

O NOUĂ VIZIUNE ASUPRA PROCESELOR REDOX ÎN SISTEMELE ACVATICE

CZU: [544.6+546]:574.64

DOI: <https://doi.org/10.52673/18570461.21.4-63.08>Academician **Gheorghe DUCA**

Laureat al Premiului AȘM în domeniul chimie „Nicolae Gărbălău” pentru anii 2019–2020

E-mail: ggduca@gmail.comORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7265-6293>

Institutul de Chimie

A NEW VIEW ON REDOX PROCESSES IN AQUATIC SYSTEMS

Summary. In the present paper, the redox processes in the aquatic environment were studied, by conducting fundamental research and the mechanisms of chemical reactions with the participation of natural oxidizing agents in the presence of transition metals. It is a synthesis of scientific results including a new vision regarding the chemical reactions with one or two electrons transfer, which explains how the free radicals and complex compounds with partial charge transfer are formed. This view includes an explanation for the phenomenon of aggressive free radical generation that “kills” biota, rather than destroying pollutants, and why the intermediate particles resulting from chemical and biochemical processes act much softer.

Keywords: kinetics and catalysis, redox processes, electron transfer, ecological chemistry.

Rezumat. Lucrarea elucidează procesele redox din mediu acvatic prin prisma cercetărilor fundamentale și a mecanismelor reacțiilor chimice cu participarea agenților oxidanți naturali în prezența metalelor de tranziție. Este o sinteză care oferă o nouă viziune asupra reacțiilor chimice cu transfer de unul sau de doi electroni, aceasta venind să explice modul în care se formează radicalii liberi și complexele de transfer parțial de sarcină. Viziunea dată cuprinde explicația fenomenului de generare agresivă a radicalilor liberi care „ucid” biota mai degrabă decât o fac poluanții și de ce particulele intermediare care rezultă din procesele chimice și biochimice acționează mult mai moale.

Cuvinte-cheie: cinetica și cataliza, procese redox, transfer de electroni, chimia ecologică.

INTRODUCERE

Procesele redox joacă un rol important în natură, fiind strâns legate de procesele peroxidazice, de fotosinteză, respirație, transformare a poluanților, formare a calității apei și a produselor alimentare etc. [1]. Totuși, înțelegerea proceselor redox este controversată și insuficientă din cauza unei abordări științifice fragmentare, fapt valabil mai ales în privința apelor naturale, care reprezintă un sistem cinetic deschis neechilibrat cu o varietate de procese redox ce implică oxidanți naturali, oxigen și peroxid de hidrogen, complecși de metale tranziționale și un set de intermediari.

Autorii propun tehnici îmbunătățite de măsurare a proceselor redox. Teoria redox deschide noi căi de cercetare pentru chimia ecologică, oferă soluții eficiente și inovații pentru pronosticarea și evaluare calității apei, determinarea valorii biologice a habitatului, elaborarea surselor alternative de energie bazate pe fotosinteză, producerea unor alimente de calitate, tratarea cancerului și a. Rezultatele științifice obținute oferă argumente suficiente pentru abordarea complexă și inedită a proceselor redox, care combină tradiția științifică și modernitatea.

MOTIVE PRAGMATICE ȘI ONTOLOGICE DE DEZVOLTARE A CERCETĂRIILOR ÎN DOMENIUL TRANSFERULUI DE ELECTRONI

Rezultatele cercetărilor teoretice și experimentale ale proceselor redox au demonstrat rolul cheie al acestora în mediul acvatic natural [2]. Totodată, în ultimii treizeci de ani nu s-au efectuat cercetări privind cinetica și mecanismele reacțiilor redox în faza lichidă. Perioada dată se caracterizează printr-o scădere drastică a interesului față de aspectele fundamentale ale fizicii chimice în general și reacțiile cu transfer de electroni în special.

În opinia noastră, schimbarea atitudinii față de cercetarea proceselor redox se datorează coincidenței motivelor pragmatice și ontologice. Aspectul pragmatic este asociat cu nevoile societății în aplicațiile științei chimice pentru rezolvarea problemelor ecologice, biologice și mai ales medicale. Nu este întâmplător, de exemplu, faptul că un furnizor de echipamente de laborator precum Perkin-Elmer, atât de cunoscut pe timpuri, și-a reorientat producția de instrumente spectroscopice spre domeniile de diagnosticare. În cele din

urmă, în 1999, o companie a achiziționat afacerea de instrumente analitice a Perkin-Elmer, preschimbându-i numele în PerkinElmer, Inc. Noua companie s-a axat pe consolidarea în continuare a poziției sale de lider în științele sănătății, oferind suport clinicienilor în obținerea unor date mai detaliate și mai precise despre starea de sănătate a pacienților [3].

Pentru elucidarea mecanismelor proceselor redox, Rudolph Marcus a propus o abordare revoluționară – teoria reacțiilor de transfer cu electroni în sfera exterioară, în care cele două specii chimice își schimbă sarcina fără a suferi modificări structurale majore [4]. În discursul său cu prilejul conferirii Premiului Nobel (1992), prof. Marcus a subliniat că de la sfârșitul anilor 1940 domeniul proceselor de transfer cu electroni s-a modificat enorm, atât în chimie, cât și în biologie. Teoria lui Marcus a fost extinsă ulterior asupra reacțiilor cu transfer de electroni din sfera interioară, în care se ia în considerare modificarea distanțelor și a geometriei în învelișurile de solvatare sau de coordonare ale celor două specii chimice [5]. Dezvoltarea experimentală și teoretică a domeniului dat, precum și relația acestuia cu cercetarea altor tipuri de reacții chimice reprezintă o istorie aparte, una impresionantă.

Au fost elaborate și alte abordări, ca, de exemplu, principiul Franck-Condon [6; 7], pentru a explica rezultatele experimentale, și anume, de ce unele reacții ce implică transferul de electroni între perechi de cationi mici în soluție apoasă sunt relativ lente, în timp ce transferurile de electroni cu implicarea ionilor mai mari sunt relativ rapide. Acest principiu a fost utilizat pe scară largă în domeniul spectroscopiei pentru interpretarea spectrelor de excitare ale stărilor cuantice electronice-vibraționale moleculare. Aplicarea principiului în cauză la vitezele de reacție chimică s-a dovedit a fi pe atunci o noutate. Ideea principală a unei astfel de abordări a fost că sistemele cu reacții redox ar putea fi tratate ca fiind formate din două subsisteme: rapid, inclusiv mișcarea electronilor, și lent, care cuprinde mișcarea nucleelor și rearanjarea dipolilor din jur ai mediului polar. Evident, etapa de limitare a vitezei procesului general depinde de mișcarea lentă a subsistemului greu.

Energia potențială a întregului sistem – reactanții plus solventul –, este o funcție a sutelor de coordonate relevante ale sistemului. Aceste coordonate includ, printre altele, poziția și orientarea moleculelor individuale de solvent (și, prin urmare, a momentelor lor dipolare, de exemplu) și coordonatele vibraționale ale reactanților, în special cele din orice înveliș de coordonare interioară a ionilor de reacție. Omitând detaliile, menționăm rezultatul final: s-a obținut o formulă compactă și eficientă care a permis calcularea energiei de activare a transferului de electroni din sfera exteri-

oară, în funcție de mărimile reactivilor și de potențialele redox. În plus, seria de corelare a relațiilor liniare de energii libere a fost obținută pentru sute de procese redox elementare.

Aceste lucrări au fost publicate la mijlocul anilor 1950 și au fost urmate de un răspuns entuziast în domeniul investigației experimentale. Astfel, tehnicile experimentale, în special pentru detectarea fluxului rapid al reacțiilor – stop-flow [8] – au oferit posibilitatea înregistrării directe și a urmăririi reacțiilor cu viteze mari, ceea ce a extins suficient aria de interes științific către explicarea mecanismelor proceselor redox. De remarcat faptul că aprofundarea teoretică, în urma lucrărilor lui Marcus, a calculului constantelor de viteză ale reacțiilor redox din sfera exterioară [9; 10], s-a soldat cu un număr mare de detalii cuantico-chimice care erau excesiv de complexe din punctul de vedere al unui experimentator convențional. Ținând cont de gradul de adiabaticitate și integritate de suprapunere a orbitalilor cu electroni ai donorului și acceptorului, aceste modificări au provocat o variație a pre-exponentului care nu prea diferă de împrăștierea obișnuită în seria relațiilor liniare de energie liberă. Aceste studii, fără îndoială interesante în sine, au rămas la nivel de teorie, fără a genera un flux adecvat de lucrări experimentale care să le confirme.

ENERGIA DE REORGANIZARE A MEDIULUI DE REACȚIE

În același timp, s-a constatat o dezvoltare rapidă a metodei RES (Rezonanța Electronică de Spin) și detectarea pe scară largă a radicalilor liberi. Ca urmare, s-a demonstrat predominarea reacțiilor cu transferul unui electron în reacțiile redox. Într-adevăr, energia λ de reorganizare a mediului este proporțională cu pătratul numărului de electroni transferați:

$$\lambda = (\Delta e)^2 \cdot \left\{ \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{1}{R} \right\} \cdot \left\{ \frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_{st}} \right\}$$

Energia liberă de activare (ΔG^*) și constanta reacției (k) sunt prezentate prin ecuațiile:

$$\Delta G^* = \frac{\lambda}{4} \cdot \left\{ 1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right\}^2 ; k = A \cdot \exp \left\{ - \frac{\Delta G^*}{k_B T} \right\}$$

În mod normal, pentru transferul unui electron în mediul apos $\lambda \approx 170$ kJ/M recalcularea directă în cazul tranziției cu doi electroni dă valoarea de aproximativ 670 kJ/M, cu mult mai mare decât energia legăturii chimice. Niciun cuplu redox nu depășește însă diferența de potențial de 2-3 volți (100-150 kJ/M), insuficientă pentru a confrunța interdicția Franck-Condon. De aceea, aceste formule sunt ca un semafor roșu pe

traseele cu transfer sincron multielectron. Pentru referință: oxidanții cu un potențial peste 2 volți descompun apa.

Henry Taube a lansat o altă idee progresistă în domeniul dat. Lucrarea sa inițială, publicată în „Chemical Reviews”, avea o vechime de 30 de ani în momentul când i s-a acordat Premiul Nobel (1983), dar descrierea sa a corelației dintre rata de înlocuire a liganzilor și configurația electronică pentru compușii complecși ai metalelor de tranziție a câștigat competiția cu timpul [11]. Cercetările inițiale ale lui Taube de la Universitatea Cornwall, Marea Britanie s-au centrat pe agenții de oxidare care conțin oxigen și halogeni în reacțiile redox care reprezintă aceste specii. În 1952, el a publicat în „Chemical Reviews” o lucrare cheie referitoare la legătura dintre viteza reacțiilor chimice și structura electronică a compușilor chimici [12]. Această cercetare a fost prima în care s-a recunoscut corelația dintre rata de substituție a ligandului și configurația *d*-electronului din atomul metalului. Taube a fost primul care a introdus în practica cinetică termenii „labil” și „inert” în loc de „instabil” și „stabil” și a explicat diferența principală dintre aceste concepte.

Presupunerea sa esențială a fost că liganzii formează o „punte chimică” pentru transportul electronilor în interiorul cuplului redox, între donorul și acceptorul de electroni, mai degrabă decât o simplă legătură de coordonare, așa cum se credea anterior. Într-un asemenea caz, reacția din sfera interioară este protejată de energia de reorganizare Franck-Condon și transformările multielectronice pot avea loc simultan. Oricum, rata generală a reacției nu poate fi mai mare decât labilitatea sferei de coordonare.

În pofida caracterului revoluționar al acestui concept, Taube a observat atitudinea destul de reticentă a unor studenți în a persevera în segmentul cercetării reacțiilor de transfer cu electroni, ei preferând să lucreze la proiecte mai „spectaculoase”, concentrate pe o cinetică mai complicată. Taube însuși credea că a comis din start o eroare descriind corelația între configurația electronică și constanta de viteză a substituției ligandului în termeni de legătură „donor-acceptor”, deoarece teoria câmpului cristalin nu a fost bine stabilită în acel moment.

REAȚIILE REDOX ÎN MEDIUL ACVATIC

Grupul de cercetători de la Institutul de Chimie, în care au participat activ prof. Iu. Scurlatov și prof. S. Travin din Rusia [13; 14], pornind de la ideile transferului de sarcină în sfera interioară, a efectuat cercetări în domeniul elucidării mecanismelor non-radicalice de activare a dioxigenului și a peroxidului

de hidrogen prin formarea complecșilor labili ai metalelor de tranziție. Una dintre lucrări se referă la un sistem cunoscut [EDTA-Fe (II)], EDTA fiind acidul etilendiaminotetraacetic [15]. Reacția s-a desfășurat cu aplicarea tehnicii „stop-flow”, pe atunci, în lipsa înregistrării digitale care ar putea oferi informații despre întreaga curbă cinetică, drept parametru măsurabil fiind folosit doar timpul de semitransformare.

Studiul cineticii chimice s-a încheiat la scurt timp după ce Taube a primit, în 1983, Premiul Nobel „pentru cercetările mecanismelor reacțiilor cu transfer de electroni, în special în complecși coordinativi ai metalelor”. Revizuirea retrospectivă atestă diminuarea treptată a interesului față de studiul mecanismului reacțiilor cu transfer de electroni.

În contextul poluării mediului devenită o problemă globală, constatăm că diversitatea și volumul poluanților provoacă efecte imprevizibile asupra stării biosferei și calității vieții, cele mai afectate de poluanți fiind resursele de apă [16; 17; 18]. Datele experimentale acumulate până în prezent au demonstrat că apele reprezintă un sistem cinetic deschis neechilibrat cu o varietate de procese redox ce implică poluanți, agenți oxidanți, ioni metalici și complecșii acestora [19-21].

În ultimii ani a devenit clar că din punct de vedere teoretic este imposibil să se elaboreze necesarul de concluzii/recomandări privind curățarea apelor naturale de sute de milioane de tone de poluanți antropici. Singura speranță este activarea mecanismelor intrinseci de auto-purificare, folosind sursa inepuizabilă a principalului oxidant natural – oxigenul molecular (O_2). Un șir de substanțe de natură oxidativă și reducătoare din sistemele acvatice, ce se produc și se transformă continuu, demonstrează că procesele redox sunt în echilibru dinamic sub aspectul compoziției biotice și abiotice.

Pentru estimarea adecvată a stării ecologice a apelor naturale s-au utilizat diverse metode de cercetare, inclusiv studiul proceselor fizice, chimice și biologice care au loc în ecosistemele acvatice, tratate ca sisteme „deschise”, dinamice. S-a demonstrat [22] că procesele chimice din mediul acvatic, legate de oxidarea unor substanțe sau de reducerea altora, se desfășoară catalitic, sub influența iradierii solare sau pe ambele căi.

COMPUȘI CU TRANSFER PARȚIAL DE SARCINĂ

Cei mai importanți oxidanți naturali constituie O_2 , H_2O_2 și radicalii lor liberi (superoxid și hidroxil). Aceste specii sunt investigate timp de mai mulți ani, dar deocamdată rămân neclare mecanismele detaliate ale generării lor primare și comportamentului ulterior

în prezența ionilor metalici labili, fapt ce ar putea constitui temelia unei modelări cantitative. Urmează să fie cercetate în profunzime legăturile între schimbarea nefavorabilă a energiei libere într-un transfer de electroni (cu formarea unor specii foarte reactive cu număr impar de electroni), energia de activare nefavorabilă, conform principiului lui Franck-Condon și energia de reorganizare, conform teoriei lui Marcus privind transferul de doi electroni (cu formarea moleculelor stabile cu electroni egali). În raport cu miile de constante ale vitezei de reacție din sfera exterioară care sunt măsurate și argumentate, tranzacțiile din sfera interioară nu beneficiază de cunoștințe suficiente.

Situația se complică prin faptul că în apa naturală, spre deosebire de experimentele de laborator, puritatea reactivilor nu numai că nu se observă, ci dimpotrivă, este perturbată de amestecul metalelor de tranziție. În plus, trebuie luată în seamă influența diferitor procese care se intersectează în timp.

Conceptul nostru pornește de la premisa că procesele redox cu participarea O_2 și H_2O_2 în prezența ionilor metalici cu valență variabilă la etapele inițiale întotdeauna se desfășoară cu formarea de compuși complecși, cum ar fi CTPS (compuși cu transfer parțial de sarcină) [13; 17; 21]. Și doar pe parcurs ele pot impulsiona apariția diferitelor tipuri de radicali liberi și/sau a diferitelor forme intermediare de substanțe chimice. Ne-am pus scopul să elaborăm o abordare nouă unificată privind procesele redox în mediul acvatic, prin efectuarea cercetării fundamentale a mecanismelor reacțiilor chimice cu participarea agenților oxidativi naturali în prezența metalelor de tranziție. Astfel, au fost efectuate studii detaliate "multi-task" ale mecanismelor reacțiilor chimice care implicau oxidanți naturali, inclusiv studii cinetice ale sistemelor, modelarea matematică și rezolvarea problemelor inverse, precum și determinarea experimentală a particulelor intermediare prezente în concentrații detectabile.

Cercetările au fost axate pe studierea mecanismelor proceselor chimice neradicalice de oxidare-reducere ale activării oxigenului și peroxidului de hidrogen de către ionii metalici în stare redusă, precum și a proceselor redox cu formarea radicalilor liberi, compușilor cu transfer parțial de sarcină în raport cu anumite tipuri de poluanți.

Pentru a explica specificul reactivității selective a speciilor oxidante intermediare a fost propusă următoarea ipoteză. În prima etapă a activării O_2 sau H_2O_2 , se formează complecșii de transfer parțial de sarcină CTPS în locul produșilor finali de transfer complet al unui electron (radicali superoxid și hidroxil). CTPS intermediar, format prin interacțiunea ionului metalic cu partenerii redox, reprezintă un compus coordinativ.

APELE NATURALE – UN SISTEM DESCHIS NEECHILIBRAT

În publicațiile anterioare [23-25] am arătat că apele naturale sunt cele mai vulnerabile la modificările minore ale concentrațiilor compușilor redox și reprezintă un sistem deschis neechilibrat care include numeroase procese cu participarea compușilor de coordonare, substraturilor organice și a unei varietăți de intermediari. S-a demonstrat, de asemenea, că astfel de sisteme există în multiple stări staționare, regimuri instabile și dinamici aleatorii imprevizibile [26; 17]. A fost utilizată o abordare interdisciplinară în studierea mecanismelor proceselor redox și reactivitatea intermediarilor formați, fiind lărgite și îmbunătățite teoriile existente referitoare la actul elementar al transferului de electroni [27]. În acest scop s-a folosit o combinație de tehnici care a cuprins metode experimentale cinetice și de modelare matematică [28] a reacțiilor redox în prezența complecșilor metalici [17].

S-a ajuns la o nouă etapă prin studiile noastre avansate în domeniul chimiei ecologice a mediului acvatic, în care s-a dezvăluit rolul substanțelor cu proprietăți oxidante și reducătoare [3; 6], precum și al unui sir de elemente chimice [21; 24] determinate prin metoda de activare a neutronilor. Acest ciclu semnificativ de lucrări s-a întemeiat pe abordări total noi cu atragerea altor discipline. Pe baza acestor lucrări s-a completat teoria proceselor redox cu viziuni și idei argumentate [1; 17; 21].

Pentru a investiga mai profund și a înțelege rolul proceselor redox în mediul acvatic ambiant ne-am combinat eforturile cu experiența partenerilor din Academii de Științe din Rusia, România, Kazahstan, Ucraina, Austria ș.a. Rezultatele cercetării proceselor redox cu participarea compușilor de coordonare, a ionilor de metale, radicalilor liberi [14; 18; 19] sunt deosebit de importante pentru știința fundamentală, deoarece datele teoretice au elucidat mecanismele reacțiilor de transfer cu electroni în modele și în mediul acvatic real [3], servind drept indicatori noi în vederea pronosticării calității și stării apelor naturale [29].

În articolele științifice publicate de echipa noastră în anii 2019–2020, pentru prima dată a fost arătat că formarea calității apelor naturale drept habitat pentru organismele acvatice presupune prezența unor fluxuri continue de substanțe oxidante și reducătoare [17-19]. Echilibrul dintre aceste fluxuri caracterizează starea redox a apei. Starea oxidată a apelor naturale este determinată de prezența peroxidului de hidrogen [21], în timp ce starea reducătoare – de prezența substanțelor care pot fi ușor oxidate cu H_2O_2 , precum substanțele enodiolice și tiolice care intră în compoziția apei în urma transformării hidrobionților [25]. Echivalenții

oxidanți joacă rolul principal în formarea stării ecologice adecvate valorii biologice a habitatului. Fluxul de echivalenți reducători, cum ar fi enedioli și tioli, implicați în multe procese din natură, a constituit un obiect de studiu deosebit de important [17; 25].

CONCLUZII: APLICAREA PROCESELOR REDOX ÎN SISTEMLERILE TEHNOLOGICE, VITALE ȘI DE MEDIU

Rezultatele cercetării proceselor redox din sistemele acvatice cu participarea oxidanților și a reducătorilor naturali s-au utilizat la elaborarea mecanismelor de oxidare și reducere în industria alimentară [30; 31] și la tratarea apelor reziduale [32; 33]. Au fost studiate procesele de formare a stării mediului acvatic ambiant adecvat valorii biologice de abitare în baza analizei elementelor chimice în sol, atmosferă, ape naturale, fructe s.a. [34; 35; 36; 37]. Modelele matematice ale reacțiilor redox au fost integrate în sistemul de ecuații diferențiale comune ale cineticii chimice pe o rețea bidimensională sau tridimensională, care a sporit substanțial capacitatea de calcul [38].

Rezultatele cercetării au justificat un set de indicatori noi [22] în vederea evaluării și pronosticării calității apei naturale pe baza stării sale redox, a capacității de autoepurare și de inhibare a generării radicalilor liberi pentru ajustarea și monitorizarea mediului acvatic natural, care au fost propuși în Republica Moldova în scopul evaluării calității apelor de suprafață. În acest ciclu de lucrări mai sunt abordate problemele managementului în știință [39-40] și ale prognozei infecțiilor COVID-19 în baza unei noi viziuni asupra cineticii proceselor chimice, este elucidată dezvoltarea strategiei prelucrării statistice a infecțiilor virale. O atenție specială a fost acordată impactului schimbărilor climatice asupra apelor naturale [41], cercetării substanțelor cu proprietăți biologice active care pot fi potențiali oxidanți sau antioxidanți [42].

Rezultatele științifice obținute [40-42] au demonstrat potențialul autorilor de a efectua studii inovatoare, valorificând o experiență științifică amplă și capacitatea de a desfășura cu succes proiectele de cercetare naționale și internaționale în domeniul studiului reacțiilor de oxidare și reducere în sistemele acvatice.

BIBLIOGRAFIE

1. Duca Gh., Vaseashta A. Handbook of Research „Emerging Developments and Environmental Impacts of Ecological Chemistry”. IGI Global, SUA., 2020. 649 p., doi: 10.4018/978-1-7998-1241-8
2. Duca Gh., Scurlatov Iu., Miziti A. Introduction in Ecological Chemistry. Moscow: Vysshaya shkola, 1994, 400 p.

3. Kuhn T.S. The Structure of Scientific Revolutions. The University of Chicago Press, Chicago 60637. 1962, 264 p.

4. Marcus R.A. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment (Nobel Lecture). In: Angewandte Chemie – International Edition. 32(8), 1993, pp. 1111-1121, <https://doi.org/10.1002/anie.199311113>

5. Levich V.G., Dogonadze R.R. Adiabatic theory of electronic processes in solutions. In: Dokl. Academy of Sciences USSR Journal. 133(1), 1960, pp. 158-161. [on-line] <http://mi.mathnet.ru/dan23799> (vizitat la 12.11.2021).

6. Franck J. Elementary processes of photochemical reactions. Transactions of the Faraday Society. 21, 1926, pp. 536-542, doi: 10.1039/tf9262100536

7. Condon E. A theory of intensity distribution in band systems. In: Physical Review. 28 (6), 1926, pp. 1182-1201, doi:10.1103/PhysRev.28.1182

8. Arnold W. Pratt, Bernard E. Burr, Murray Eden and Egon Lorenz. An Application of Mass Spectrometer Analysis to the Study of Respiratory Metabolism. In: The review of scientific instruments: Physical Instruments for the Biologist, 22, (8), 1951, p. 694, doi: 10.1063/1.1746038

9. Sørli M., Seefeldt L.C., Parker V.D. Use of stopped-flow spectrophotometry to establish midpoint potentials for redox proteins. In: Anal Biochem. 287(1), 2000, pp. 118-125. PMID: 11078591, <https://doi.org/10.1006/abio.2000.4826>

10. Hammett L.P. Physical organic chemistry. Reaction rates, equilibrium and mechanisms. Ed.: McGraw-Hill Book Company (McGraw-Hill series in advanced chemistry), Second Edition. 1970, 425 p.

11. Taube H. Rates and Mechanisms of Substitution in Inorganic Complexes in Solution. In: Chemical Reviews, 50, 1952, pp. 69-126, doi: 10.1021/cr60155a003

12. Zusman L.D. Outer-sphere electron transfer in polar solvents. In: Chemical Physics. 49, 1980, pp. 295-304, doi: 10.1016/0301-0104(80)85267-0

13. Purmal A.P., Skurlatov Y. I., Travin S.O. Formation of an intermediate oxygen complex in autoxidation of Fe(II)-ethylenediamine tetraacetate. In: Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.), 29, 1980, pp. 315-320.

14. Sychev A., Travin S., Duca Gh., Skurlatov Yu. Catalytic reactions and the protection of the environment. Chisinau: Stiinta Publishing, 1983. 272 p.

15. Seibig S. and van Eldik R. Kinetics of [FeII(EDTA)] Oxidation by Molecular Oxygen Revisited. New Evidence for a Multistep Mechanism. Inorg. Chem. 36, 1997, pp. 4115-4120.

16. Bahadir A.M., Duca Gh. The Role of Ecological Chemistry in Pollution Research and Sustainable Development. Dordrecht: Springer (NATO Science for Peace and Security Ser. C: Environmental Security). 2009, 308 p.

17. Duca Gh. Homogeneous Catalysis with Metal Complexes: Fundamentals and Applications. Ed.: Berlin; Heidelberg: Springer. Springer Series in Chemical Physics, Vol. 102, 2012, 478 p.

18. Duca Gh., Travin S., Sychev A. Redox Catalysis and Ecological Chemistry. Chisinau: C.E.P. USM. 2002, 316 p.

19. Duca Gh., Skurlatov Yu. Ecological Chemistry. Chisinau: CEP USM, 2002, 289 p.

20. Duca Gh., Bogdevici O., Cadocinicov O., Porubin D. Estimarea spectrului de poluare a resurselor de apă ale fluviului Nistru cu compuși organici toxici. În: Armonizarea cadrului normativ al Republicii Moldova la dreptul European în domeniul valorificării durabile și managementului resurselor de apă. Chișinău. 2010, pp. 86-93.
21. Duca Gh., Travin S. Reactions' Mechanisms and Applications of Hydrogen Peroxide. In: American Journal of Physical Chemistry, no. 9(2), 2020, pp. 36-44.
22. Duca Gh., Mereuta A., Velisco N., Tanaselia C., Mitina T. Determinationj of Quality Indicators of Prut River Water. In: Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry, no. 14(1), 2019, pp. 61-67.
23. Duca Gh. Management of Water Quality in Moldova. In: Dordrecht: Springer, 2014, 241 p.
24. Travin S., Duca Gh., Gladchi V. Self-Purification of Aquatic Media from Hexachlorocyclohexane in a Radical Process. In: Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry, no. 14(1), 2019, pp. 47-53.
25. Duca Gh., Blonschi V., Gladchi V., Travin S. Dynamic of Different Sulfur Forms in Natural Waters and their Influence on Redox State. In: American Journal of Physical Chemistry. no. 9(3), 2020, pp. 52-61, doi: 10.11648/j.ajpc.20200903.12
26. Gladchi V., Duca Gh., Goreaceva N., Bunduchi E., Lis A. Chemical Composition from the Dniester River Tributaries. In: Chemistry Journal of Moldova: General, Industrial and Ecological Chemistry, no. 8(1), 2013, pp. 23-32, dx.doi.org/10.19261/cjm.2013.08(1).03
27. Gladchi V., Goreaceva N., Duca Gh., Bunduchi E., Romanciuc L., Mardari I., Borodaev R. The study of redox conditions in the Dniester River. In: Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry, no. 3(1), 2008, pp. 70-76, dx.doi.org/10.19261/cjm.2008.03(1).14
28. Duca Gh., Bunduchi E., Gladchi V., Romanciuc L., Goreaceva N. Estimation of the natural water self-purification capacity from the kinetic sandpoint. In: Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry, no. 3(1), 2008, pp. 10-21, dx.doi.org/10.19261/cjm.2008.03(1).14
29. Travin S., Duca Gh., Gladchi V. Self-Purification of Aquatic Media from Hexachlorocyclohexane in a Radical Process. In: Chemistry Journal of Moldova, no. 14(1), 2019, pp. 47-53, doi: 10.19261/cjm.2018.541
30. Covaci E., Duca Gh., Sturza R. Equilibrium and Kinetic Parameters for the Sedimentation of Tartaric Salts in Young Wines. In: Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry, no. 10(1), 2015, p. 33-41, dx.doi.org/10.19261/cjm.2015.10(1).04
31. Sturza R., Scutaru Yu., Duca Gh. Quality Management of Wines and Redox processes. In: Proceedings of XIVth International Conference on Management of Science and Engineering Management. ICMSEM, Springer, Switzerland, 1191, 2020, pp. 583-591, doi: 10.1007/978-3-030-49889-4_45
32. Duca Gh., Covaliov V., Covaliova O. Intensive Biochemical Processes of Wastewater Treatment with High Caloricity Biogas Production. In: Handbook of Research "Emerging Developments and Environmental Impacts of Ecological Chemistry". IGI Global, SUA, 2020, pp. 291-306.
33. Duca Gh., Covaliov V., Covaliova O. Production, Structure and Photocatalytic Properties of Nanotubular TiO₂. In: Environmental Engineering and Management Journal, no. 19(1), 2020, pp. 1-10.
34. Duca Gh., Zinicovscaia I., Grozdov D. Biosorption of Metal Ions by Spirulina Platentis Microalga. In: Russian Journal of General Chemistry, no. 90(13), 2020, pp. 1-6, doi:10.1134/S1070363220130034
35. Sturza R., Druta R., Covaci E., Duca Gh., Subotin I. Mechanisms of Sunflower Oil Transformation into Forced Thermal Oxidation Process. Journal of Engineering Science. XXVII (3), 2020, pp. 239-251, doi: 10.5281/zenodo.3949716
36. Zinicovscaia I., Sturza R., Dului O.G., Grozdov D., Gundorina S., Ghendov-Mosanu A., Duca Gh. Determination of major and minor elements in Moldovan fruits by neutron activation analysis and assessment of their provenance. In: International Journal of Environmental Research and Public Health. 17, 2020, p. 7112, doi: 10.3390/ijerph17197112 (IF-3,390, WoS).
37. Zinicovscaia I., Sturza R., Dului O., Grozdov D., Gundorina S., Ghendov-Mosanu A., Duca Gh. Major and trace elements in Moldavian orchard soil and fruits: Assessment of anthropogenic contamination. In: International Journal of Environmental Research and Public Health. 17, 2020, pp. 1-19, doi: 10.3390/ijerph17197112, (IF-3,390, WoS).
38. Travin S.O. Modern methods of mathematical modelling of chemical and biological processes in the environment. In: Chemical Safety, no. 2(1), 2018, pp. 22-49, doi: 10.25514/CHS.2018.1.12881
39. Duca Gh., Travin, S. What is Effective Science Management. Part I. In: Proceedings of XIVth International Conference on Management of Science and Engineering Management. ICMSEM, Springer, Switzerland. 2020. vol. 1191. pp. 500-511, doi: 10.1007/978-3-030-49889-4
40. Duca Gh., Travin S. What is Effective Science Management. Part 2. In: Proceedings of XIVth International Conference on Management of Science and Engineering Management. ICMSEM, Springer, Switzerland. 1191, 2020, pp. 512-523, doi: 10.1007/978-3-030-49889-4
41. Duca Gh., Nedealcov M., Travin S., Gladchi V. Regional Climate Change and Natural Waters. Present Environmental and Sustainable Development. 13(1), 2019, pp. 45-55.
42. Duca Gh., Macaev F. Compounds and Materials for Drug Development and Biomedical Applications. Ed.: București. Brăilă: Ed. Academiei Române. ISTROS, 2018. 310 p.

NOTĂ. Cercetarea a fost realizată în cadrul Proiectului de stat 20.80009.500727 *Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu.*

Autorul exprimă sincere mulțumiri dr. hab. Maria Gonta, dr. Serghei Travin, dr. Lidia Romanciuc, dr. hab. Olga Covaliova, dr. Viorica Gladchi, dr. hab. Rodica Sturza, dr. Elena Bunduchi.