



Università degli Studi di Salerno
Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Doctor Thesis in Chemistry

Towards the rational design of new catalysts for organic transformations

Supervisor
Prof. Luigi Cavallo

Candidate
Laura Falivene

L'obiettivo principale di questa tesi di dottorato è fornire un supporto computazionale allo sviluppo di nuovi o migliori catalizzatori, o catalizzatori che portano alla sintesi di nuovi materiali .

In questo contesto, è bene ricordare che la catalisi è un argomento di primaria importanza sia nel settore accademico che in quello industriale, a causa dell'enorme impatto della catalisi nella vita quotidiana.

In particolare, nell'ambito di questo progetto di dottorato di ricerca, l'attenzione è stata focalizzata su sistemi catalitici a base di ligandi carbeni N-eterociclici (NHC), che sono emersi come ligandi molto utili negli ultimi dieci anni.

Nella prima parte di questa tesi, è stato perseguito lo sviluppo di nuovi descrittori molecolari per la quantificazione degli effetti sterici ed elettronici in catalizzatori a base di metalli di transizione.

L'obiettivo finale di questo approccio consiste nella razionalizzazione dello spazio catalitico altamente disorganizzato e caotico, al fine di orientare gli sforzi sperimentali verso catalizzatori migliori, e lontano da quelli inefficaci. Ciò consentirebbe di perseguire un catalisi con un approccio razionale e progettuale, in alternativa all'approccio classico di "prova ed errore".

In particolare, i descrittori basati sulle mappe topografiche steriche sono emersi come potenti strumenti che possono essere facilmente utilizzati ed interpretati dall'intera comunità scientifica .

Un web server user friendly è stato implementato in modo da permettere alla comunità scientifica di costruire le mappe steriche per i sistemi di proprio interesse. Il web server ha già ottenuto grande successo con visitatori in tutto il mondo.

Nella seconda parte della tesi, l'attenzione è stata focalizzata sullo sviluppo e la razionalizzazione di nuovi catalizzatori in stretta collaborazione con gruppi sperimentali.

I sistemi investigati rappresentano un'applicazione avanzata di carbeni N-eterociclici come ligandi nella metatesi delle olefine catalizzata da Ru, nelle reazioni di cross-coupling catalizzate da Pd , e come catalizzatori nell' organo-polimerizzazione di olefine polari .

Gli studi meccanicistici approfonditi hanno offerto una visione globale di tutto il meccanismo, un risultato quasi impossibile da raggiungere con le sole tecniche sperimentali .

Gli studi descritti in questo lavoro hanno dimostrato che le tecniche di calcolo possono essere di grande valore per effettuare più rapidamente uno screening delle architetture dei catalizzatori nuovi, e avere intuizioni che potrebbero aiutare nella progettazione e sintesi sperimentale di nuovi e migliorati catalizzatori .