclo-hexanona com 2-butanol	14
Síntese hidrotérmica, em meio aquoso, com TEOS e SnCl <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O como precursores de Si e Sn, respectivamente.	Não há descrição de estudo em reação.	26
Síntese hidrotérmica, com TEOS e SnCl <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O como precursores de Si e Sn, respectivamente.	Conversão de manose a 5-hidroximetilfurfural.	27
Síntese hidrotérmica, em meio aquoso, com TEOS e SnCl <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O como precursores de Si e Sn, respectivamente.	Epoxidação do norborneno	28
Síntese hidrotérmica, em meio aquoso, com TEOS e SnCl <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O como precursores de Si e Sn, respectivamente.	Oxidação de Baeyer-Villiger de ciclohexanona	29
Síntese hidrotérmica, em meio aquoso, com TEOS e SnCl <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O como precursores de Si e Sn, respectivamente.	Conversão de glicose a ácido láctico.	30
Síntese hidrotérmica, em meio ácido, com TEOS/TMAOH e SnCl <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O como precursores de Si e Sn, respectivamente.	Redução seletiva de compostos carbonílicos.	1
Síntese hidrotérmica, em meio aquoso, com TEOS e SnCl <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O como precursores de Si e Sn, respectivamente.	Oxidação de Baeyer-Villiger de cetonas saturadas e insaturadas.	31
Síntese hidrotérmica, em meio ácido, com TEOS/TMAOH e SnCl <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O como precursores de Si e Sn, respectivamente.	Redução Meerwein-Ponndorf-Verley (VPM) de compostos de carbonílicos e oxidação de Oppenauer de álcoois.	2
Síntese hidrotérmica, em meio ácido, com TEOS e SnCl <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O como precursores de Si e Sn, respectivamente.	Não há descrição de estudo em reação.	17
Impregnação via úmida, em que o MCM-41 foi colocado em contato em solução de SnCl <sub>2</sub> .	Condensação de Prins de B-pineno e formaldeído a nopol (álcool bicíclico primário)	32
Desaluminação do aluminossilicato comercial para inserção do Sn, empregando SnCl <sub>4</sub> , como precursor de Sn.	Oxidação de Baeyer-Villiger de cetonas, tal como a oxidação seletiva da 2-adamantanona com peróxido de hidrogênio.	33
Síntese hidrotérmica, em meio aquoso, com TEOS e SnCl <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O como precursores de Si e Sn, respectivamente.	Conversão seletiva de trioses a lactatos.	3
Síntese hidrotérmica, em meio aquoso, com TEOS e SnCl <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O como precursores de Si e Sn, respectivamente.	Oxidações de Baeyer-Villiger de cetonas cíclicas.	34
Síntese hidrotérmica, em meio aquoso, com TEOS e SnCl <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O como precursores de Si e Sn, respectivamente.	Conversão seletiva de substratos derivados da biomassa.	35



**Esquema 1.** Métodos de modificação para obtenção de estanosilicatos

material à base de Si. Quando a modificação ocorre pós-síntese, o Sn é principalmente inserido nos defeitos de superfície dos grupos silanois SiOH, modificando a estrutura superficial. Já a modificação por inserção direta do Sn leva a uma alteração intraestrutura, modificando a composição da parede do material. Nesses dois casos há formação de sítios ácidos e defeitos que os tornam catalisadores ativos.<sup>36-38</sup>

Nesse tópico será avaliada a influência do método de síntese sobre a introdução eficiente de sítios ativos na estrutura do catalisador. Uma das principais preocupações na síntese de catalisadores contendo Sn é a formação de fases poliméricas de SnO<sub>x</sub>, ou seja, aglomerados de Sn presentes no material. Por exemplo, em cristais de SnO<sub>2</sub>, uma das formas nas quais se pode encontrar Sn em estanosilicatos, o metal é coordenado octaetricamente a seis átomos de oxigênio, em uma coordenação de mais alto estado, gerando assim sítios de coordenação fechados. A ausência de sítios de coordenação abertos (com presença de OH) impede que o Sn interaja com os substratos, tornando-o uma espécie catalítica menos ativa.<sup>37-39</sup>

Assim, a escolha do método de síntese é fundamental, pois os parâmetros de síntese levam à formação de espécies de Sn mais adequadas para aplicação na área da catálise, podendo-se evitar ou mesmo minimizar a formação de espécies indesejadas.

### 3.1. Síntese direta

Em uma preparação direta de um estanosilicato os precursores de Si e de Sn são adicionados lentamente ao meio reacional, de forma simultânea ou não, em presença de um agente direcionador de estrutura. De qualquer forma, a condensação deve ocorrer em uma única etapa. Esse método permite que os íons Sn sejam incorporados tanto nas paredes externas como na estrutura interna dos materiais, e nesse último caso ocorre a substituição isomórfica do Si(IV) pelo Sn(IV) ou Sn(II). De um modo geral, os materiais obtidos via síntese direta apresentam alta dispersão do Sn, predominantemente, na estrutura interna.<sup>12-19,21, 38-40</sup> Além disso, pelo fato de ser realizada em uma única etapa, essa

metodologia tende a ser competitiva do ponto de vista econômico.

### 3.2. Síntese indireta

Na síntese indireta há inserção do Sn na rede de sílica via modificação pós-síntese, que é realizada por troca iônica ou impregnação. Em função das condições empregadas, pode ocorrer a formação de espécies de Sn(II) ou Sn(IV) na superfície externa do material, levando ao bloqueio dos poros, afetando a atividade catalítica e induzindo à lixiviação da espécie ativa.<sup>39-42</sup> Ainda, os métodos pós-síntese têm como desvantagem a necessidade de execução em várias etapas, exigindo operações laboriosas para sua obtenção.

#### 3.2.1. Troca iônica

Durante a síntese da sílica na presença de um surfactante catiônico, a parte hidrofílica do direcionador, que possui carga positiva, interage com a superfície dos poros do material via forças de Coulomb. No processo de troca-iônica essa interação é quebrada e o surfactante catiônico é substituído por um cátion metálico. O procedimento é simples, pois o material a base de sílica e o direcionador são colocados em uma solução aquosa ou alcoólica contendo o precursor do metal, que é então aquecida e mantida sob agitação.<sup>40,41</sup>

No caso dos estanosilicatos, o processo de troca iônica comumente empregado faz uso de suspensões de sílica em soluções aquosas de sais de Sn. A capacidade máxima de troca iônica é determinada pela razão Si/Sn de rede, enquanto que a capacidade máxima permissível de troca é influenciada pelo volume efetivo do cátion.<sup>25-27</sup> Uma maior eficiência de troca iônica geralmente é obtida efetuando-se o procedimento com trocas sucessivas. A incorporação de cátions via troca iônica competitiva consiste em introduzir na fase líquida um excesso de íons de competição (íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, por exemplo) com os íons do Sn, o que permite uma distribuição mais homogênea do metal quando comparado ao método de troca iônica convencional.<sup>40-42</sup>

#### 3.2.2. Impregnação

De uma maneira geral, o método de impregnação envolve três etapas distintas: (i) contato do suporte com a solução de impregnação por certo período de tempo; (ii) secagem para remover o líquido absorvido e (iii) ativação do catalisador por calcinação, redução ou outro tratamento adequado.<sup>42,43</sup> No entanto, em função da quantidade total de solução de precursor do metal, duas estratégias de contato podem ser mencionadas. Na primeira, denominado de incipiente (ou seco), o volume de solvente adicionado ao suporte é igual ao seu volume de poro, de modo que após a adição da solução, o suporte parece estar apenas úmido. Já na impregnação por evaporação, a quantidade de solvente adicionado excede o volume de poro do suporte. Nesse caso, o material à base de sílica é colocado em contato com a solução do precursor de Sn, e a suspensão é colocada sob agitação e aquecimento à temperatura constante, até que todo o solvente seja

evaporado.<sup>40,41</sup> Para tais estratégias de contato, a principal variável operacional é a temperatura, a qual afeta tanto a solubilidade do precursor como a viscosidade da solução e, por consequência, o tempo da operação. Desse modo, um controle adequado das condições durante a impregnação e secagem determina as propriedades do catalisador final.<sup>42-45</sup>

A escolha do método e condições reacionais adequadas podem evitar problemas de lixiviação anteriormente reportados e a literatura aponta que estanossilicatos submetidos ao processo de pós-síntese são mais propensos à lixiviação do que preparados via síntese direta.<sup>43-45</sup>

#### 4. Estrutura e Propriedades Estruturais

A inserção de Sn na rede dos silicatos que apresentam hidroxilas superficiais e, portanto uma fraca acidez de Brønsted-Lowry, tem como principal objetivo o aumento de acidez de Brønsted e de Lewis.<sup>45-50</sup> Inicialmente a inserção do Sn cria vacâncias na rede do material, responsáveis pela acidez de Lewis. Já o aparecimento de acidez de Brønsted-Lowry de média à forte, resulta da atração de hidroxilas que se ligam covalentemente aos metais com forte acidez de Lewis presentes na rede, deslocando sua carga e liberando o cátion hidrogênio. A forte acidez de Lewis exibida pelo Sn na rede pode ser explicada pela existência de ligações covalentes fortes Sn–O, que uma vez ligados tendem a equilibrar suas eletronegatividades até um valor médio, não levando em consideração suas tendências quando separados. Assim o Sn passa a apresentar uma forte acidez de Lewis, atraindo então hidroxilas, como já mencionado.

Os sítios ativos formados pelo Sn(IV) podem apresentar essa espécie coordenada tetraedricamente a quatro grupos O-Si da matriz de sílica, formando um sítio fechado. Porém, se tal sítio sofre hidrólise parcial há formação do grupamento (SiO)<sub>3</sub>Sn(OH) adjacente a grupos silanóis, o qual assume coordenação octaédrica ou tetraédrica, podendo ser considerado um sítio aberto.<sup>14-19,51</sup> Os estanossilicatos contendo Sn(II) são menos relatados na literatura e sua obtenção parte da redução de Sn(IV) presente nos mesmos. Os átomos de Sn(II) quando incorporados à estrutura da sílica alcançam a coordenação quádrupla e geram uma dupla carga negativa ou, então, Sn com duas coordenações.<sup>47-51</sup>

Os sítios de Sn(IV) abertos apresentam-se cataliticamente mais ativos, exibindo resultados promissores, por exemplo, nas reações de oxidação Baeyer-Villiger.<sup>48-50</sup> Já para os centros de Sn(II), de acordo com os parâmetros de síntese tais como temperatura e tempo, é possível obter os defeitos que geram coordenação quádrupla, levando à carga negativa dupla, que proporciona atividade catalítica.<sup>45,46,51</sup>

#### 5. Principais Caracterizações dos Sítios Ativos

O átomo de Sn, que tem configuração eletrônica [Kr]4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>2</sup>, pode assumir o estado de oxidação II ou

IV. Quando o Sn é inserido na estrutura da sílica, os elétrons presentes nos orbitais 5s e 5p participam das quatro ligações covalentes com os átomos de O, gerando a configuração fechada. Devido à diferença de eletronegatividade dos átomos envolvidos, os elétrons estão próximos ao O, criando uma carga residual positiva no átomo de Sn, gerando um sítio ácido de Lewis, enquanto os átomos de O assumem um caráter fracamente básico.

Assim, as características dos sítios ácidos (estado de coordenação e força ácida), assim como as características gerais da sílica (topologia e hidrofobicidade) influenciam diretamente na atividade dos catalisadores, em termos de conversão ou seletividade, para uma reação específica.<sup>29,33,38-41,50-54</sup> No entanto, o impacto das propriedades pode variar de acordo com os mecanismos reacionais, os quais na maioria das reações catalisadas por estanossilicatos, envolvem a ativação de uma ligação C–O pela coordenação do átomo de O ao centro metálico do catalisador. Por exemplo, grupos carbonilas são ativados pela mudança de densidade eletrônica do átomo de O da carbonila para o orbital vazio do átomo de Sn e pela retrodoação (do orbital HOMO do átomo de Sn para o orbital  $\pi$  antiligante da ligação C=O).<sup>23-29</sup>

As características texturais dos estanossilicatos têm importância relevante e a minimização de limitações difusionais relacionadas à arquitetura, tamanho dos poros e o refinamento no interior dos mesmos, apresenta um efeito positivo na atividade de um catalisador.<sup>10-15,37-41</sup> Para exemplificar, materiais mesoporosos como a Sn-MCM-41 (estrutura hexagonal) costumam exibir maior atividade catalítica em comparação à Sn-MCM-48 (estrutura de poro cúbico), considerando um teor comparável de Sn introduzido na rede. No caso de comparação entre a Sn-SBA-15 (estrutura de poro hexagonal, porém com poros maiores que MCM-41) e Sn-gel de sílica (estrutura irregular de poro), essa última costuma resultar em menores atividades. No entanto, outras características dos estanossilicatos, tais como sua hidrofobicidade ou a força dos sítios ácidos, podem variar com a topologia da sílica e, portanto, ter influência sobre as atividades dos sistemas.

Com relação ao precursor empregado, materiais obtidos com sais de Sn(IV) (por exemplo, SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O), bem como com o SnO<sub>2</sub> octaédrico (mássico ou suportado em SiO<sub>2</sub>) se mostram inativos para a oxidação Baeyer-Villiger da ciclohexanona, por exemplo. Portanto, a espécie ativa sugerida para esse tipo de reação, são os átomos de Sn tetraédricos incorporados na estrutura da sílica e, estudos DFT combinados com experimentos catalíticos, propõem que a estrutura parcialmente hidrolisada Sn–OH tem papel fundamental nesta via de reação.<sup>23-26,38-41</sup>

Nesse contexto, é importante uma completa caracterização físico-química dos materiais, a fim de determinar a natureza do sítio ativo, para então poder estabelecer uma relação com o desempenho catalítico.<sup>53-55</sup> Na **Tabela 2** são apresentados exemplos de técnicas, que permitem determinar as diferentes características e propriedades dos estanossilicatos.

**Tabela 2.** Visão geral das técnicas de caracterização usadas para identificar os sítios de Sn, conforme estado de coordenação, acessibilidade, acidez e ambiente (sítio aberto ou fechado).

<i>Estado de coordenação do Sn</i>		
<b>Técnica</b>	<b>Informação obtida</b>	<b>Referência</b>
Espectrofotometria na região do ultravioleta e visível (UV Vis)	Se a ligação for Sn—O—Si, sinal centrado em 203-220 nm; se a ligação for Sn—O—Sn, sinal centrado em 248-300 nm.	56,57
Espectroscopia Raman	Se a ligação for Sn—O—Sn(O <sub>n</sub> ), banda centrada em 631-773 cm <sup>-1</sup> .	58,59
Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS)	Se a ligação for Sn—O—Si, sinal entre 487,3/487,4 eV; se a ligação for Sn—O—Sn, sinal entre 486,0 a 494,4 eV.	60,61
Ressonância magnética nuclear (RMN <sup>119</sup> Sn)	Se a ligação for Sn—O—Si, sinal entre 677 e 710 ppm; se a ligação for Sn—O—Sn, sinal centrado em 604 ppm.	13,62
<i>Acessibilidade do sítio de Sn</i>		
<b>Técnica</b>	<b>Informação obtida</b>	<b>Referência</b>
XPS	Se a acessibilidade for total há mudança na energia de ligação após adsorção de substrato; se a acessibilidade for parcial não pode ser caracterizada por essa técnica.	14,63
Espectroscopia por dispersão em comprimento de onda de raios X (WDS)	Visualização da distribuição de Sn em cristais.	64,65
<i>Natureza dos sítios e força ácida</i>		
<b>Técnica</b>	<b>Informação obtida</b>	<b>Referência</b>
Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier empregando piridina como molécula sonda (FTIR-piridina)	Sítios ácidos de Lewis: banda em 1450 cm <sup>-1</sup> ; sítios ácidos de Brønsted: banda em 1550 cm <sup>-1</sup> .	63,66
Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier empregando acetoneitrila deuterada como molécula sonda (FTIR-CD <sub>3</sub> CN)	Sítios ácidos de Lewis: banda entre 2308–2316 cm <sup>-1</sup> ; sítios ácido de Brønsted: banda em 2290 cm <sup>-1</sup> .	60,67
Dessorção térmica programada de amônia (TPD-NH <sub>3</sub> )	É possível quantificar a presença dos sítios ácidos, sem distinção entre Lewis ou Brønsted	63,68
Dessorção térmica programada de piridina (TPD-piridina)	É possível quantificar a presença dos sítios ácidos, sem distinção entre Lewis ou Brønsted	63,69
Dessorção térmica programada de acetoneitrila deuterada (TPD de CD <sub>3</sub> CN)	É possível quantificar a presença dos sítios ácidos, sem distinção entre Lewis ou Brønsted	1,63
<i>Ambiente do estanho (sítio aberto ou fechado)</i>		
<b>Técnica</b>	<b>Informação obtida</b>	<b>Referência</b>
FTIR-CD <sub>3</sub> CN	Se o sítio for aberto: banda entre 2316 e 2312 cm <sup>-1</sup> ; se o sítio for fechado: banda em 2308 cm <sup>-1</sup> .	63,70
FTIR (Sn—O—H)	Só é possível observar sítio aberto: banda em 3665 cm <sup>-1</sup> .	2,63
RMN <sup>119</sup> Sn	Se o sítio for aberto: sinal entre 375 e 417 ppm; se o sítio for fechado: sinal entre 421 e 452 ppm.	71,72

## 6. Desenvolvimento de Patentes em Estanossilicato no Brasil

Um indicador importante da produção intelectual de um país ou região é o quantitativo de depósitos de patentes, com o objetivo básico de proteção da propriedade intelectual. A

patente é uma fonte formal de informação, por meio da qual se pode ter acesso a dados técnicos e jurídicos de invenções que, em alguns casos, não estão disponíveis em livros nem em artigos técnicos. Uma pesquisa realizada em agosto de 2021, considerando os pedidos de patentes depositadas no Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI) com os termos “estanho e sílica mesoporosa” e o avanço do estudo de interação entre os dois para formação do estanossilicato,

identificou apenas três patentes depositadas (INP, 2021). Observa-se, portanto, que o país ainda necessita investir no desenvolvimento de tecnologias potenciais na área de catálise, para não perder espaço no mercado ou ter o uso limitado de determinada tecnologia, por necessidade de licenciamento internacional.

## 7. Considerações Finais

Os estanosilicatos contendo Sn(IV) ou Sn(II) podem ser obtidos por meio hidrotérmico e não hidrotérmico, via síntese direta ou indireta. Em todos os casos, os estanosilicatos obtidos possuem estabilidade térmica e atividade catalítica em determinadas reações. Os materiais contendo Sn(II) mostram algumas propriedades de troca iônica, já àqueles com Sn(IV) não exibem tal propriedade, pois os mesmos diferem substancialmente em suas características e atividade catalítica, devido ao estado de oxidação.

Para exemplificar a importância da caracterização e do estabelecimento de uma relação estrutura e reatividade, na oxidação do ciclohexeno os materiais a base de Sn(IV) exibem atividade, ao contrário dos que contêm Sn(II) os quais são praticamente inativos.

Como essa revisão aborda uma temática recente, ainda são escassos os estudos sobre a natureza e localização das espécies de Sn, mas os relatos até o presente momento indicam significativas diferenças no comportamento catalítico de estanosilicatos preparados com Sn nos seus diferentes estados de oxidação.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, a FAPEAL, ao CNPq, a FINEP e ao INCT Catálise pelo apoio à pesquisa.

## Referências Bibliográficas

1. Corma, A.; Domine, M. E.; Nemeth, L.; Valencia, S.; Al-Free Sn-Beta Zeolite as a Catalyst for the Selective Reduction of Carbonyl Compounds (Meerwein-Ponndorf-Verley Reaction). *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 3194. [Crossref].
2. Corma, A.; Domine, M. E.; Valencia, S.; Water-resistant solid Lewis acid catalysts: Meerwein-Ponndorf-Verley and Oppenauer reactions catalyzed by tin-beta zeolite. *Journal of Catalysis* **2003**, *215*, 294. [Crossref]
3. Li, L.; Stroobants, C.; Lin, K.; Jacobs, P. A.; Sels, B. F.; Pescarmona, P. P.; Selective conversion of trioses to lactates over Lewis acid heterogeneous catalysts. *Green Chemistry* **2011**, *13*, 1175. [Crossref]
4. Cardoso, S. P.; Azenha, I. S.; Lin, Z.; Portugal, I.; Rodrigues, A. E.; Silva, C. M.; Experimental measurement and modeling of ion exchange equilibrium and kinetics of cadmium(II) solutions over microporous stannosilicate AV-6. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *295*, 139. [Crossref]
5. Corcoran, E. W.; Vaughan, D. E. W.; Hydrothermal Synthesis of Mixed Octahedral - Tetrahedral Oxides: Synthesis and Characterization of Sodium Stannosilicates. *Solid State Ionics* **1989**, *33*, 423. [Crossref]
6. Courtney, T. D.; Chang, C. C.; Gorte, R. J.; Lobo, R. F.; Fan, W.; Nikolakis, V.; Effect of water treatment on Sn-BEA zeolite: Origin of 960 cm<sup>-1</sup> FTIR peak. *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, *210*, 69. [Crossref]
7. Feng, Y.; Li, W.; Meng, M.; Yin, H.; Mi, J.; Mesoporous Sn(IV) doping MCM-41 supported Pd nanoparticles for enhanced selective catalytic oxidation of 1,2-propanediol to pyruvic acid. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *253*, 111. [Crossref]
8. Ferreira, A.; Lin, Z.; Soares, M. R.; Rocha, J.; Ab initio structure determination of novel small-pore metal-silicates: Knots-and-crosses structures. *Inorganica Chimica Acta* **2003**, *356*, 19. [Crossref]
9. Garade, A. C.; Malwadkar, A. V.; Niphadkar, P. S.; Jha, R. K.; Joshi, P. N.; Rode, C. V.; Effect of SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio of Si-based MFI on its acidity and hydrophobicity: Application in selective hydroxyalkylation of p-cresol. *Catalysis Communications* **2014**, *44*, 29. [Crossref]
10. 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]
11. Hammond, C.; *Sn-Substituted Zeolites as Heterogeneous Catalysts for Liquid-Phase Catalytic Technologies*, 1a. ed, Elsevier: Amsterdam, 2017.
12. Holland, D.; Smith, M. E.; Poplett, I. J. F.; Johnson, J. A.; Thomas, M. F.; Bland, J.; Tin germanate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, *293-295*, 175. [Crossref]
13. Boronat, M.; Concepción, P.; Corma, A.; Renz, M.; Valencia, S.; Determination of the catalytically active oxidation Lewis acid sites in Sn-beta zeolites, and their optimisation by the combination of theoretical and experimental studies. *Journal of Catalysis* **2005**, *234*, 111. [Crossref]
14. Boronat, M.; Corma, A.; Renz, M.; Mechanism of the Meerwein - Ponndorf - Verley - Oppenauer (MPVO) redox equilibrium on Sn- and Zr - Beta zeolite catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 21168. [Crossref]
15. Boronat, M.; Concepción, P.; Corma, A.; Renz, M.; Peculiarities of Sn-Beta and potential industrial applications. *Catalysis Today* **2007**, *121*, 39. [Crossref]
16. Schoonheydt, R. A.; Weckhuysen, B. M.; Editorial Highlight: Molecules in confined spaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 2794. [Crossref] [PubMed]
17. Corma, A.; Renz, M.; Sn-Beta zeolite as diastereoselective water-resistant heterogeneous Lewis-acid catalyst for carbon-carbon bond formation in the intramolecular carbonyl-ene reaction. *Chemical Communications* **2004**, *4*, 550. [Crossref]
18. Janiszewska, E.; Kowalak, S.; Supronowicz, W.; Roessner, F.; Synthesis and properties of stannosilicates. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *117*, 423. [Crossref].

19. Mal, N. K.; Ramaswamy, V.; Rajamohanam, P. R.; Ramaswamy, A. V.; Sn-MFI molecular sieves: Synthesis methods, <sup>29</sup>Si liquid and solid MAS-NMR, <sup>119</sup>Sn static and MAS NMR studies. *Microporous Materials* **1997**, *12*, 331. [Crossref]
20. Moliner, M.; Román-Leshkov, Y.; Davis, M. E.; Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water. *Proceedings of the National Academy of Sciences U. S. A.* **2010**, *107*, 6164. [Crossref] [PubMed]
21. Nikolla, E.; Román-Leshkov, Y.; Moliner, M.; Davis, M. E.; “One-pot” synthesis of 5-(hydroxymethyl)furfural from carbohydrates using tin-beta zeolite. *ACS Catalysis* **2011**, *1*, 408. [Crossref]
22. Witvrouwen, T.; Dijkmans, J.; Paulussen, S.; Sels, B.; A design of experiments approach for the development of plasma synthesized Sn-silicate catalysts for the isomerization of glucose to fructose. *Journal of Energy Chemistry* **2013**, *22*, 451. [Crossref]
23. Li, L.; Collard, X.; Bertrand, A.; Sels, B. F.; Pescarmona, P. P.; Aprile, C.; Extra-small porous Sn-silicate nanoparticles as catalysts for the synthesis of lactates. *Journal of Catalysis* **2014**, *314*, 56. [Crossref]
24. Kheshtzar, I.; Ghorbani, M.; Gatabi, M. P.; Lashkenari, M. S.; Facile synthesis of smartaminosilane modified-SnO<sub>2</sub>/porous silica nanocomposite for high efficiency removal of lead ions and bacterial inactivation. *Journal of Hazardous Materials* **2018**, *359*, 19. [Crossref]
25. Alarcón, E.; Nopol synthesis over Sn-MCM-41 and Sn-kenyaite catalysts. *Catalysis Today* **2005**, *107*, 942. [Crossref]
26. Boronat, M.; Concepción, P.; Corma, A.; Navarro, M. T.; Renz, M.; Valencia, S.; Reactivity in the confined spaces of zeolites: the interplay between spectroscopy and theory to develop structure–activity relationships for catalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 2876. [Crossref]
27. Jia, S.; He, X.; Ma, J.; Wang, K.; Xu, Z.; Zhang, Z. C.; Efficient synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from mannose with a reusable MCM-41-supported tin catalyst. *Catalysis Science & Technology* **2018**, *8*, 5526. [Crossref]
28. Chaudhari, K.; Das, T. K.; Rajmohanam, P. R.; Lazar, K.; Sivasanker, S.; Chandwadkar, A. J.; Synthesis, characterization, and catalytic properties of mesoporous tin-containing analogs of MCM-41. *Journal of Catalysis* **1999**, *183*, 281. [Crossref]
29. Chen, T.; Wang, B.; Li, Y.; Liu, L.; Qiu, S.; Hydrothermal synthesis of tin containing mesoporous silicas and their catalytic performance over Baeyer–Villiger oxidation of cyclohexanone to ε-caprolactone: comparison of Sn/MCM-41 and Sn/SBA-15. *Journal of Porous Materials* **2015**, *22*, 949. [Crossref]
30. Murillo, B.; Sánchez, A.; Sebastián, V.; Casado-Coterillo, C.; de la Iglesia, O.; López-Ram-de-Viu, M. P.; Coronas, J.; Conversion of glucose to lactic acid derivatives with mesoporous Sn-MCM-41 and microporous titanosilicates. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2014**, *89*, 1344. [Crossref]
31. 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]
32. Casas-Orozco, D.; Alarcón, E.; Villa, A. L.; Kinetic study of the nopol synthesis by the Prins reaction over tin impregnated MCM-41 catalyst with ethyl acetate as solvent. *Fuel* **2015**, *149*, 130. [Crossref]
33. Li, P.; Liu, G.; Wu, H.; Liu, Y.; Jiang, J. G.; Wu, P.; Postsynthesis and selective oxidation properties of nanosized Sn-Beta zeolite. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 3663. [Crossref]
34. Yang, X.; Jiang, Y.; Li, Y.; Xu, X.; Li, D.; Lin, K.; Mesoporous silica beads containing active and stable tin species for the Baeyer–Villiger oxidations of cyclic ketones. *Microporous Mesoporous Materials* **2017**, *253*, 40. [Crossref]
35. Osmundsen, C. M.; Holm, M. S.; Dahl, S.; Taarning, E.; Tin-containing silicates: structure–activity relations. *Proceedings of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2012**, *468*, 2000. [Crossref]
36. Rai, N.; Caratzoulas, S.; Vlachos, D. G.; Role of silanol group in Sn-beta zeolite for glucose isomerization and epimerization reactions. *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 2294. [Crossref]
37. Sasidharan, M.; Kiyozumi, Y.; Mal, N. K.; Paul, M.; Rajamohanam, P. R.; Bhaumik, A.; Incorporation of tin in different types of pores in SBA-15: Synthesis, characterization and catalytic activity. *Microporous Mesoporous Materials* **2009**, *126*, 234. [Crossref]
38. Selvaraj, M.; Choe, Y.; Well ordered two-dimensional SnSBA-15 catalysts synthesized with high levels of tetrahedral tin for highly efficient and clean synthesis of nopol. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *373*, 186. [Crossref]
39. Shah, P.; Ramaswamy, A. V.; Lazar, K.; Ramaswamy, V.; Direct hydrothermal synthesis of mesoporous Sn-SBA-15 materials under weak acidic conditions. *Microporous Mesoporous Materials* **2007**, *100*, 210. [Crossref]
40. Xia, C.; Liu, Y.; Lin, M.; Peng, X.; Zhu, B.; Shu, X.; Confirmation of the isomorphous substitution by Sn atoms in the framework positions of MFI-typed zeolite. *Catalysis Today* **2018**, *316*, 193. [Crossref]
41. Yang, G.; Deng, Y.; Ding, H.; Lin, Z.; Shao, Y.; Wang, Y.; A facile approach to synthesize MCM-41 mesoporous materials from iron ore tailing: Influence of the synthesis conditions on the structural properties. *Applied Clay Science* **2015**, *111*, 61. [Crossref]
42. Kang, Z.; Zhang, X.; Liu, H.; Qiu, J.; Yeung, K. L. A rapid synthesis route for Sn-Beta zeolites by steam-assisted conversion and their catalytic performance in Baeyer–Villiger oxidation. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *218*, 425. [Crossref]
43. Kishor Mal, N.; Ramaswamy, V.; Ganapathy, S.; Ramaswamy, A. V. Synthesis of tin-silicalite molecular sieves with MEL structure and their catalytic activity in oxidation reactions. *Applied Catalysis A: General* **1995**, *125*, 233. [Crossref]
44. Krohn, M. H.; Hellmann, J. R.; Mahieu, B.; Pantano, C. G.; Effect of tin-oxide on the physical properties of soda-lime-silica glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2005**, *351*, 455. [Crossref]
45. Costa, B. E.; Damasceno, R. F.; Silva, A. O.; Meneghetti, S. M.; Characterization of mesoporous stannosilicates obtained via non-hydrothermal synthesis using Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> as the precursor. *Microporous Mesoporous Materials* **2021**, *310*, 110630. [Crossref]
46. Lin, Z.; Rocha, J.; Synthesis and characterisation of a stannosilicate with the structure of penkvilksite-1M. *Microporous Mesoporous Materials* **2006**, *94*, 173. [Crossref]



47. 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]
48. Lo, F. R.; Lii, K. H.; High-temperature, high-pressure hydrothermal synthesis and characterization of a new framework stannosilicate:  $\text{Cs}_2\text{SnSi}_3\text{O}_9$ . *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, *178*, 1017. [Crossref]
49. Mal, N. K.; Ramaswamy, A. V.; Hydroxylation of phenol over Sn-silicalite-1 molecular sieve: solvent effects. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**, *105*, 149. [Crossref]
50. Mal, N. K.; Sasidharan, M.; Matsukata, M.; Sivasanker, S.; Ramaswamy, A. V.; Reforming of n-hexane over Pt-tin silicalite-1. *Studies in Surface Science and Catalysis* **2004**, *154*, 2403. [Crossref]
51. Millini, R.; Carati, A.; Bellussi, G.; Cruciani, G.; Parker, W. O.; Rizzo, C.; Zanardi, S.; Synthesis, characterization and crystal structure of EMS-2 - a novel microporous stannosilicate. *Microporous Mesoporous Materials* **2007**, *101*, 43. [Crossref]
52. Niphadkar, P. S.; Joshi, P. N.; Deshpande, S. S.; Bokade, V. V.; Influence of  $\text{Al}^{3+}$  insertion in the stannosilicate MFI framework on the catalytic performance in vapor phase aniline N-methylation. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *401*, 182. [Crossref]
53. Niphadkar, P. S.; Bhange, D. S.; Selvaraj, K.; Joshi, P. N.; Thermal expansion properties of stannosilicate molecular sieve with MFI type structure. *Chemical Physics Letters* **2012**, *548*, 51. [Crossref]
54. Niphadkar, P. S.; Tangale, N. P.; Joshi, P. N.; Awate, S. V.; Crystallization kinetics of Sn-MFI molecular sieve formation by dry gel conversion method. *Microporous Mesoporous Materials* **2013**, *182*, 73. [Crossref]
55. Pachamuthu, M. P.; Srinivasan, V. V.; Karvembu, R.; Luque, R.; Preparation of mesoporous stannosilicates SnTUD-1 and catalytic activity in levulinic acid esterification. *Microporous Mesoporous Materials* **2019**, *287*, 159. [Crossref]
56. Dijkmans, J.; Gabriëls, D.; Dusselier, M.; de Clippel, F.; Vanelderen, P.; Houthoofd, K.; Sels, B. F.; Productive sugar isomerization with highly active Sn in dealuminated  $\beta$  zeolites. *Green Chemistry* **2013**, *15*, 2777. [Crossref]
57. Li, L.; Collard, X.; Bertrand, A.; Sels, B. F.; Pescarmona, P. P.; Aprile, C.; Extra-small porous Sn-silicate nanoparticles as catalysts for the synthesis of lactates. *Journal of Catalysis* **2014**, *314*, 56. [Crossref]
58. Hammond, C.; Conrad, S.; Hermans, I.; Simple and scalable preparation of highly active Lewis acidic Sn- $\beta$ . *Angewandte Chemie* **2012**, *51*, 11736. [Crossref]
59. Kheshtzar, I.; Ghorbani, M.; Gatabi, M. P.; Lashkenari, M. S.; Facile synthesis of smartaminosilane modified-SnO<sub>2</sub>/porous silica nanocomposite for high efficiency removal of lead ions and bacterial inactivation. *Journal of Hazardous Materials* **2018**, *359*, 19. [Crossref]
60. Dijkmans, J.; Dusselier, M.; Gabriëls, D.; Houthoofd, K.; Magusin, P. C.; Huang, S.; Sels, B. F.; Cooperative catalysis for multistep biomass conversion with Sn/Al Beta zeolite. *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 928. [Crossref]
61. Alarcón, E.; Nopol synthesis over Sn-MCM-41 and Sn-kenyaite catalysts. *Catalysis Today* **2005**, *107*, 942. [Crossref]
62. Wolf, P.; Valla, M.; Rossini, A. J.; Comas-Vives, A.; Núñez-Zarur, F.; Malaman, B.; Hermans, I.; NMR Signatures of the Active Sites in Sn- $\beta$  Zeolite. *Angewandte Chemie* **2014**, *126*, 10343. [Crossref]
63. Harris, J. W.; Cordon, M. J.; Di Iorio, J. R.; Vega-Vila, J. C.; Ribeiro, F. H.; Gounder, R.; Titration and quantification of open and closed Lewis acid sites in Sn-Beta zeolites that catalyze glucose isomerization. *Journal of Catalysis* **2016**, *335*, 141. [Crossref]
64. Tolborg, S.; Katerinopoulou, A.; Falcone, D. D.; Sádaba, I.; Osmundsen, C. M.; Davis, R. J.; Holm, M. S.; Incorporation of tin affects crystallization, morphology, and crystal composition of Sn-Beta. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 20252. [Crossref]
65. Boronat, M.; Concepción, P.; Corma, A.; Navarro, M. T.; Renz, M.; Valencia, S.; Reactivity in the confined spaces of zeolites: the interplay between spectroscopy and theory to develop structure-activity relationships for catalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 2876. [Crossref]
66. Jia, S.; He, X.; Ma, J.; Wang, K.; Xu, Z.; Zhang, Z. C.; Efficient synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from mannose with a reusable MCM-41-supported tin catalyst. *Catalysis Science & Technology* **2018**, *8*, 5526. [Crossref]
67. Chaudhari, K.; Das, T. K.; Rajmohan, P. R.; Lazar, K.; Sivasanker, S.; Chandwadkar, A. J.; Synthesis, characterization, and catalytic properties of mesoporous tin-containing analogs of MCM-41. *Journal of Catalysis* **1999**, *183*, 281. [Crossref]
68. Chen, T.; Wang, B.; Li, Y.; Liu, L.; Qiu, S.; Hydrothermal synthesis of tin containing mesoporous silicas and their catalytic performance over Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone to  $\epsilon$ -caprolactone: comparison of Sn/MCM-41 and Sn/SBA-15. *Journal of Porous Materials* **2015**, *22*, 949. [Crossref]
69. Murillo, B.; Sánchez, A.; Sebastián, V.; Casado-Coterillo, C.; de la Iglesia, O.; López-Ram-de-Viu, M. P.; Coronas, J.; Conversion of glucose to lactic acid derivatives with mesoporous Sn-MCM-41 and microporous titanosilicates. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2014**, *89*, 1344. [Crossref]
70. 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. <https://doi.org/10.1038/35086546>.
71. Wolf, P.; Liao, W. C.; Ong, T. C.; Valla, M.; Harris, J. W.; Gounder, R.; Copéret, C.; Identifying Sn Site Heterogeneities Prevalent Among Sn-Beta Zeolites. *Helvetica Chimica Acta* **2016**, *99*, 916. [Crossref]
72. Osmundsen, C. M.; Holm, M. S.; Dahl, S.; Taarning, E.; Tin-containing silicates: structure-activity relations. *Proceedings of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2012**, *468*, 2000. [Crossref]