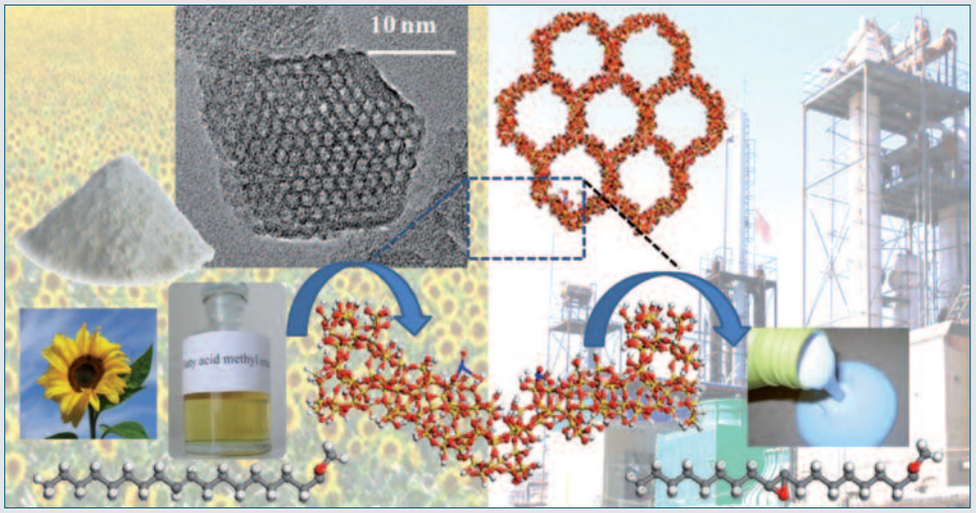

Cristina Tiozzo[a], Matteo Guidotti[a], Fabio Carniato[b], Chiara Bisio[a,b]
[a]CNR-Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari, Milano
[b]Dipartimento di Scienze e Innovazione Tecnologica e Nano-SiSTeMI Interdisciplinary Centre, Università del Piemonte Orientale "A. Avogadro", Alessandria
c.tiozzo@istm.cnr.it

PROGETTAZIONE E PREPARAZIONE DI CATALIZZATORI ETEROGENEI A SITO SINGOLO: STRATEGIE ED ESEMPI

Siti metallici cataliticamente attivi possono essere introdotti nella struttura dei materiali porosi attraverso metodi di sintesi diretta o aggiunti ad un supporto preformato tramite tecniche post-sintetiche. I materiali risultanti, i catalizzatori eterogenei a sito singolo, stanno ricevendo una sempre crescente attenzione grazie alle buone possibilità di impiego, anche su larga scala, in reazioni chemio-, regio- e stereoselettive d'interesse per la chimica fine e ad alto valore aggiunto.

Nell'ultimo decennio del XX secolo e all'inizio del XXI è stata dedicata grande attenzione alla progettazione, alla sintesi e alla caratterizzazione di un'ampia varietà di materiali ossidici inorganici nanoporosi, contenenti canali di varie dimensioni, con un potenziale interesse per applicazioni catalitiche [1-3]. A questo scopo, le zeoliti e gli *zeotipi* (solidi microporosi analoghi alle zeoliti, ma di composizione elementare differente), contenenti metalli di transizione con proprietà redox o acido-base, sono risultati essere ottimi catalizzatori eterogenei per la trasformazione di molecole relativamente piccole e sono stati anche impiegati in processi catalitici industriali di grande rilievo. Tuttavia, i solidi microporosi non possono essere impiegati direttamente in processi catalitici in cui sono coinvolti reagenti con un ingombro sterico particolarmente elevato. In tali casi, i solidi mesoporosi (con dimensioni dei pori comprese tra 2 e 50 nm) potrebbero rappresentare un ottimo compromesso per mantenere i vantaggi tipici dei solidi a struttura porosa ordinata, minimizzando però, allo stesso tempo, i limiti associati al trasferimento delle molecole di grandi dimensioni [4].

Lo sviluppo di ossidi inorganici mesoporosi nanostrutturati ha così aperto la strada all'utilizzo di materiali ad elevata area superficiale da utilizzare come supporti per introdurre centri metallici altamente isolati e ha permesso lo sviluppo di catalizzatori eterogenei "a sito singolo" (noti anche con la denominazione inglese di *single-site heterogeneous catalyst, SSHC*) [5, 6].

In un *catalizzatore eterogeneo a sito singolo* i siti attivi sono ben definiti e uniformemente distribuiti sulla superficie del supporto impiegato. Hanno un intorno chimico ben determinato, caratteristica propria dei catalizzatori convenzionali omogenei, ma possiedono anche tutti i vantaggi dei sistemi eterogenei in termini di facilità di separazione, recupero e riciclo. I siti catalitici attivi dei materiali di questo tipo sono generalmente inseriti o depositati su supporti solidi con alta area superficiale e presentano le seguenti proprietà: i) sono costituiti da un numero definito e limitato di specie atomiche, per esempio un singolo atomo o pochi atomi (come nel caso di cluster metallici chimicamente definiti); ii) sono spazialmente isolati gli uni dagli altri; iii) hanno tutti identica energia di interazione con le molecole reagenti e iv) sono ben caratterizzati dal punto di vista strutturale.

La progettazione di un nuovo catalizzatore a sito singolo, tramite inserzione o deposizione di siti metallici su matrici ossidiche ed eventuale successiva modifica dell'intorno chimico dei centri attivi, consente di ottenere, in linea di principio, l'equivalente inorganico di un enzima e di modulare le proprietà del catalizzatore in funzione delle sue possibili applicazioni [7]. L'utilizzo di reticoli e di supporti inorganici particolarmente robusti può infatti permettere di mimare la struttura polipeptidica di un enzima, proteggendo il sito cataliticamente attivo e limitando il trasferimento dei reagenti e dei prodotti.

Analogamente, ogni modifica della superficie interna dei supporti porosi (soprattutto in termini di proprietà acido/base, idrofilia/idrofobia o polarità/apolarità) richiama il ruolo che gli aminoacidi ancillari hanno nel migliorare l'attività e/o la selettività della trasformazione catalitica. In tal senso, in un materiale mesoporoso, la rete interna dei canali permette di ospitare reagenti e intermedi chimici di grandi dimensioni e ad elevata complessità, come quelli che si possono ritrovare nella produzione di specie ad alto valore aggiunto, seguendo percorsi sintetici ispirati alle reazioni di catalisi enzimatica.

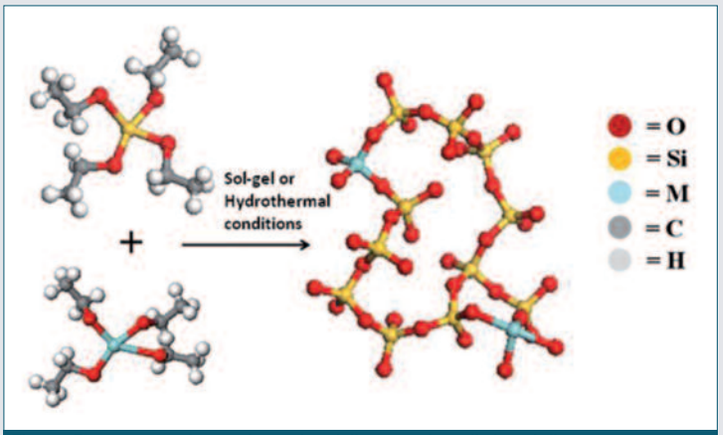

Fig. 1 - Rappresentazione schematica della procedura di sintesi diretta di un catalizzatore a sito singolo a partire da precursori di matrici inorganiche (ad es. tetraetilortosilicato, TEOS) e da precursori di specie metalliche attive (M)

Lo sviluppo di catalizzatori eterogenei a sito singolo, tuttavia, è ancora in una fase di crescita e molti aspetti relativi alla loro preparazione e applicazione catalitica su larga scala richiedono ulteriori studi.

La versatilità e le potenzialità di impiego di tali strutture ben definite e organizzate a livello molecolare sono di stimolo per i ricercatori che stanno dedicando un'attenzione sempre crescente allo sviluppo di nuove tecniche di progettazione e sintesi di catalizzatori che possano trovare applicazione, con successo, in reazioni o processi d'interesse industriale.

In questo scenario, nei paragrafi seguenti verranno presentati gli approcci sintetici più rilevanti e alcuni esempi rappresentativi di catalizzatori eterogenei a sito singolo.

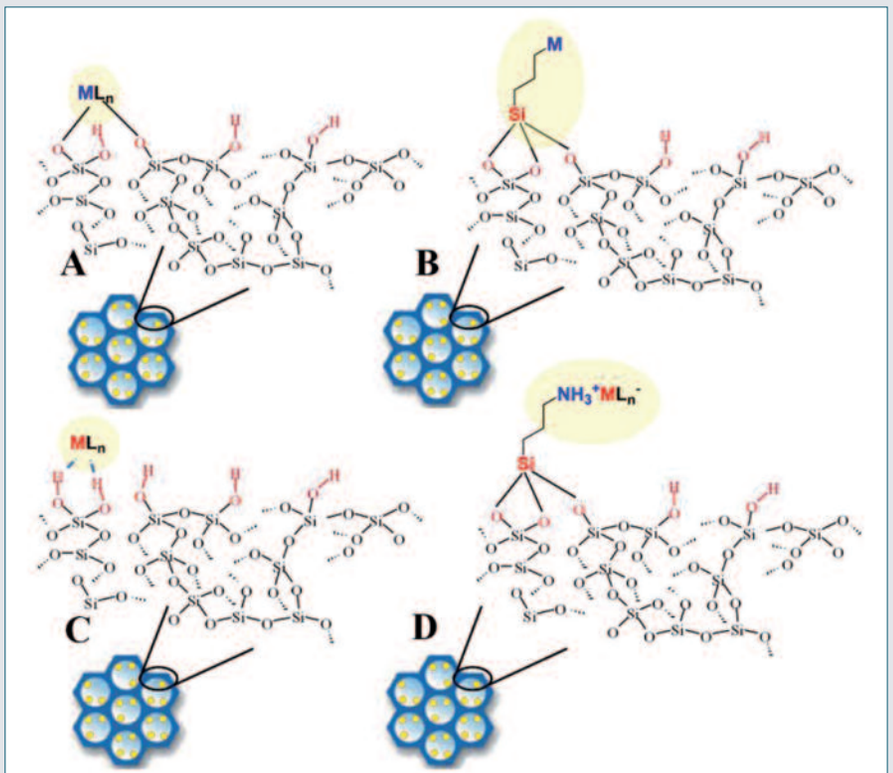

Fig. 2 - Tecniche di modificazione post-sintetiche su silici mesoporose ordinate. Il sito cataliticamente attivo può essere depositato e/o introdotto sul supporto tramite: A) graffaggio, B) ancoraggio, C) impregnazione, D) interazione elettrostatica

Preparazione di *catalizzatori eterogenei a sito singolo* su supporti inorganici

Le matrici inorganiche sopra cui, o in cui, i centri cataliticamente attivi (i *siti singoli*) sono uniformemente dispersi sono tipicamente dei solidi ossidici (per esempio silicati, alluminati, alluminofosfati, silicoalluminofosfati ecc.), con un'alta porosità e un'area superficiale specifica molto elevata, nell'ordine dei 100-1.000 m^2g^{-1}.

Le strutture zeolitiche redox-attive, come la titanosilicalite-1 (TS-1) o gli alluminofosfati contenenti metalli di transizione (i cosiddetti AlPO), apparsi negli anni Ottanta, possono essere considerati come i primi esempi di catalizzatori a sito singolo [8]. Nel decennio successivo sono apparse poi le silici mesoporose, come MCM-41,

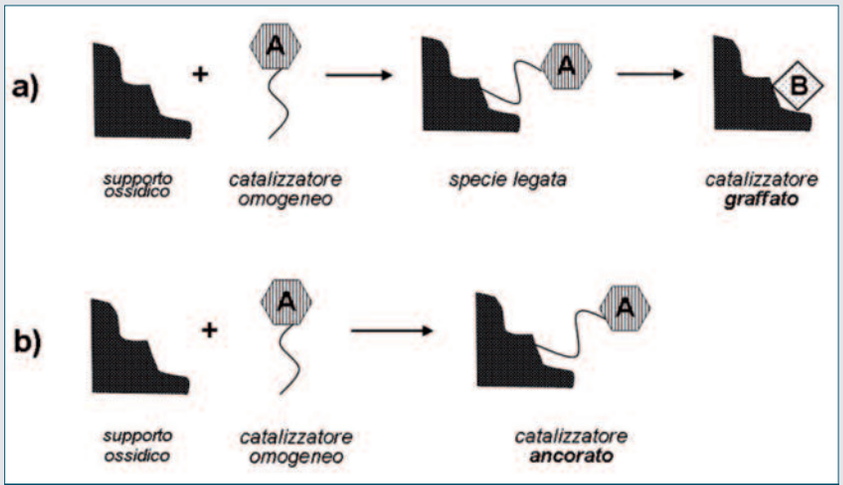

Fig. 3 - Rappresentazione schematica delle strategie di graffaggio (a) e ancoraggio (b)

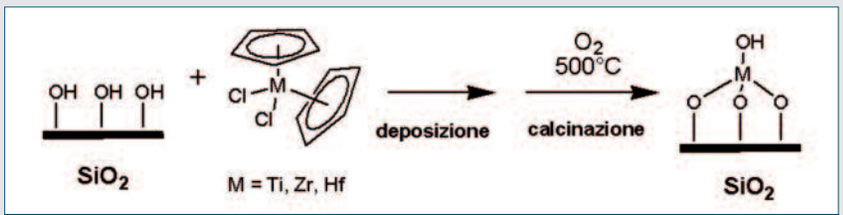

Fig. 4 - Graffaggio di specie metalloceniche (di metalli del gruppo 4) su silice mesoporosa

MCM-48, HMS, KIT-6, SBA-15 o SBA-16, che si sono dimostrate essere supporti ideali per siti singoli isolati, poiché possiedono un'elevata area superficiale (600-1.300 m^2g^{-1}) e la loro superficie, sia interna che esterna, contiene una grande quantità di silanoli esposti e accessibili (generalmente da 1 a 3 gruppi OH per nm^2) che possono fungere da punti d'attacco ottimali per immobilizzare i centri catalitici a base di metalli di transizione [9].

I siti singoli cataliticamente attivi possono avere un ruolo strutturale quando sono introdotti nella matrice e nella struttura di materiali spazialmente ordinati tramite *sintesi diretta* (Fig. 1). In alternativa, i siti singoli possono essere aggiunti ad un supporto preesistente attraverso *tecniche di modificazione post-sintesi* (Fig. 2).

Strategie di sintesi per introdurre siti singoli metallici cataliticamente attivi su supporti preformati

Quando si hanno a disposizione matrici inorganiche preformate, con caratteristiche note, la deposizione di centri cataliticamente attivi può essere eseguita attraverso due approcci principali: la *deposizione post-sintesi covalente* e l'*immobilizzazione post-sintesi non covalente*.

Nel caso dei metodi di deposizione post-sintesi covalente, il centro attivo viene aggiunto al supporto come precursore che viene depositato sulla superficie in modo irreversibile, con formazione di legami covalenti, o dopo funzionalizzazione per dotare il precursore di gruppi funzionali adatti a legarsi covalentemente al supporto. Il *graffaggio* e l'*ancoraggio* sono le due principali strategie che possono essere ricordate in questa categoria.

Per quanto riguarda, invece, le tecniche di immobilizzazione non covalente, come il confinamento per *incapsulamento* o la deposizione tramite *interazioni elettrostatiche*, i complessi omogenei inorganici o metallorganici contenenti i siti singoli attivi sono immobilizzati sulla superficie dei supporti grazie ad interazioni non covalenti, come legami idrogeno o interazioni di van der Waals o, ancora, racchiudendo e bloccando il complesso all'interno di cavità spazialmente definite, che ne permettono così il confinamento.

Metodi di graffaggio - La strategia del graffaggio è stata largamente sfruttata per introdurre i centri attivi su strutture a base di silice, ottenendo efficienti catalizzatori eterogenei a sito singolo.

Al termine della procedura di graffaggio, in cui spesso il sistema viene sottoposto a trattamenti termici di calcinazione o di riduzione, l'intorno chimico del centro metallico è diverso da quello della specie di partenza.

Si ha quindi la creazione di un nuovo centro, con leganti e sostituenti differenti, rispetto al precursore iniziale (Fig. 3). Ad esempio, centri ben distinti e isolati di titanio(IV) possono essere facilmente graffati sulle pareti interne (nei canali esagonali) della silice mesoporosa MCM-41 a partire da un precursore organometallico quale il titanocene dicloruro $[Ti(Cp)_2Cl_2]$ (Cp = C_5H_5) (Fig. 4) [10].

Il catalizzatore eterogeneo risultante è stato impiegato nell'ossidazione selettiva, in fase liquida, di alcheni, fenoli sostituiti, alcoli secondari, tutti con un ingombro sterico rilevante, in presenza di idroperossidi organici o perossido d'idrogeno come ossidanti.

La buona accessibilità e la relativa stabilità di questi titanosilicati mesoporosi li rende materiali utili per la trasformazione redox selettiva di substrati d'interesse per la chimica fine, come i terpeni ciclici dell'industria degli aromi e delle fragranze o per i precursori di principi attivi farmaceutici [11]. Questa particolare tecnica di graffaggio, inoltre, può essere facilmente estesa a supporti con morfologia differente [12] o a precursori ciclopentadienilici contenenti altri metalli di transizione [13].

Metodi di ancoraggio - L'ancoraggio è una delle tecniche maggiormente impiegate nell'ambito della chimica organometallica di superficie. I complessi organometallici (già attivi come catalizzatori in fase omogenea) sono legati e "ancorati" direttamente al supporto ossidico (silice, allumina, ossidi misti, ecc.) mediante la formazione di un legame covalente. In questi sistemi, la sfera di coordinazione del metallo non subisce sostanziali modifiche nel corso della procedura di ancoraggio e i catalizzatori eterogenei finali presentano spesso reattività, selettività e stabilità paragonabili, se non addirittura superiori, a quelle del sistema omogeneo.

Per esempio, i silsesquiossani poliedrici polimerici contenenti titanio (Ti-POSS) possono essere ancorati tramite "code" covalenti che fungono da ponte tra la gabbia silossanica e la superficie di silici meso-

porose ad elevata area superficiale specifica (Fig. 5).
I siti di Ti(IV) così eterogeneizzati sono ottimi sistemi modello per studiare il comportamento in reazione di ossidazione selettiva di centri catalitici di Ti isolato o dinucleare (in sistemi Ti-(μ-O)$_2$-Ti) inseriti in matrici di silice o depositati su superfici ricche di silanoli superficiali [14]. Nel caso dell'epossidazione di olefine, in termini di attività, i catalizzatori ancorati mostrano conversioni comparabili e numeri di turnover molto simili ai catalizzatori ottenuti per graffaggio convenzionale. È importante sottolineare però che in termini di selettività ad epossido, il materiale contenente Ti-POSS ancorato mostra risultati migliori del catalizzatore graffato, poiché l'assenza di gruppi silanoli in prossimità dei centri di Ti garantisce un minor carattere acido dei materiali e, quindi, una ridotta formazione di sottoprodotti indesiderati catalizzati da acidi [15].

Metodi di incapsulamento - Il termine incapsulamento fa riferimento ad un'ampia gamma di metodi adottati per intrappolare complessi organometallici cataliticamente attivi all'interno dei canali di supporti inorganici porosi. Questa tecnica di immobilizzazione consente di mantenere inalterate le prestazioni catalitiche dei catalizzatori omogenei originali e, in alcuni casi, grazie ad effetti di confinamento all'interno delle cavità o interazioni sinergiche tra matrice ospitante e complesso ospitato, è anche possibile ottenere un catalizzatore dalle prestazioni potenziate. Complessi ingombranti, come porfirine, ftalocianine o basi di Schiff contenenti metalli di transizione possono essere collocati o, ancor meglio, sintetizzati direttamente all'interno delle cavità o dei canali dei solidi porosi (come, ad esempio, all'interno delle cavità della zeolite Y). Tramite tecniche di sintesi e di complessazione *in situ*, all'interno della zeolite stessa, è infatti possibile costruire i composti di coordinazione a partire da componenti meno ingombranti che possono liberamente entrare nella rete di canali della zeolite.
Quindi, una volta formati, i complessi metallici sono fisicamente intrappolati all'interno del setaccio molecolare, poiché sono troppo grandi per poter lasciare le cavità, mentre invece le molecole di reagente e i prodotti possono liberamente circolare nella rete dei pori. Per questa ragione, tali sistemi vengono anche chiamati con il termine inglese di complessi '*ship-in-the-bottle*'.
Ad esempio, le basi di Schiff di ferro(III) dalla formula generale [Fe(L)$_2$Cl]·2H$_2$O (in cui L = *N,N'*-bis(saliciliden)etilendiammina, *salen*, e *N,N'*-disaliciliden-1,2-fenilenediammina, *salophen*) sono stati incapsulati con successo in varie zeoliti Y scambiate con cationi alcalini (LiY, NaY e KY) [16]. I sistemi risultanti (complesso Fe(III)-base di Schiff in zeolite) si sono poi dimostrati essere ottimi catalizzatori per l'accoppiamento ossidativo del 2-naftolo a dare binaftolo in presenza di ossigeno molecolare. Spesso, per un effetto protettivo e di "schermatura" ad opera della matrice inorganica del solido poroso sul complesso cataliticamente attivo, i sistemi incapsulati mostrano una stabilità alla degradazione e una facilità di riciclo e reimpiego del tutto superiore a quella osservabile sui complessi omogenei da cui sono stati preparati e ottenuti.

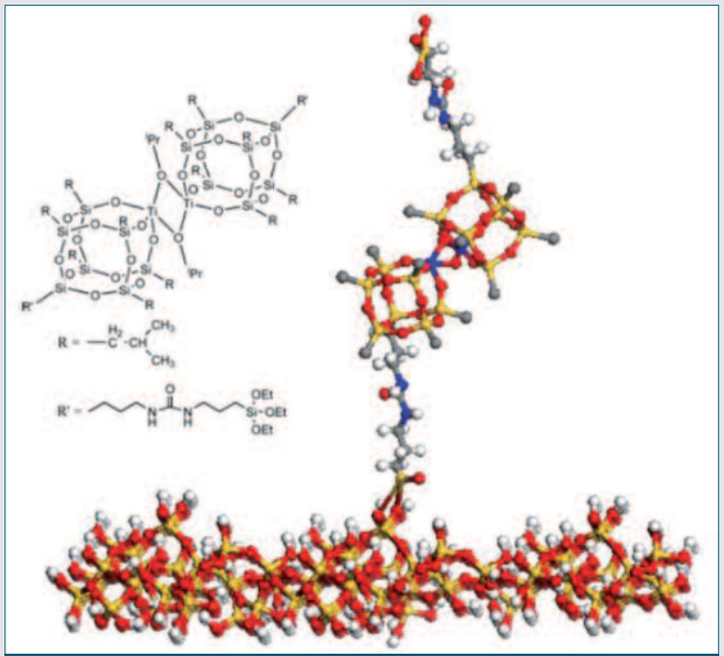

Fig. 5 - L'ancoraggio di due unità di silsesquiossano poliedrico polimerico contenente titanio (Ti-POSS) su una superficie di silice ricca di silanoli porta alla formazione di una specie dinucleare Ti-(μ-O)$_2$-Ti sulla superficie della silice. Per semplicità, è stato rappresentato l'ancoraggio covalente della specie Ti-POSS mediante solo una delle due funzionalità alcossido

Interazioni elettrostatiche - I complessi metallici elettrostaticamente carichi (e cataliticamente attivi) possono anche essere immobilizzati su un supporto ossidico grazie alla formazione di coppie ioniche tra le cariche presenti sul solido e la carica del complesso stesso. È una strategia versatile, che può essere facilmente adattata a complessi di varia natura, con carica identica, ma con funzione catalitica differente. È spesso importante però scegliere un mezzo di reazione (solvente o reagenti collaterali) che sia privo di specie polari per non perturbare o decomporre le coppie ioniche instaurate tra supporto e complesso.
Per esempio, alcuni complessi fosfinici di rodio adatti all'idrogenazione chemio- e stereoselettiva sono stati eterogeneizzati tramite interazione elettrostatica [17].
I complessi metallici cationici si trovano in prossimità della superficie della silice contenente le specie triflato cariche negativamente che, a loro volta, sono state immobilizzate sul supporto mediante legami idrogeno (Fig. 6). I catalizzatori chirali di rodio preparati per questa via sono stati usati con successo nell'idrogenazione enantioselettiva di olefine prochirali [18], in particolare di itaconati e 2-acetamidoacrilati in *n*-eptano o *n*-esano. Va inoltre sottolineato che il processo di immobilizzazione dei precursori chirali sulla silice non ne riduce l'attività o l'enantioselettività rispetto a quanto ottenuto in fase omogenea in metanolo.

Catalizzatori eterogenei a sito singolo preparati tramite metodologie di sintesi diretta

I setacci molecolari microporosi, come le zeoliti e gli alluminofosfati (AlPOn), possiedono una struttura inorganica ben organizzata, com-

posta da pori e canali con dimensioni regolari, in cui i siti singoli metallici possono essere introdotti con l'obiettivo di ottenere un'ampia varietà di catalizzatori redox e/o acido-base [19]. Le elevate prestazioni di tali materiali, in termini di attività e selettività nelle reazioni redox, sono state principalmente attribuite alla particolare struttura locale e alla specifica geometria di coordinazione che i siti metallici attivi possiedono una volta introdotti in posizioni reticolari.

Numerose tipologie di catalizzatori microporosi a sito singolo sono state preparate utilizzando metodologie di *sintesi diretta*, e sono stati impiegati in reazioni redox d'interesse per la chimica fine.

Gli alluminofosfati contenenti metalli di transizione sono stati particolarmente studiati come catalizzatori per reazioni di ossidazione e deidrogenazione ossidativa, ottenendo risultati promettenti [20]. In molti casi, confrontando le prestazioni catalitiche ottenute con i materiali preparati attraverso metodi di sintesi diretta con quelle dei solidi contenenti le stesse specie attive in posizioni extra-reticolari (preparate tramite tecniche post-sintetiche), è stato osservato che i primi danno risultati decisamente migliori rispetto ai secondi.

A titolo d'esempio, alluminofosfati contenenti cobalto (Co-APO-5) sono stati proposti come catalizzatori per reazioni di ossidazione selettiva di composti solforati e sono stati preparati introducendo nel gel di sintesi, acetato di cobalto come precursore dei siti redox [21].

È stata inoltre preparata per confronto una zeolite Co/H-Y contenente la stessa quantità di specie metallica attiva, ma ottenuta tramite metodologia post-sintetica di scambio ionico.

Entrambi i catalizzatori si sono dimostrati attivi nell'ossidazione di vari composti a base di zolfo con *tert*-butilidroperossido. Tuttavia, la Co-APO-5 presenta una maggior velocità di ossidazione del substrato rispetto alla Co/H-Y, a dimostrazione del fatto che i cationi di Co tetraedrici presenti nel reticolo partecipano più facilmente ai cicli redox. Infatti, quando il Co^{3+} occupa una posizione reticolare, può essere facilmente ridotto a Co^{2+} con la parallela formazione di gruppi OH di superficie. Al contrario, quando i cationi Co^{2+} occupano siti di scambio nel catalizzatore H-Y hanno minore tendenza a partecipare a cicli redox. La buona conversione ottenuta con composti solforati ad elevato peso molecolare e ingombro sterico (difenilsolfuro e 4-metildibenzotiofene) suggerisce che l'accessibilità dei siti attivi all'interno dei canali di Co-APO-5 non risulta problematica nemmeno per i substrati di maggiori dimensioni.

Inoltre, questo tipo di catalizzatore ha mostrato essere meno soggetto a rilasciare il centro metallico, in condizioni di lavoro, rispetto agli analoghi catalizzatori preparati per scambio ionico.

Sono stati inoltre preparati e studiati solidi multifunzionali bimetallici, a base di alluminofosfati, ottenuti tramite sostituzione isomorfa dell'Al(III) e del P(V), presenti nel reticolo, con ioni metallici con coordinazione tetraedrica (Co(III) e Ti(IV)) [22]. I catalizzatori più attivi hanno mostrato un interessante effetto sinergico tra Co e Ti e un netto miglioramento delle prestazioni catalitiche per la reazione di epossidazione di olefine, se confrontate con i risultati ottenuti su catalizzatori analoghi monometallici. Tale comportamento è stato attribuito al fatto che gli ioni metallici cataliticamente attivi sono localizzati non solo nel reticolo dell'alluminofosfato, ma anche in prossimità degli uni con gli altri. Inoltre, è stato supposto che tali centri siano particolarmente adatti alla generazione degli intermedi radicalici coinvolti nelle reazioni di epossidazione catalitica [23].

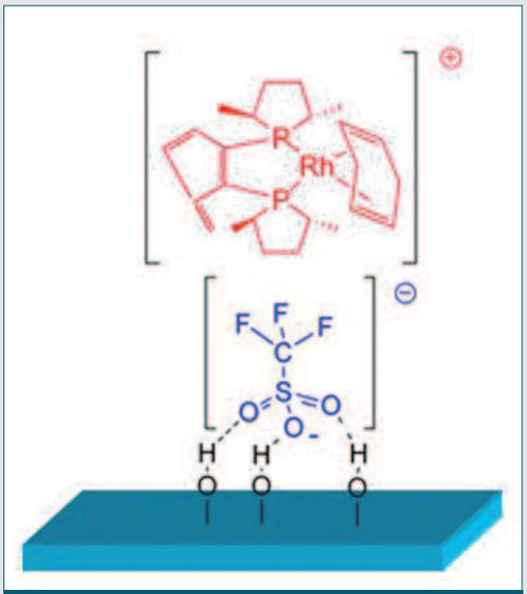

Fig. 6 - Complesso fosfinico di rodio immobilizzato su silice porosa tramite interazione elettrostatica

In un altro caso, è stata riportata l'elevata attività catalitica di V-SBA-15 e V-SiO_2, preparati via sintesi diretta, rispetto a solidi analoghi preparati per impregnazione post-sintesi, nell'abbattimento ossidativo di diclorometano, come molecola modello di composti organici volatili (COV) alogenati.

Le buone prestazioni catalitiche di tali solidi sono state attribuite alla presenza di specie isolate di V incorporate all'interno delle pareti della silice durante la sintesi diretta, mentre i solidi ottenuti per impregnazione convenzionale presentano, sulla superficie, aggregati di polivanadati (o di V_2O_5 microcristallino) che sono specie scarsamente attive per le reazioni di ossidazione di COV in flusso [24].

Conclusioni

Gli esempi presentati in questo lavoro mostrano come i catalizzatori eterogenei a sito singolo possano trovare applicazione in differenti reazioni d'interesse per la sintesi di prodotti chimici ad alto valore aggiunto. I catalizzatori contenenti centri metallici redox-attivi possono essere impiegati come possibile alternativa a processi stechiometrici non catalitici (ancora ampiamente usati, specialmente nelle reazioni di ossidazione) che fanno spesso uso di reagenti ad elevata pericolosità e di notevole impatto ambientale.

I catalizzatori eterogenei a sito singolo sono in molti casi stabili, facilmente riciclabili e possono essere quindi considerati dei potenziali candidati per lo sviluppo di nuovi processi sintetici chemio-, regio- e stereoselettivi su larga scala.

Un approccio multidisciplinare basato su una forte collaborazione tra chimici con specializzazioni complementari (nell'ambito, ad esempio, della catalisi eterogenea, della sintesi organica, della biochimica, della chimica inorganica, della scienza dei materiali o, ancora, della modellazione molecolare) può essere dunque la sola strategia vincente per ottenere, nel prossimo futuro, importanti risultati in questo campo.

Bibliografia

[1] J.M. Thomas, *J. Chem. Phys*., 2008, **128**, 182502.
[2] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Chem. Rev*., 2011, **111**, 1072.
[3] D. Xuereb, R. Raja, *Catal. Sci. Technol*., 2011, **1**, 517.
[4] M. Guisnet, M. Guidotti, 2006, in Catalysts for Fine Chemical Synthesis, E. Derouane, S.M. Roberts (Eds.), vol. 4, Wiley-VCH, Weinheim, p. 39.
[5] C. Copéret *et al., Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 156.
[6] J.M. Thomas, R. Raja, D. W. Lewis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 6456.
[7] D. Xuereb, J. Dzierzak, R. Raja, Biomimetic Single-Site Heterogeneous Catalysts: Design Strategies and Catalytic Potential, in Heterogenized Homogeneous Catalysts for Fine Chemicals Production, P. Barbaro, F. Liguori (Eds.), vol. 33, Springer, 2010, p. 37.
[8] A. Corma, *Chem. Rev*., 1997, **97**, 2373.
[9] M.S. Rigutto *et al., Stud. Surf. Sci. Catal*., 2007, **168**, 837.
[10] T. Maschmeyer, F. Rey *et al., Nature*, 1995, **378**, 159.
[11] P. Ratnasamy, D. Srinivas *et al., Adv. Catal*., 2004, **48**, 1.
[12] M. Guidotti, L. Conti *et al., J. Mol. Catal. A*, 2002, **182-183**, 151.
[13] K.K. Kang, W.S. Ahn, *J. Mol. Catal. A*, 2000, **159**, 403.
[14] T. Giovenzana, M. Guidotti *et al., Organometallics*, 2010, **29(24)**, 6687.
[15] F. Carniato, C. Bisio *et al*., *Chem. Eur. J*., 2008, **14**, 8098.
[16] K.K. Bania, D. Bharali *et al.*, *Inorg. Chem*. 2012, **51**, 1657.
[17] C. Bianchini, P. Barbaro, *Topics Catal*., 2002, **19**, 17.
[18] C. Bianchini, P. Barbaro, V. Dal Santo *et al*., *Adv. Synth. Catal*., 2001, **343**, 41.
[19] M. Hartmann, L. Kevan, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 635.
[20] J.M. Thomas, R. Raja *et al., Nature*, 1999, **398**, 227.
[21] A. Chica, G. Gatti *et al., Chem. Eur. J*., 2006, **12**, 1960.
[22] J. Paterson, M. Potter *et al.*, *Chem. Commun*., 2011, **47**, 517.
[23] P.A. Barrett, G. Sankar *et al.*, *J. Phys. Chem*. 1996, **100**, 8977.
[24] M. Piumetti, B. Bonelli *et al., Microp. Mesop. Mater*., 2010, **133**, 36.

ABSTRACT

Design and Preparation of Single-site Heterogeneous Catalysts: Strategies and Examples

Catalytically active metal sites can be either introduced into the framework of porous materials via direct synthesis or added to a pre-existing support by post-synthesis techniques. The resulting materials, single-site heterogeneous catalysts (SSHC), find an ever-growing attention as catalytic systems, even at industrial level, as they show enhanced chemo-, regio- and stereoselectivity in the transformation reactions of fine and specialty chemicals.

Istruzioni per gli Autori

La Chimica e l'Industria è una rivista di scienza e tecnologia e di informazione per i chimici. Nella rubrica "Attualità" ospita articoli o comunicati brevi su argomenti di interesse rilevante per tutti coloro che operano nella chimica, richiesti dalla redazione o ricevuti come lettere al direttore. Nella sezione "Science and Technology" pubblica in inglese monografie scientifiche di chimica, ingegneria chimica e tecnologie farmaceutiche, concordate o richieste dal comitato scientifico o dalla redazione. Nella sezione "Chimica e..." ospita articoli in italiano o in inglese di carattere applicativo, tecnologico e informativo per tutti i settori rilevanti della chimica.

Testi

I testi possono essere trasmessi via e-mail, completi di tabelle e figure, con chiara indicazione dei nomi degli autori, scrivendo per esteso anche il nome di battesimo, gli Istituti o Enti presso i quali svolgono la loro attività e relativo indirizzo. Va allegato inoltre un breve riassunto del testo sia in italiano sia in inglese (max 300 battute). I testi dovranno essere contenuti in non più di 30.000 battute per quanto riguarda la sezione "Science and Technology", e non più di 16.000 battute per quanto riguarda la sezione "Chimica e...". Il numero complessivo di tabelle e figure non dovrebbe essere superiore a 10 per la sezione "Science..." e a 5 per la sezione "Chimica e...". Tutti gli articoli dovranno essere corredati di un'immagine esplicativa dell'argomento da poter utilizzare come foto di apertura. Il titolo non dovrà essere lungo più di 30 battute.

Immagini, schemi, figure vanno inviate in formato jpg, tiff o gif in file separati. Si raccomanda di uniformare la lingua delle immagini a quella del testo.

I richiami bibliografici *(non più di 30-35),* da citare all'interno del testo, devono essere numerati progressivamente, con numeri arabi tra parentesi quadre. La bibliografia va riportata in fondo al testo secondo gli esempi:

[1] D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, J. Wiley, New York, 1974, 320.
[2] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.,* 1976, **32**, 751.
[3] *U.S. Pat.* 4.410.501, 1983.
[4] Chemical Marketing Reporter, Schnell Publ. Co. Inc. (Ed.), June 15, 1992.
[5] G. Perego *et al.,* Proceedings of 7th Int. Conf. on Zeolites, Tokyo, 1986, Tonk Kodansha, Elsevier, Amsterdam, 129.

La redazione invita inoltre gli Autori ad inviare in allegato (fuori testo) con gli articoli anche fotografie o illustrazioni relative al contenuto, sia di tipo simbolico sia descrittivo, per migliorare l'aspetto redazionale e comunicativo (la direzione se ne riserva comunque la pubblicazione). Tutto il materiale deve essere inviato per e-mail a: dott. Anna Simonini, anna.simonini@soc.chim.it