

Metalloenzymartige Zeolithe als Lewis-Säure-Katalysatoren für die C-C-Bindungsbildung

Stijn Van de Vyver und Yuriy Román-Leshkov*

Aldolreaktion · Diels-Alder-Reaktion · En-Reaktion ·
Feste Lewis-Säuren · Zeolithe

In den letzten Jahren wurde der Verwendung von metalloenzymartigen Zeolithen als Lewis-Säure-Katalysatoren für C-C-Kupplungen zunehmende Aufmerksamkeit geschenkt. Insbesondere die Beobachtung, dass hydrophobe Zeolithe mit isolierten Metallzentren im Gerüst direkte Aldolkondensationen ermöglichen, hat die Entwicklung von Katalyseverfahren für die Herstellung von Chemikalien ausgehend von aus Biomasse stammenden Verbindungen angestoßen. Die Entdeckung von neuen Diels-Alder-Cycloadditions-/Dehydratisierungswege sowie experimentelle und rechnerische Untersuchungen von Lewis-Säure-katalysierten Carbonyl-En-Reaktionen haben die Entwicklung dieses schnell wachsenden Forschungsgebietes weiter vorangetrieben.

1. Einleitung

Zeolithe sind kristalline Alumosilikate mit Mikroporen, die sowohl Brønsted- als auch Lewis-Säure-Zentren enthalten können. Dies macht sie zu attraktiven Heterogenkatalysatoren für die Synthese von chemischen Intermediaten und Feinchemikalien.^[1] Aufgrund ihrer steuerbaren aktiven Zentren und ihrer (hydro)thermischen Stabilität sind synthetische Zeolithe nicht nur die beim Erdölcracken und bei Reformierungsverfahren am häufigsten verwendeten Katalysatoren, sondern sie könnten auch bei der Umwandlung von Biomasse in Brennstoffe und Chemikalien Verwendung finden.^[2] Kürzlich ist die Forschung zur katalytischen Verwendung von Zeolithen in eine neue spannende Phase eingetreten. Nun werden Metallzentren mit offenen Koordinationsstellen, die in das Gerüst von hydrophoben Zeolithen integriert sind, als Lewis-Säuren für die Aktivierung von sauerstoffhaltigen Molekülen mit Carbonyl- und Hydroxygruppen verwendet.^[3] Die katalytischen Eigenschaften dieser Materialien sind der Tatsache geschuldet, dass tetraedrisch koordinierte Metalle wie Hf, Zr und Sn Elektronenpaare von Reaktanten akzeptieren, ohne im Gerüst ein Ladungsun-

gleichgewicht hervorzurufen.^[4] Wichtig ist, dass diese Materialien anders als die meisten Lewis-Säure-Katalysatoren in Gegenwart von protischen polaren Lösungsmitteln wie Wasser ihre katalytische Aktivität beibehalten.^[3f,5] In verschiedenen Publikationen werden der Aufbau und die Anwendung solcher hydrophoben Zeolithe für die katalytische Umwandlung von aus Biomasse stammenden Verbindungen beschrieben, wobei unter anderen die Kohlenhydratisierung und -epimerisierung, die Baeyer-Villiger-Oxidation und die Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion (MPV) zu nennen sind.^[2c,3f,5,6]

Der Einsatz Lewis-saurer Zeolithe wurde jedoch weder im Kontext von C-C-Kupplungen betrachtet, noch wurde er vom mechanistischen Standpunkt aus unter Berücksichtigung der kooperativen Wechselwirkungen zwischen Lewis-sauren Zentren und Brønsted-Säure- und Brønsted-Base-Zentren hinreichend diskutiert.

Die Erleichterung von kooperativen Wechselwirkungen zwischen Zentren in Heterogenkatalysatoren hat sich als eine leistungsstarke Methode erwiesen, um C-C-Kupplungen zu fördern.^[7] Es bestehen Analogien zu enzymatischen Systemen. Zum Beispiel katalysieren Klasse-II-Aldolasen die direkte Aldolreaktion von Dihydroxyacetonphosphat (DHAP) und Aldehyden durch die kooperative Aktivierung von DHAP. Das vorgeschlagene Übergangszustandsmodell für die aktiven Zentren dieser Lyase zeigt, dass das Lewis-saure Zentrum Zn^{II} an das Carbonylsauerstoffatom des Keton-donors koordiniert, während ein Glutamatrest als Brønsted-Base für die Abstraktion des α -Protons fungiert.^[8] Bei den hydrophoben reinen Siliciumzeolithen hängen die Säure-Base-Wechselwirkungen entscheidend von den physikalischen Eigenschaften ab, zum Beispiel von der Polarisierbarkeit des Metallatoms im aktiven Zentrum und der Brønsted-Basizität des Sauerstoffatoms, das an das Metallatom gebunden ist.^[9]

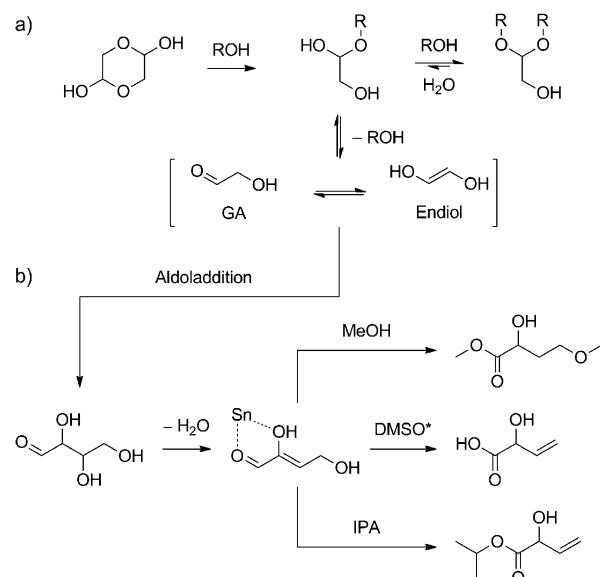
[*] Dr. S. Van de Vyver, Prof. Y. Román-Leshkov
Department of Chemical Engineering
Massachusetts Institute of Technology
77 Massachusetts Avenue, Cambridge, MA 02139 (USA)
E-Mail: yroman@mit.edu
Homepage: <http://www.romangroup.mit.edu>

Hier betrachten wir die Anwendung von metalloenzymartigen Zeolithen bei C-C-Kupplungen, wobei das besondere Augenmerk auf der direkten Aldol-/Retroaldol-Reaktion, der Diels-Alder-Cycloaddition/Dehydratisierung und den Carbonyl-En-Reaktionen liegen soll. Der Mechanismus sanfter Enolisierungsprozesse wird diskutiert, um die Entwicklung besserer Zeolithkatalysatoren zu erleichtern. Die C-C-Kupplung über nukleophile Additionen durch die Stabilisierung von Carbokationen an Alumosilicat-Zeolithen wurde zwar nachgewiesen,^[10] die Diskussion dieser Katalysatoren liegt jedoch außerhalb des Rahmens dieses Kurzaufsatzes.

2. Direkte Aldol-/Retroaldol-Reaktionen

In neueren Veröffentlichungen wurde gezeigt, dass Sn-Zentren, die in ein Zeolithgerüst mit *BEA-Topologie integriert sind (Sn-Beta), die Aldolkondensation von Glykolaldehyd (GA), eine Hauptkomponente von Pyrolyseöl aus Biomasse, katalysieren.^[11] Holm et al. haben als Erste die Bildung von Methylvinylglykolat beobachtet, wenn GA mit Sn-Beta in Methanol zur Reaktion gebracht wurde, was eine C-C-Kupplung von GA mittels Aldolkondensation impliziert.^[11b] Sie ordneten die gleichzeitige Bildung von Methyl-lactat einer Reaktionssequenz zu, bei der gleichzeitig sowohl eine Aldol- als auch eine Retroaldolreaktion abläuft. Die Retroaldolaktivität von Lewis-sauren Zeolithen bei der direkten Bildung von Milchsäure und Methyl-lactat aus Hexosen^[12] und der Umformung von Glucose in Furfural und Formaldehyd wurden ähnlich interpretiert.^[13]

Von diesen Ergebnissen geleitet, haben Dusselier et al. die katalytische Eintopfreaktion für die Umformung von GA in C4- α -Hydroxysäuren und ihre Ester genutzt.^[11a] Durch die Verwendung von Zinnhalogeniden als Homogenkatalysatoren und die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels waren sie in der Lage, die aldolbasierte C-C-Kupplung von GA mit der Umsetzung von Tetrosen in α -Hydroxysäuren zu kombinieren. Ein wichtiges Ergebnis bestand darin, dass sich kristallines dimeres GA leicht in sein Acetal umwandeln lässt, wenn es mit alkoholischen Lösungsmitteln gemischt wird (Schema 1a). Des Weiteren wurde in einer Untersuchung mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie gezeigt, dass $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aufgrund der Brønsted-Azidität, die von der Abspaltung der Chloridligranden herrührt, diese Acetalisierung katalysiert. Es wurde



Schema 1. a) Vorgeschlagene katalytische Umwandlung von GA in alkoholischen Lösungsmitteln (R=Methyl, Ethyl oder Isopropyl). b) Anschließende Umsetzung von GA und dessen Endiol in Methoxy-2-hydroxybutanoat, Vinylglykolsäure und Isopropylvinylglykolat. MeOH = Methanol, DMSO* = Dimethylsulfoxid, IPA = Isopropylalkohol. Das Sternchen gibt an, dass in nichtalkoholischen Lösungsmitteln keine Acetalbildung beobachtet werden konnte.

postuliert, dass sich bei der wasservermittelten Acetalhydrolyse Aldolsubstrate, GA und sein Endiol bilden. Anschließend ermöglichten Umsetzungen in verschiedenen Lösungsmitteln die Synthese der Polyesterbausteine Methoxy-2-hydroxybutanoat, Vinylglykolsäure und Isopropylvinylglykolat (Schema 1b). Dijkmans et al. stellten später eine ähnliche Aldolaktivität bei einem Heterogenkatalysator fest, der durch Aufpropfen von SnCl_4 auf einen partiell dealuminierten Beta-Zeolithen hergestellt wurde.^[7b] Durch Untersuchungen mittels ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), UV/Vis-Spektroskopie, Röntgenbeugung (XRD) und ¹¹⁹Sn-MAS-NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass sowohl Brønsted-saures tetraedrisch koordiniertes Al als auch Lewis-saures Sn^{IV} im Zeolithgerüst vorhanden sind. Die Reaktion mit 1,3-Dihydroxyaceton (DHA) in Ethanol bei 90°C ergab hauptsächlich



Stijn Van de Vyver promovierte in Bioingenieurwissenschaften unter der Leitung von Prof. Bert Sels und Prof. Pierre Jacobs an der KU Leuven. Im Jahre 2012 erhielt er Stipendien von der Research Foundation – Flanders, der Belgian American Educational Foundation, der „Plateforme pour l’Éducation et le Talent“ und vom Fulbright Program für postdoktorale Forschungen am Massachusetts Institute of Technology (MIT) bei Prof. Yuriy Román. Seit kurzem ist er F&E-Projektleiter bei der Eastman Chemical Company in Gent (Belgien).



Prof. Yuriy Román erhielt seinen B.S.E. in Verfahrenstechnik an der University of Pennsylvania und promovierte an der University of Wisconsin-Madison unter der Leitung von Prof. James Dumesic. Bevor er seine Arbeit im Department of Chemical Engineering am MIT aufnahm, war er als Postdoktorand am Caltech, wo er bei Prof. Mark E. Davis an der Synthese von Zeolithen arbeitete. An der Schnittstelle von heterogener Katalyse und Materialdesign erforscht er die chemische Umwandlung von Molekülen an katalytischen Oberflächen mithilfe synthetischer, spektroskopischer und reaktionstechnischer Verfahren.

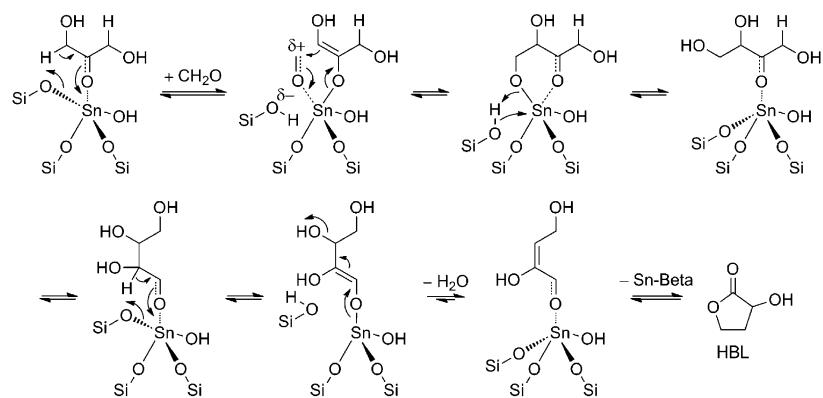
Ethyllactat und Spuren von Hexosen, die aus der Aldolreaktion zwischen DHA und seinem Isomerisierungsprodukt Glyceraldehyd stammen. Obwohl weiterführende mechanistische Untersuchungen noch ausstehen, lassen die vorläufigen Daten darauf schließen, dass die Brønsted- und die Lewis-Säure-Zentren im Zeolithgerüst sehr nahe beieinander liegen müssen, um einen synergetischen Katalysatoreffekt zu erzielen.

Unsere Gruppe demonstrierte die Anwendung von Sn-Beta bei der katalytischen C-C-Kupplung zwischen DHA und Formaldehyd unter Bildung der synthetisch wertvollen Verbindung α -Hydroxy- γ -butyrolacton (HBL).^[14] Auf der Grundlage von spektroskopischen und rechnerischen Analysen haben wir eine mechanistische Hypothese dargelegt, die die Polarisierung der DHA-Carbonylgruppe und einen Transfer von dessen α -Proton zu dem Gerüstsauerstoffatom, der an Sn gebunden ist, beinhaltet (Schema 2). Diese Reaktionssequenz, die gemeinhin als sanfte Enolisierung bezeichnet wird,^[15] führt zur Bildung eines Sn-Enolat-Intermediats und zur Spaltung einer Si-O-Sn-Bindung. Die anschließende Aldoladdition von Formaldehyd mündet in der Bildung von Erythrulose, die leicht durch eine 1,2-Hydridverschiebung zu Erythrose isomerisiert und dann über eine Retro-Michael-Dehydratisierung und eine intramolekulare Halbacetalbildung zu HBL lactonisiert. Es wurden signifikante Mengen an C₅-Zuckern erhalten, was auf zwei nacheinander ablaufende Aldoladditionen hinweist. Dieser Reaktionsweg unterscheidet sich von dem, der von Yamaguchi et al. für Zinnhalogenide postuliert wurde, bei dem die Umwandlung durch die Tautomerisierung und Dehydratisierung von DHA unter Bildung von Pyruvinaldehyd (PA) realisiert wird.^[16] In beiden Fällen kann jedoch der Rückschluss gezogen werden, dass die Sn-Enolate durch die Deprotonierung einer C-H-Bindung in der α -Position zur Carbonylgruppe von DHA oder PA entstehen. Es ist wichtig zu erwähnen, dass die Aktivität des Sn-Beta-Katalysators bei einem Test in einem Festbettströmungsreaktor bei 160°C im Verlauf von mindestens 48 h relativ stabil blieb.^[14] Die Abnahme der DHA-Umsetzung von 95 auf 87% ist zumindest teilweise auf einen Kollaps der Mikroporen zurückzuführen. Bei den Reaktionen, die im Batch-Verfahren durchgeführt wurden, lieferten Sn-Beta und SnCl₄ bei einer nahezu vollständigen Umsetzung ($\geq 98\%$)

Ausbeuten von 68 bzw. 70%.^[14, 16b] Durch die Kopplung der C-C-Kupplung mit der Transferhydrierung von Formaldehyd gelang uns auch die Synthese von HBL ausgehend von anderen Biomasse-Verbindungen wie Glycerol und Ethylen glykol.^[14, 17]

Eine Folgestudie mit dem Fokus auf dem Mechanismus der Keto-Enol-Tautomerisierung bestätigte, dass diese Lewis-sauren Zeolithe die sanfte Enolisierung durch eine α -Proton-Abstraktion fördern.^[18] Vollständig deuteriertes Aceton ([D₆]Aceton) wurde in Gegenwart von metallsubstituierten Beta-Zeolithen und *tert*-Butanol auf 90°C erhitzt und anschließend mittels ¹³C- und ¹H-NMR-Spektroskopie analysiert. Innerhalb von 8 h fand ein erheblicher Deuterium-Protonen-Austausch statt, womit eine C-D-Bindungsaktivierung und der anschließende Transfer eines α -Deuterium-atoms zum Zeolithgitter nachgewiesen wurde. Mittels UV/Vis- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektroskopieanalysen konnte ausgeschlossen werden, dass hohe Konzentrationen an Zinnoxid-spezies außerhalb des Gerütes vorhanden waren, was die These stützt, dass die Keto-Enol-Tautomerisierung hauptsächlich durch die aktiven Metallzentren des Gerütes katalysiert wird. Bei Kontrollreaktionen mit Si-Beta und ohne Katalysator ergaben sich keinerlei Veränderungen in der chemischen Umgebung von [D₆]Aceton. Bei der Durchführung von einer Reihe von Kreuzaldolkondensationen von aromatischen Aldehyden mit Aceton erwiesen sich Sn-, Hf- und Zr-Beta als hervorragende Katalysatoren, mit denen eine nahezu quantitative Ausbeute und selbst in Gegenwart von Wasser und Essigsäure eine hohe Stabilität erzielt werden konnte.

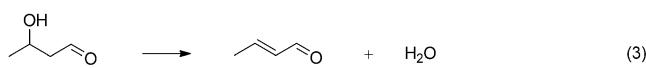
Der beschriebene kooperative Mechanismus ist in Einklang mit unserem Verständnis von der Kreuzaldolkondensation von Acetaldehyd und Formaldehyd unter Bildung von Acrolein in der Dampfphase.^[19] Überlegungen hinsichtlich des Katalysatordesigns unter Berücksichtigung der ähnlichen Elektronendichte an den Sauerstoffatomen der beiden Aldehyde^[20] haben zu neuen Ansätzen geführt, die darauf abzielen, die sauren und basischen Eigenschaften von Heterogenkatalysatoren auszubalancieren. In Weiterführung der Veröffentlichungen zur Verwendung von MgO-ZSM-5, Y-Faujasit, Mordenit und SAPO-34^[21] haben Dumitriu et al. die Korrelation zwischen den Oberflächeneigenschaften von



Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus für die C-C-Kupplung zwischen DHA und Formaldehyd, die durch die Lewis-sauren Sn-Zentren im Sn-Beta-Gerüst katalysiert wird.

MFI-Typ-Zeolithen und deren katalytischer Aktivität untersucht.^[19] Sie steuerten die Brønsted- und Lewis-Säure-Eigenschaften der ZSM-5-Zeolithe durch Veränderung des Si/M³⁺-Verhältnisses sowie durch die isomorphe Substitution von Si durch Al, Ga, Fe und B im Gerüst. Während die Aldolkondensationsaktivität nachweislich stark von der Konzentration der zugänglichen Brønsted-Säure-Zentren abhing, schien die Selektivität hinsichtlich Acrolein hauptsächlich durch das Vorhandensein von Lewis-Säure-Zentren beeinflusst zu werden. Die Reaktionen wurden bei Temperaturen von 300°C und höher durchgeführt, um die Selbstkondensation von Acetaldehyd unter Bildung von Crotonaldehyd zu verhindern.

Vor kurzem haben Sushkevich et al. die katalytische Umwandlung von Ethanol in 1,3-Butadien über Zr-Beta mit Ag-Einlagerungen nachgewiesen.^[22] Dank seiner Verfügbarkeit aus Kohlenhydratbiomasse ist Ethanol eine attraktive Quelle für die nachhaltige Produktion von 1,3-Butadien.^[23] Es wird angenommen, dass die durch Zr-Beta katalysierte Reaktion über fünf Schritte abläuft: Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd, Aldoladdition von Acetaldehyd, Dehydratisierung von 3-Hydroxybutanal zu Crotonaldehyd, MPV-Reduktion von Crotonaldehyd zu Crotylalkohol und Dehydratisierung von Crotylalkohol zu 1,3-Butadien [Gl. (1)–(5)].^[24]

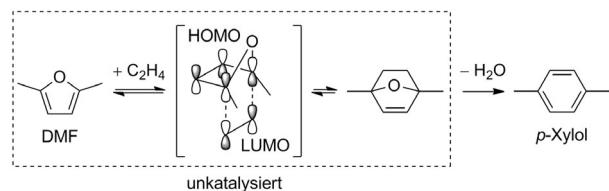


Ag-haltige Katalysatoren beschleunigen die Ethanol-Dehydrierung,^[25] wohingegen Zr-basierte Lewis-Säuren sowohl die Aldolkondensation von Acetaldehyd^[26] als auch die MPV-Reduktion von Crotonaldehyd mit Ethanol katalysieren können.^[27] Die besten Ergebnisse wurden für einen Zr-Beta-Katalysator mit einem Si/Zr-Verhältnis von 100 und mit 1 Gew.-% Ag-Einlagerung erhalten, wobei für 1,3-Butadien eine Selektivität von 56 % bei 48 % Umsetzung erzielt werden konnte.^[22] Es traten Nebenreaktionen wie die Dehydratisierung von Ethanol zu Diethylether und Ethylen, die Tischschenco-Reaktion von Acetaldehyd und die Kreuzkondensationsreaktion von Acetaldehyd mit Crotonaldehyd auf. In-situ-Untersuchungen der verwandten, durch ZrO₂-SiO₂ katalysierten Aldolkondensation von Acetaldehyd mittels IR-Spektroskopie lassen auf einen konzertierten Mechanismus unter Beteiligung von Lewis- und Brønsted-Säure-Zentren schließen.^[26] Laut vorgeschlagenem Mechanismus induzieren die im Siliciumoxidgerüst integrierten Zr-Zentren eine Brønsted-Azidität an den Silanolgruppen. Die Wechselwirkung der Carbonylgruppe des Acetaldehyds mit dem Zr-Atom begünstigt die Abstraktion eines Protons von der Methylgruppe. Die Aldoladdition an ein zweites Acetaldehydmolekül und die nachfolgende Dehydratisierung von 3-Hydroxybutanal führt zur Bildung von Crotonaldehyd. Es sind weitere Forschungen zu diesen und verwandten Aldoltypreaktionen notwendig. Es wurde eine Korrelation zwischen der Zahl tetraedrisch koordinierter offener Zr-Zentren ((HO)-Zr-(OSi)₃) und der katalytischen Aktivität von Zr-Beta bei der Umwandlung von Ethanol in Butadien beobachtet. Sushkevich et al. gehen davon aus, dass nichthydrolysierte oder geschlossene Zr-Zentren (Zr-(OSi)₄) wegen ihrer geringeren Azidität und schlechteren Zugänglichkeit katalytisch weniger aktiv sind.^[48]

Es ist zu erwarten, dass durch weiter Forschungen zu Aldolreaktionen ein Durchbruch bei der Synthese von vielen industriell relevanten Verbindungen, zum Beispiel 2,6-Dimethyl-5-hepten-1-al, erzielt werden kann.^[28] Wir versuchen angesichts des Fortschritts, der bei der Einbindung der chemischen und biologischen Katalyse^[29] gemacht worden ist, biosynthetische Verbindungen als Reaktanten bei einigen der hier diskutierten Aldolreaktionen zu nutzen.

3. Diels-Alder-Cycloadditionen/Dehydratisierungen

Ein Lewis-Säure-katalysierter Prozess, der kürzlich erhebliche Aufmerksamkeit erregt hat, ist die Diels-Alder-Cycloaddition zwischen 2,5-Dimethylfuran (DMF) und Ethylen mit anschließender dehydratisierender Aromatisierung von 1,4-Dimethyl-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-en zu *p*-Xylol (Schema 3).^[30] Untersuchungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) legen nahe, dass, obwohl der [4+2]-Cycloadditionschritt thermisch möglich ist, die Lewis-Säure-Zentren die Aktivierungsanforderungen weiter verringern können, indem der HOMO-LUMO-Abstand der wechselwirkenden Moleküle reduziert wird.^[31] Es hat sich gezeigt, dass das Ausmaß dieser katalytischen Wirkung von der Anordnung der Addenden am Katalysezentrum abhängt: wenn Ethylen an die Lewis-Säure gebunden ist, wird das Ethylen noch elektro-näher; wenn jedoch das DMF an die Lewis-Säure ge-



Schema 3. Diels-Alder-Cycloaddition/Dehydratisierung für die Umwandlung von DMF und Ethylen in *p*-Xylol.

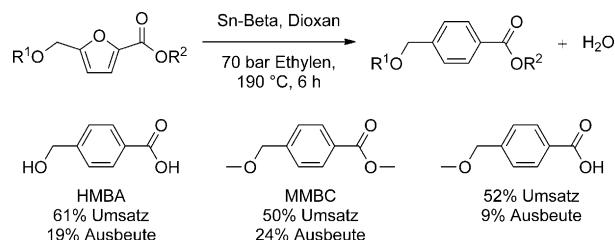
bunden ist, wird das DMF weniger elektronenreich, wodurch sich die Cycloaddition an ein ohnehin schon elektronenarmes Ethylenmolekül schwieriger gestaltet.

Während andere die H-Beta-Zeolithe für diese Reaktion in Betracht zogen,^[32] haben Nikbin et al. Rechnungen zur elektronischen Struktur durchgeführt, um die katalytische Aktivität von protonierten Zeolithen (H-Y) und der mit Alkalimetallionen ausgetauschten Y-Zeolithe (Li-, Na-, K-, Rb- und Cs-Y) zu untersuchen.^[33] Zuvor hatten Williams et al. gezeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der *p*-Xylol-Herstellung nicht von der Zahl verfügbarer Brønsted-Säure-Zentren an den H-Y-Zeolithen abhängt.^[30c] Dies ist in Einklang mit den errechneten Profilen der freien Energie und zeigt, dass unter den dargelegten Reaktionsbedingungen die nichtkatalysierte Diels-Alder-Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.^[33] Hinsichtlich der katalytischen Aktivität der mit Alkalimetallionen ausgetauschten Y-Zeolithe wurde gefunden, dass insbesondere kleine Kationen wie Li⁺ und Na⁺ stark in das Zeolithgerüst eingebunden sind und Ladungswerte von +0.79 bzw. +0.89 aufweisen. Induktive Effekte des Gerüsts scheinen die Fähigkeit der Kationen, Elektronendichte vom DMF abzuziehen, zu verringern, das somit nukleophil bleibt. Des Weiteren wird gefolgt, dass die Umwandlung von DMF in *p*-Xylol durch die bevorzugte Adsorption von DMF am aktiven Zentrum des Zeoliths beginnt und dass die Reaktion HOMO_{Donor}- und LUMO_{Donor}-kontrolliert ist und einem Mechanismus mit bidirektionalem Elektronenfluss folgt.

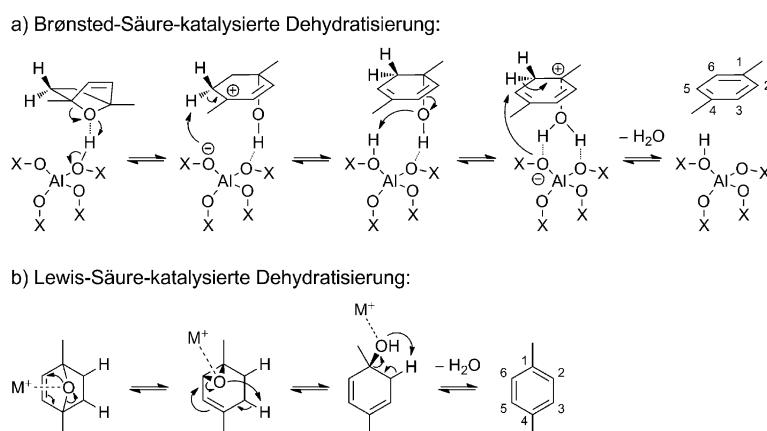
Als Aktivierungsbarriere für den zweiten Schritt in Schema 3, die Dehydratisierung des Oxanorbornen-Derivats zu *p*-Xylol, konnten hohen Werte bis 60 kcal mol⁻¹ zuverlässig ermittelt werden.^[31,33] In Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen^[31] tritt die erforderliche Öffnung der Sauerstoffbrücke nur in Gegenwart von Brønsted- oder Lewis-Säure-Katalysatoren bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 300°C auf. Wie in Schema 4a dargestellt ist, wird der Brønsted-Säure-katalysierte Mechanismus durch einen schnellen Protonentransfer vom aktiven Zentrum des Zeoliths zum Brückensauerstoffatom ausgelöst, was zur Öffnung der Oxanorbornen-Sauerstoffbrücke und zur Bildung von Wasser führt, weil ein Proton vom C5-Kohlenstoff- zum

Sauerstoffatom transferiert wird.^[33] Beim zweiten Protonentransfer vom C6-Kohlenstoffatom zu einem Gerüstsauerstoffatom wird *p*-Xylol freigesetzt und das Brønsted-Säure-Zentrum regeneriert, sodass ein neuer Katalysezyklus beginnen kann. Aus mechanistischer Sicht läuft die Lewis-Säure-katalysierte dehydratisierende Aromatisierung weniger bereitwillig ab, da das Oxanorbornenderivat über sein Heteroatom richtig an das Kation koordinieren muss. Die Umwandlung in *p*-Xylol verläuft über eine Reihe von Reaktionsschritten, unter anderem das Aufbrechen der C4-O-Bindung sowie die Bildung der C6-O-Bindung und der C3-C4-Doppelbindung und zwei intramolekulare Protonentransfers (Schema 4b). Zusammengenommen bietet das mechanistische Szenario, das sich aus den DFT-Rechnungen ergeben hat, eine gute Basis zur sorgfältigen Regulierung des Verhältnisses der Brønsted- und Lewis-Säure-Zentren, um sowohl die Cycloaddition als auch die dehydratisierende Aromatisierung zu beschleunigen.

Als eine interessante Variante haben Pacheco und Davis die Anwendung von Sn- und Zr-Beta für die Diels-Alder-Reaktion zwischen Ethylen und verschiedenen oxidierten Derivaten von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) untersucht (Schema 5).^[12b,34] Da *p*-Xylol im Allgemeinen zu Terephthalsäure oxidiert wird, liegt die Bedeutung dieser Reaktion in der C-C-Bindungsbildung zwischen HMF und Ethylen, ohne dass HMF zu DMF reduziert werden muss. Die elektronenschiebenden Methylgruppen im DMF erhöhen die Reaktivität des Dienos gegenüber Ethylen in Gegenwart von



Schema 5. Ausgewählte Beispiele für Sn-Beta-katalysierte Diels-Alder-Cycloadditionen/Dehydratisierungen von sauerstoffhaltigen Furanen mit Ethylen.



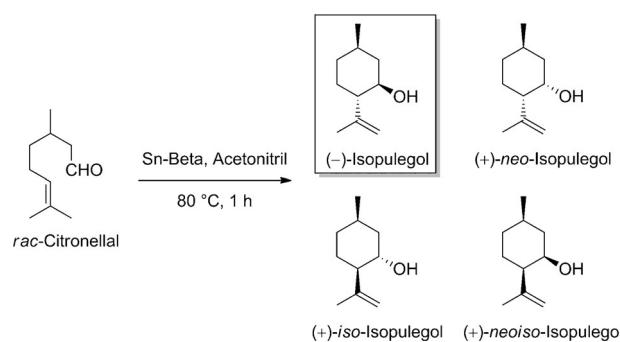
Schema 4. Vorgeschlagene Mechanismen für die a) Brønsted- und b) Lewis-Säure-katalysierte Dehydratisierung von 1,4-Dimethyl-7-oxabicyclo-[2.2.1]hept-2-en zu *p*-Xylol. M = Li, Na, K, Rb, Cs.

homogenen Lewis-Säuren oder heterogenen Brønsted-Säuren. Andererseits enthalten oxidierte Derivate von HMF elektronenziehende Gruppen, wodurch sie bei [4+2]-Cycloadditionen mit Ethylen erheblich an Reaktivität verlieren.

Experimente mit 5-(Hydroxymethyl)furan-2-carbonsäure (HMFA) und Ethylen unter hohem Druck und Sn-Beta als Katalysator ergaben 19 % Ausbeute an 4-(Hydroxymethyl)benzoësäure (HMBA) bei 61 % Umsetzung. Die Wahl des Substrates leitete sich aus Berichten ab, in denen die quantitative Oxidation von HMF zu HMFA unter Verwendung von Au-Nanopartikelkatalysatoren bei milden Bedingungen (65–130 °C, 10 bar Luftdruck) dargelegt wurde.^[35] Es hat sich herausgestellt, dass Sn-haltige mesoporöse Kieseläsäure (Sn-MCM-41) und amorphe Kieseläsäure Diels-Alder-Cycloadditionen/Dehydratisierungen weniger wirksam fördern, was zeigt, welche wichtige Rolle sterische Effekte („confinement“) innerhalb des mikroporösen Beta-Gerüstes spielen. Obwohl weitere Forschungsarbeit zu leisten ist, um den Reaktionsmechanismus vollständig zu verstehen, ist es bemerkenswert, dass Kontrollreaktionen mit Al-Beta aufgrund der hohen Konzentration an Brønsted-Säure-Zentren zur Koksbildung führten. Des Weiteren zeigen die Ergebnisse, dass höhere Ausbeuten erzielt werden können, indem die Hydroxymethyl- und Säuregruppen von HMFA mit Methanol geschützt werden und somit zum Beispiel die Synthese von Methyl-4-(methoxymethyl)benzolcarboxylat (MMBC) möglich wird. HMBA und MMBC können oxidiert werden, wobei biobasierte Terephthalsäure bzw. Dimethylterephthalat entstehen. Während sich die dargelegten Beispiele auf Diels-Alder-Cycloadditionen/Dehydratisierungen mit Oxidationsprodukten von HMF beschränken, sind ähnliche Katalysen mit den Mono- und Diethern von HMF, z.B. 2,5-Bis(ethoxymethyl)furan, denkbar.^[36] Die Oxidation der Alkoxymethylsubstituenten solcher Furane ist einfacher als die Oxidation von Methylgruppen, da die Substituenten schon teilweise oxidiert sind.^[37]

4. Carbonyl-En-Reaktionen

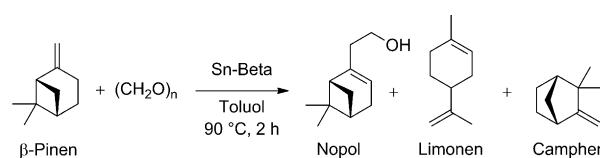
Die En-Reaktion unter Beteiligung von Carbonyl-Enophilen benötigt normalerweise eine höhere Aktivierungsenergie als die analoge Diels-Alder-Reaktion, weil eine C-H- σ -Bindung aufgebrochen werden muss.^[38] Ein wertvolles Beispiel für die Verwendung von Lewis-sauren Zeolithen für Carbonyl-En-Reaktionen ist die Ringschlussreaktion von Citronellal unter Bildung von (\pm)-Isopulegol, ein Intermediat bei der industriellen Synthese von (\pm)-Menthol (Schema 6). Die wesentliche Funktion dieser Cyclisierung besteht in der diastereoselektiven Bildung von ($-$)-Isopulegol, da andere Isomere aus kommerzieller Sicht weniger interessant sind.^[39] In vereinzelten Berichten werden metallsubstituierte Zeolithe mit *BEA- und MFI-Gerüsten als geeignete Katalysatoren für diesen Prozess genannt.^[39,40] Zum Beispiel erwähnen Corma und Renz eine im Vergleich zu konventionellen Heterogenkatalysatoren überdurchschnittliche Leistungsfähigkeit von Sn-Beta.^[40d] Bei der Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel wurde Citronellal nach 1 h Reaktionszeit bei 80 °C nahezu vollständig umgesetzt. Dabei lag die Selektivität



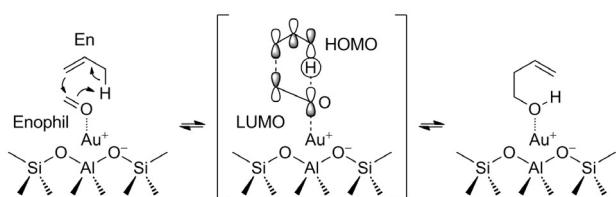
Schema 6. Sn-Beta-katalysierte intramolekulare Cyclisierung von Citronellal zu ($-$)-Isopulegol und dessen Isomeren.

bezüglich Isopulegol bei über 85 % und die Diastereoselektivität bei 85 %. Weitere Reaktionen, die in einem Festbettreaktor durchgeführt wurden, haben gezeigt, dass sowohl die Umsetzung als auch die Diastereoselektivität für mindestens 48 h bei 99 % beziehungsweise 83 % konstant bleiben. In Übereinstimmung mit Untersuchungen zur Cyclisierung von Citronellal über Zr-Beta und Ni/Zr-Beta^[40a–c] und gestützt durch temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (NH₃-TPD) und Pyridin-IR-Spektroskopie weisen die experimentellen Daten auf einen Mechanismus hin, bei dem stark Lewis-saure und schwach Brønsted-basische Zentren erforderlich sind. Es wird angenommen, dass die für den Ringschluss von Citronellal erforderliche Protonenabstraktion über einen ähnlichen Mechanismus abläuft wie die Enolatbildung aus DHA (siehe Schema 2). Bei beiden Mechanismen zeigen das Lewis-saure Metallzentrum^[39] und das basische Sauerstoffatom in ihrer ersten Koordinationssphäre kooperative Wirkungen.^[40c] Zudem demonstriert ein Vergleich der anfänglichen Cyclisierungsgeschwindigkeiten für Sn-Beta-Proben, die auf verschiedene Weise nach ihrer Synthese modifiziert wurden, dass die katalytische Aktivität mit der Zahl der offenen Sn-Zentren zunimmt, was ebenso bei Baeyer-Villiger-Oxidationen beobachtet wurde.^[41] Es hat sich gezeigt, dass der entscheidende Faktor für die Diastereoselektivität der begrenzte Raum um das Metallzentrum des Gerüsts ist. Eine effektive Methode, um diesen Poreneffekt weiter auszunutzen, besteht im Einsatz von verzweigten Nitriilen als Lösungsmittel.

Die intermolekulare Prins-Reaktion zwischen β -Pinen und Paraformaldehyd als Methode zur Herstellung von Nopol wurde unter Verwendung von Heterogenkatalysatoren wie FePO₄, Zn-MCM-41, Zn-Al-MCM-41 und Zr-SBA-15 untersucht (Schema 7).^[42] Im Jahre 2007 berichteten Corma und Renz über die Anwendung von Sn-Beta und Sn-MCM-41 als aktive und selektive Lewis-Säure-Katalysatoren.^[43] Es hat



Schema 7. Sn-Beta-katalysierte intermolekulare Prins-Reaktion zwischen β -Pinen und Paraformaldehyd.



Schema 8. Carbonyl-En-Reaktion von Propen mit Formaldehyd über Au^+ -ausgetauschten FAU-Zeolithen.

sich herausgestellt, dass die Katalysatoren wasserfest sind und dass sie in mehreren Durchläufen leicht wiederverwendet und regeneriert werden können. Kürzlich haben Marakatti et al. für diese Reaktion verbesserte Reaktionsbedingungen veröffentlicht, wobei sie einen Ionenaustausch als alternative Methode zur Herstellung der Katalysatoren angewendet haben.^[44] Nachdem sie verschiedene Metallionen ausprobiert hatten, wählten sie für die Synthese von Nopol als effektivsten Katalysator Zn-Beta aus. Die besten Ergebnisse wurden bei einem geringen Brønsted/Lewis-Säure-Verhältnis von 0.06 erzielt, womit eine Nopol-Selektivität von 93 % bei 92 % Umwandlung erreicht werden konnte. Als wichtigste Nebenprodukte entstanden α -Pinen, Limonen und Camphen.

Im Vergleich zu den zuvor diskutierten Umwandlungen wurde die Prins-Reaktion von Propen mit Formaldehyd kaum erforscht (Schema 8).^[38,45] Das Reaktionsprodukt 3-Buten-1-ol wird als Monomer bei Copolymerisationen mit Polypropylen sowie als Intermediat bei der Tetrahydrofuran-Synthese verwendet. Diese Prins-Reaktion könnte alternativ eine neue Route zur Produktion von 1,3-Butadien erschließen. Wannakao et al. untersuchten die Reaktion unter Verwendung von metallausgetauschten Faujasit-Zeolithen (FAU) mithilfe von DFT-Rechnungen.^[45a] Es wurde gezeigt, dass durch die Nanokäfige der Na-FAU-Zeolith die Selbstpolymerisation und die Zersetzung von Formaldehyd unterdrückt werden, ohne dass das Formaldehyd seine Reaktivität gegenüber Nukleophilen einbüßt.^[46] Bei der Carbonyl-En-Reaktion findet erst eine Formaldehyd-Einkapselung statt, an die sich die Adsorption von Propen an den eingekapselten Komplex und eine konzertierte Umwandlung in 3-Buten-1-ol anschließen. Der Vergleich der Kationen der Gruppe 11 zeigt, dass die Aktivität bei den Au^+ -ausgetauschten FAU-Zeolithen am höchsten ist, was hauptsächlich auf den hohen Ladungstransfer zwischen dem Au^+ -Ion und den Reaktantmolekülen zurückzuführen ist. Eine Analyse der natürlichen Bindungssorbitale (NBO) zeigte, dass das 6s-Orbital des Au-Atoms durch das Induzieren einer Ladung an den Sondenmolekülen eine wichtige Rolle spielt und dass dieser induktive Effekt durch das Gerüst des Zeoliths weiter verstärkt wird. Trotz des erwiesenen Potenzials der Au-ausgetauschten FAU-Zeolithen muss beachtet werden, dass die hohe Desorptionsenergie bei industriellen Anwendungen problematisch werden könnte.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die in diesem Kurzaufsatz dargelegten Forschungsergebnisse zeigen das Potenzial von metalloenzymartigen Zeolithen für die Katalyse der direkten C-C-Kupplungen. Die durch Sn-Beta katalysierten Aldolkondensationen mit Glykolaldehyd, 1,3-Dihydroxyaceton und Formaldehyd sind bemerkenswerte Beispiele für C-C-Kupplungen in der Kohlenhydratchemie, ein Gebiet, das üblicherweise mit basischer Katalyse in Verbindung gebracht wird. Es ist zu beachten, dass die im Zusammenhang mit der sanften Enolisierung exemplarisch erläuterten Reaktionen durch Protonentransfers von C-H-Bindungen kontrolliert werden.^[18] Da den Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen bei metallsubstituierten Beta-Zeolithen eine zunehmende Aufmerksamkeit zuteilwird, ist zu erwarten, dass bei zukünftigen Untersuchungen derartige C-H-Bindungsaktivierungen im Fokus stehen werden. Zum Beispiel kann die NMR-Spektroskopie an adsorbierten Sondenmolekülen Einblicke in die genaue Konfiguration von Gerüstmetallzentren liefern und die mechanistische Rolle von offenen und geschlossenen Zentren für direkte Aldol-/Retroaldolreaktionen klären.^[47] Es wäre ebenso gewinnbringend, ein besseres Verständnis von der Rolle der Lewis-sauren Zentren bei der Katalyse von Diels-Alder-Cycloadditionen/Dehydratisierungen zu erlangen. Und während die Cyclisierung von Citronellal und die Prins-Reaktion zwischen β -Pinen und Paraformaldehyd mit einer hohen Produktselektivität gelang, blieb die Reaktion von Propen mit Formaldehyd letztlich auf einige rechnerische Untersuchungen beschränkt. Entsprechend ist unsere gegenwärtige Forschung auf den experimentellen Nachweis dieses Ansatzes und die Ausweitung des Anwendungsbereichs von metalloenzymartigen Zeolithen auf andere C-C-Kupplungen ausgerichtet.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Chemical Sciences, Geosciences and Biosciences Division, Office of Basic Energy Sciences, Office of Science, U.S. Department of Energy unter der Fördernummer DE-FG0212ER16352 unterstützt. Wir danken uns für die Unterstützung durch die Research Foundation – Flanders (FWO), die Belgian American Educational Foundation (BAEF), die „Plateforme pour l’Éducation et le Talent“ und das Fulbright Program.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12554–12561
Angew. Chem. **2015**, *127*, 12736–12744

- [1] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra in *Zeolites and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, S. 775–826.
- [2] a) P. A. Jacobs, M. Dusselier, B. F. Sels, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8621–8626; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8765–8770; b) P. N. R. Vennestrøm, C. M. Osmundsen, C. H. Christensen, E. Taarning, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10502–10509; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10686–10694; c) E. Taarning, C. M. Osmundsen, X. Yang, B. Voss, S. I. Andersen, C. H. Christensen, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 793–804; d) A. Corma, H. García, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4307–4366.

- [3] a) H. Y. Luo, D. F. Consoli, W. R. Gunther, Y. Román-Leshkov, *J. Catal.* **2014**, *320*, 198; b) P. Wolf, M. Valla, A. J. Rossini, A. Comas-Vives, F. Núñez-Zarur, B. Malaman, A. Lesage, L. Emsley, C. Copéret, I. Hermans, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10179–10183; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10343–10347; c) L. Bui, H. Luo, W. R. Gunther, Y. Román-Leshkov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8022; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8180; d) R. Bermejo-Deval, R. Gounder, M. E. Davis, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2705–2713; e) C. Hammond, S. Conrad, I. Hermans, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11736–11739; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11906–11909; f) Y. Román-Leshkov, M. E. Davis, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1566–1580; g) A. Corma, M. E. Domíne, L. Nemeth, S. Valencia, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3194–3195.
- [4] W. R. Gunther, V. K. Michaelis, M. A. Caporini, R. G. Griffin, Y. Román-Leshkov, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6219–6222.
- [5] M. Moliner, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4197–4208.
- [6] P. Y. Dapsens, C. Mondelli, J. Perez-Ramirez, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, DOI: 10.1039/C5CS00028A.
- [7] a) J. Lauwaert, E. G. Moschetta, P. Van Der Voort, J. W. Thybaut, C. W. Jones, G. B. Marin, *J. Catal.* **2015**, *325*, 19–25; b) J. Dijkmans, M. Dusselier, D. Gabriëls, K. Houthoofd, P. C. M. M. Magusin, S. Huang, Y. Pontikes, M. Trekels, A. Vantomme, L. Giebel, S. Oswald, B. F. Sels, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 928–940; c) N. A. Brunelli, C. W. Jones, *J. Catal.* **2013**, *308*, 60–72; d) N. A. Brunelli, K. Venkatasubbaiah, C. W. Jones, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2433–2442; e) E. L. Margelefsky, R. K. Zeidan, M. E. Davis, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1118–1126.
- [8] N. Kumagai, M. Shibasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4760–4772; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4856–4868.
- [9] Y.-P. Li, M. Head-Gordon, A. T. Bell, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1537–1545.
- [10] J. R. Cabrero-Antonino, A. Leyva-Pérez, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5658–5661; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5750–5753.
- [11] a) M. Dusselier, P. Van Wouwe, S. De Smet, R. De Clercq, L. Verbelen, P. Van Puyvelde, F. E. Du Prez, B. F. Sels, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1786–1800; b) M. S. Holm, Y. J. Pagan-Torres, S. Saravananurugan, A. Riisager, J. A. Dumesic, E. Taarning, *Green Chem.* **2012**, *14*, 702–706.
- [12] a) S. Tolborg, I. Sádaba, C. M. Osmundsen, P. Fristrup, M. S. Holm, E. Taarning, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 613–617; b) M. Davis, *Top Catal.* **2015**, *58*, 405–409; c) M. S. Holm, S. Saravananurugan, E. Taarning, *Science* **2010**, *328*, 602–605.
- [13] E. I. Gürbüz, J. M. R. Gallo, D. M. Alonso, S. G. Wetstein, W. Y. Lim, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1270–1274; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1308–1312.
- [14] S. Van de Vyver, C. Odermatt, K. Romero, T. Prasomsri, Y. Román-Leshkov, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 972–977.
- [15] Ausgewählte Beispiele: a) H. Y. Kim, J.-Y. Li, K. Oh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3736–3740; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3824–3828; b) S. J. Sauer, M. R. Garnsey, D. M. Coltart, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13997–13999; c) M. C. Kohler, J. M. Yost, M. R. Garnsey, D. M. Coltart, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3376–3379.
- [16] a) S. Yamaguchi, T. Matsuo, K. Motokura, Y. Sakamoto, A. Miyaji, T. Baba, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 853–860; b) S. Yamaguchi, K. Motokura, Y. Sakamoto, A. Miyaji, T. Baba, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4600–4602.
- [17] S. Van de Vyver, J. Geboers, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 82–94.
- [18] J. D. Lewis, S. Van de Vyver, Y. Román-Leshkov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9835–9838; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 9973–9976.
- [19] E. Dumitriu, V. Hulea, I. Fechete, A. Auroux, J.-F. Lacaze, C. Guimon, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *43*, 341–359.
- [20] E. Dumitriu, V. Hulea, C. Chelaru, C. Catrinescu, D. Tichit, R. Durand, *Appl. Catal. A* **1999**, *178*, 145–157.
- [21] a) E. Dumitriu, A. Azzouz, V. Hulea, D. Lutic, H. Kessler, *Microporous Mater.* **1997**, *10*, 1–12; b) E. Dumitriu, N. Bilba, M. Lupascu, A. Azzouz, V. Hulea, G. Cirje, D. Nibou, *J. Catal.* **1994**, *147*, 133–139; c) E. Dumitriu, V. Hulea, N. Bilba, G. Carja, A. Azzouz, *J. Mol. Catal.* **1993**, *79*, 175–185.
- [22] V. Sushkevich, I. I. Ivanova, E. Taarning, *Green Chem.* **2015**, *17*, 2552–2559.
- [23] E. V. Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degreve, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7917–7953.
- [24] V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova, V. V. Ordomsky, E. Taarning, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2527–2536.
- [25] V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova, E. Taarning, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2367–2373.
- [26] V. V. Ordomsky, V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova, *J. Mol. Catal. A* **2010**, *333*, 85–93.
- [27] V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova, S. Tolborg, E. Taarning, *J. Catal.* **2014**, *316*, 121–129.
- [28] A. Corma, S. Iborra, M. Mifsud, M. Renz, *J. Catal.* **2005**, *234*, 96–100.
- [29] T. J. Schwartz, S. M. Goodman, C. M. Osmundsen, E. Taarning, M. D. Mozuch, J. Gaskell, D. Cullen, P. J. Kersten, J. A. Dumesic, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2689–2693.
- [30] a) R. E. Patet, N. Nikbin, C. L. Williams, S. K. Green, C.-C. Chang, W. Fan, S. Caratzoulas, P. J. Dauenhauer, D. G. Vlachos, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2367–2375; b) P. T. M. Do, J. R. McAtee, D. A. Watson, R. F. Lobo, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 41–46; c) C. L. Williams, C.-C. Chang, P. Do, N. Nikbin, S. Caratzoulas, D. G. Vlachos, R. F. Lobo, W. Fan, P. J. Dauenhauer, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 935–939.
- [31] N. Nikbin, P. T. Do, S. Caratzoulas, R. F. Lobo, P. J. Dauenhauer, D. G. Vlachos, *J. Catal.* **2013**, *297*, 35–43.
- [32] a) C.-C. Chang, S. K. Green, C. L. Williams, P. J. Dauenhauer, W. Fan, *Green Chem.* **2014**, *16*, 585–588; b) Y.-P. Li, M. Head-Gordon, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 22090–22095.
- [33] N. Nikbin, S. Feng, S. Caratzoulas, D. G. Vlachos, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 24415–24424.
- [34] a) J. J. Pacheco, M. E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 8363–8367; b) M. E. Davis, J. J. Pacheco, US20140364631A1, **2014**.
- [35] O. Casanova, S. Iborra, A. Corma, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 1138–1144.
- [36] a) J. D. Lewis, S. Van de Vyver, A. J. Crisci, W. R. Gunther, V. K. Michaelis, R. G. Griffin, Y. Román-Leshkov, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2255–2265; b) J. Jae, E. Mahmoud, R. F. Lobo, D. G. Vlachos, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 508–513.
- [37] M. A. Dam, E. De Jong, J. Van Haverden, A. Pukin, WO 2013048248A1, **2013**.
- [38] H. Fu, S. Xie, A. Fu, T. Ye, *Comput. Theor. Chem.* **2012**, *982*, 51–57.
- [39] M. Boronat, P. Concepcion, A. Corma, M. T. Navarro, M. Renz, S. Valencia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2876–2884.
- [40] a) Y. Nie, S. Jaenicke, G.-K. Chuah, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1991–1999; b) Y. Nie, G.-K. Chuah, S. Jaenicke, *Chem. Commun.* **2006**, 790–792; c) Z. Yongzhong, N. Yuntong, S. Jaenicke, G.-K. Chuah, *J. Catal.* **2005**, *229*, 404–413; d) A. Corma, M. Renz, *Chem. Commun.* **2004**, 550–551.
- [41] M. Boronat, A. Corma, M. Renz in *Turning Points in Solid-State, Materials and Surf. Sci.: A Book in Celebration of the Life and Work of Sir John Meurig Thomas*, The Royal Society of Chemistry, London, **2008**, S. 639–650.
- [42] a) D. M. Do, S. Jaenicke, G.-K. Chuah, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1417–1424; b) E. A. Alarcón, L. Correa, C. Montes, A. L. Villa, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *136*, 59–67.
- [43] A. Corma, M. Renz, *Arkivoc* **2007**, 40–48.
- [44] V. S. Marakatti, A. B. Halgeri, G. V. Shanbhag, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 4065.

- [45] a) S. Wannakao, P. Khongpracha, J. Limtrakul, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12486–12492; b) W. Sangthong, M. Probst, J. Limtrakul, *J. Mol. Struct.* **2005**, *748*, 119–127.
- [46] T. Okachi, M. Onaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2306–2307.
- [47] R. Bermejo-Deval, M. Orazov, R. Gounder, S.-J. Hwang, M. E. Davis, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2288–2297.

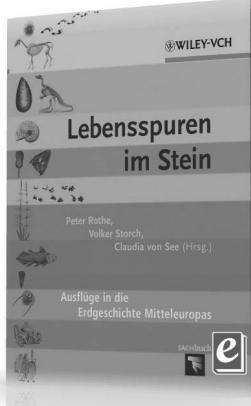
- [48] V. L. Sushkevich, D. Palagin, I. I. Ivanova, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4833–4836.

Eingegangen am 22. April 2015
Online veröffentlicht am 3. September 2015
Übersetzt von Katrin Harder, Hoppegarten



Neugierig?
Sachbücher von WILEY-VCH

e Jetzt auch als E-Books unter:
www.wiley-vch.de/ebooks



PETER ROTHE, VOLKER STORCH
und CLAUDIA VON SEE (Hrsg.)

Lebensspuren im Stein

Ausflüge in die Erdgeschichte
Mitteleuropas

ISBN: 978-3-527-32766-9
November 2013 300 S. mit
80 Farabb.
Gebunden ca. € 24,90

Sie heißen Perm, Karbon, Jura, Kreide oder Silur und stehen für geologische Bezeichnungen von Erdzeitaltern. Die faszinierende Wissenschaft der Paläontologie – eine Disziplin zwischen Biologie und Geologie – beschäftigt sich mit den Lebenswelten der Erdzeitalter. Die Autoren stellen die biologische Vielfalt Mitteleuropas während der Erdgeschichte auf einen Blick dar und bieten so eine herausragende und bisher nicht dagewesene Übersicht.

Das Sachbuch basiert auf der höchst erfolgreichen Serie des Magazins *Biologie in unserer Zeit* und ist sowohl die ideale Einführung für Studenten als auch ein fachkundiger Begleiter für alle von der Paläontologie Begeisterten.

5878971309_hu

Wiley-VCH • Postfach 10 11 61
D-69451 Weinheim

Tel. +49 (0) 62 01-606-400
Fax +49 (0) 62 01-606-184
E-Mail: service@wiley-vch.de

Irrtum und Preisänderungen vorbehalten. Stand der Daten: August 2013

www.wiley-vch.de/sachbuch

WILEY-VCH