DALLA LETTERATURA



a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera Dipartimento di Chimica Università di Milano silvia.cauteruccio@unimi.it monica.civera@unimi.it

La reazione di maleinizzazione dei lipidi

Con l'obiettivo di rendere la produzione industriale sempre più indipendente dalle risorse non rinnovabili, principalmente dal petrolio e dai suoi derivati, l'impiego dei lipidi come risorsa rinnovabile rappresenta un'alternativa molto promettente, che offre diverse possibilità di applicazioni. Se, infatti, due terzi dei lipidi sono utilizzati per l'alimentazione, un terzo di guesti è destinato alla preparazione industriale di prodotti cosmetici e farmaceutici, o derivati per l'industria delle vernici e dei lubrificanti. Le modifiche chimiche dei lipidi riguardano principalmente i gruppi ossidrilici, gli esteri e le insaturazioni delle catene idrofobiche. Tra queste, la reazione di maleinizzazione (RM), che può essere definita come l'addizione di anidride maleica sulla posizione allilica oppure direttamente sul doppio legame della catena idrocarburica di oli e trigliceridi con consequente spostamento dei doppi legami, è una trasformazione molto versatile, che permette di ottenere derivati con potenziali appli-

cazioni, ad esempio, come bioleganti e bioplasticizzanti. La RM presenta diversi vantaggi, tra i quali l'impiego di anidride maleica come materiale di partenza, che può essere ottenuto da risorse rinnovabili basate sulla biomassa come il furfurale o il 5-idrossimetilfurfurale. Inoltre, l'uso di oli vegetali di scarto è una buona alternativa per la maleinizzazione degli acidi grassi, tenendo presente che la maggior parte dell'olio da cucina usato a livello globale viene attualmente smaltito, e solo una piccola parte viene riutilizzata per produrre biodiesel. La review di Queffélec [C. Queffélec et al., Green Chem., 2025, 27, 8386] offre una panoramica completa sulla RM, a partire da proprietà e applicazioni industriali dell'anidride maleica, alle diverse condizioni sperimentali per il processo di maleinizzazione, fino ai metodi più efficaci per la caratterizzazione dei prodotti finali. È, inoltre, riportata una discussione approfondita sui diversi meccanismi coinvolti in questo processo, affrontando le contraddizioni presenti in letteratura e mettendo in evidenza le diverse criticità ancora presenti in questo processo. La RM degli oli vegetali avviene, infatti, attraverso una combinazione di più meccanismi, che includono reazioni radicaliche e/o di cicloaddizione di Diels-Alder (Fig. 1). Questi processi portano spesso alla formazione di miscele complesse di prodotti saturi e insaturi, che sono difficili da identificare e caratterizzare. Sebbene queste difficoltà si riscontrino maggiormente quando si utilizza olio da cucina esausto come materiale di partenza, a causa della sua composizione molto variabile, la RM su questi materiali di scarto merita, comunque, ulteriori studi e ricerche essendo una via promettente per la sintesi di composti chimici utilizzabili direttamente in applicazioni come adesivi, oli essiccanti

> o derivati ulteriormente modificabili per usi ancora più ampi.

FLowER: un nuovo approccio di Al generativa per predire le reazioni chimiche

Un gruppo di ricercatori del MIT ha recentemente pubblicato un nuovo tool di intelligenza artificiale (AI) generativo per predire le reazioni chimiche, FLowER [J.F. Joung et al., Nature, 2025, 645, 115]. Il modello si basa sul principio di conservazione di massa, una variabile spesso trascurata nei comuni modelli di machine learning allenati per questo compito. FLowER (Flow matching for Electron Redistribution) è un modello di deep learning che rappresenta le reazioni chimiche come un processo generativo di ridistribuzione elettronica, in linea con i formalismi dei chimici che utilizzano



frecce per indicare il movimento degli elettroni. Sia reagenti che prodotti sono rappresentati da un insieme di atomi e da una matrice di elettroni di valenza BE (bond-electron), che descrive i diversi legami covalenti ed elettroni lone pair presenti. Ogni reazione chimica è rappresentata quindi da una ridistribuzione degli elettroni della matrice BE, Δ BE, che codifica la trasformazione degli elettroni dei reagenti in quella del prodotto finale. Per garantire la conservazione di massa FLowER utilizza gli elettroni, in particolare la matrice di variazione Δ BE di ogni reazione che viene vincolata al valore di zero in modo che gli elettroni non possano essere aggiunti o rimossi. Questo vincolo impedisce la creazione o la distruzione di atomi

ed elettroni durante la reazione. Per apprendere la trasformazione verso diversi prodotti e quindi apprendere il processo di ridistribuzione degli elettroni nel tempo (Fig. 2), la rete neurale è stata allenata utilizzando il database USPTO che contenente circa 1,1 milioni di reazioni sperimentali. I risulti ottenuti da FLowER mostrano come il limite imposto dalla conservazione degli elettroni non sacrifichi l'accuratezza predittiva. Inoltre, rispetto ad altri modelli basati su approcci generativi sequence-to-sequence, FLowER migliora la predizione di percorsi meccanicistici standard e limita le allucinazioni tipiche dei modelli basati su LLMs. Un altro vantaggio della applicazione della legge di conservazione di massa (o di elettroni) risiede nella facile integrazione con i calcoli quantomeccanici, consentendo termodinamivalutazioni

che cinetiche dei percorsi previsti. A livello di architettura della rete, FLowER utilizza le matrici BE per rappresentare le reazioni e gli atomi con la notazione one-hot. Questi stati sono convertiti in punti pseudo-temporali ed elaborati da un'architettura di multihead transformer che predice i cambiamenti dei bond electron o legami (bond prediction) e dei lone-pair. La matrice ABE prevista è vincolata a sommare a zero, imponendo la conservazione totale degli elettroni. La rappresentazione della matrice ABE riflette direttamente le convenzioni dei diagrammi a freccia, fornendo previsioni interpretabili che si allineano con il modo in cui i chimici visualizzano i meccanismi di reazione.

