

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ імені В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 5

Том 91 / Vol. 91

2025

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

М. С. Слободяник, В. А. Копілевич, Л. В. Войтенко, Д. А. Савченко, І. Д. Жиляк,
Т. К. Панчук, Н. М. Прокопчук, Л. М. Абарбарчук

ТЕРМІЧНА ДЕГІДРАТАЦІЯ ФОСФАТІВ ЯК СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ
НОВИХ МАТЕРІАЛІВ 3

С. М. Смірнов, Н. В. Єлагіна, Є. С. Осокін

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ ВНУТРІШНЬО-МОЛЕКУЛЯРНОГО
ВОДНЕВОГО ЗВ'ЯЗКУ МАЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ НА СТРУКТУРУ
МАЛЕЇНАТНИХ π -АЦИДОАКВАКОМПЛЕКСІВ Cu(I) 21

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Дзяньлінь Хань, Аліція Взорек, Карел Д. Кліка, Таїзо Оно, Вадим А. Солошонов

БІОДОСТУПНИЙ ПЛАСТИК: ВІД КОГНІТИВНОГО ЗАНЕПАДУ У СТАРШИХ
ЛЮДЕЙ ДО ГОРМОНАЛЬНИХ ЗБОЇВ У МОЛОДШИХ. 33

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

M. S. Slobodianyuk, V. A. Kopilevich, L. V. Voitenko, D. A. Savchenko, I. D. Zhyliak, T. K. Panchuk, N. M. Prokopchuk, L. M. Abarbarchuk THERMAL DEHYDRATATION OF PHOSPHATE AS A METHOD OF OBTAINING NEW MATERIALS.	3
---	---

S. Smirnov, N. Yelahina, Y. Osokin QUANTUM CHEMICAL MODELING OF THE EFFECT OF INTRAMOLECULAR HYDROGEN BONDING OF MALEIC ACID ON THE STRUCTURE OF MALEIC π -AQUACOMPLEXES COPPER(I).....	21
---	----

ORGANIC CHEMISTRY

Jianlin Han, Alicja Wzorek, Karel D. Klika, Taizo Ono, Vadim A. Soloshonok BIOAVAILABLE PLASTIC: FROM COGNITIVE DECLINE IN THE OLD TO HORMONAL DISRUPTION IN THE YOUNG.	33
---	----

ТЕРМІЧНА ДЕГІДРАТАЦІЯ ФОСФАТІВ ЯК СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НОВИХ МАТЕРІАЛІВ

М. С. Слободяник¹, В. А. Копілевич^{2*}, Л. В. Войтенко², Д. А. Савченко²,
І. Д. Жилик³, Т. К. Панчук², Н. М. Прокопчук², Л. М. Абарбарчук²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна;

² Національний університет біоресурсів і природокористування України,
вул. Героїв Оборони, 15, Київ 03042, Україна;

³ Уманський національний університет садівництва,
вул. Інститутська, 1, м. Умань, Черкаська обл. 20301, Україна

*e-mail: natgum@nubip.edu.ua

Узагальнено результати досліджень процесів термічного зневоднення протонованих та гідратованих фосфатів двовалентних металів, а також їхніх аміачних і амонійних похідних, які описано оборотними та необоротними реакціями. Показано вплив тиску та температурного режиму нагрівання на умови одержання проміжних та кінцевих продуктів термолізу фосфатів Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} . Встановлено стадійність процесів дегідратації та деамонізації залежно від природи металу та складу початкових сполук. Описано механізми утворення проміжних фаз та їхню стійкість за різних температурних умов. Визначено кінетичні параметри основних стадій термічного розкладання досліджених фосфатів. Отримані результати можна використати для оптимізації технологічних процесів отримання різних фосфатів вказаних металів.

Ключові слова: фосфати двовалентних металів, термічний аналіз, термоліз, дегідратація.

ВСТУП. Процеси дегідратації фосфатів – це важливий ланцюг окремих стадій технології виробництва хімічних реактивів, мінеральних добрив, люмінофорів, пігментів, каталізаторів, спеціальних цементів і скла, сегнетоелектриків та інших матеріалів сучасної техніки [1–7]. Тому дані про закономірності процесів зневоднення гідратованих фосфатів потрібні для визначення тер-

мічної стійкості певних сполук та набуття окремими формами фосфатів таких специфічних особливостей, як індивідуальність складу та структури, забарвлення, дисперсність, каталітична активність, протонна провідність тощо.

Метою цієї роботи було узагальнення результатів досліджень термолізу гідратованих гетерометальних монофосфатів

двовалентних металів та їхніх аміачних і амонійних похідних для виявлення можливості одержання складних фосфатів регульованого катіонного та аніонного складу.

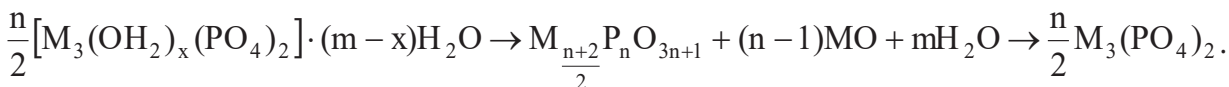
ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Об'єктами наших досліджень були гідратовані фосфати Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} різних типів сполук, серед яких середні, протоновані і основні солі, а також їхні амонійні і аміачні похідні у формі гетерометальних акваамінокомплексів. Способи одержання цих сполук розроблено і описано нами в науковій літературі [8–19]. Термічні перетворення синтезованих фосфатів вивчали методом термічного аналізу з використанням дериватографу Q–1500D у динамічному і квазіізотермічному режимах нагрівання [8–11]. У динамічному режимі нагрівання температура підвищувалась лінійно зі сталою швидкістю (2,5–3,0 °C/хв) за парціального тиску ~0,2 ат. Зразок нагрівався у негерметичному платиновому тиглі, що дозволяло визначати температурні інтервали фазових переходів, термічного розкладання, дегідратації тощо. Динамічний режим застосовували для рутинних термічних досліджень, зокрема для побудови термогравіметричних (ТГ), диференціально-термічних (ДТА) та диференціально-температурно-гравіметричних (ДТГ) кривих. У квазіізотермічному режимі температура змінювалася ступінчасто: зразок нагрівався за парціального тиску ~0,8 ат зі швидкістю 2,5–3,0 °C/хв у герметичному тиглі до моменту появи екзотермічного або ендотермічного ефекту, після чого його

витримували за досягнутої температури протягом певного часу (ізотермічний період). Далі нагрівання поновлювали до наступного термічного ефекту. Такий режим дозволяв детальніше дослідити повільні або багатостадійні процеси, які можуть бути недостатньо вираженими за умов динамічного нагрівання. Квазіізотермічний режим використовували для поглибленого вивчення кінетики термічних процесів і уточнення температурних меж відповідних реакцій.

Методика визначення хімічної суті термолізу фосфатів включала одержання зразків проміжних продуктів зневоднення в характерних точках кривих термічного аналізу та їхнього дослідження методами хімічного аналізу і кількісної паперової хроматографії [8], ІЧ- спектроскопії за допомогою спектрофотометра Specord 75-IR [19–21], рентгенофазового аналізу дифрактометром «ДРОН-УМ1» [22, 23].

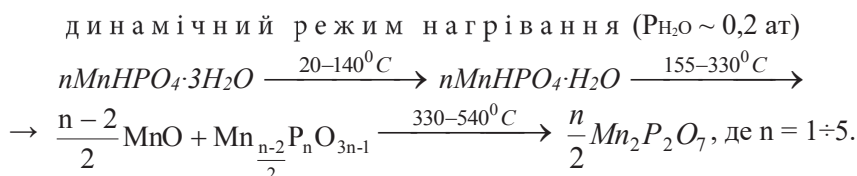
Термоліз гідратованих монофосфатів $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, Zn і Cd . У результаті виконаних досліджень виявлено основні температурні інтервали термолізу $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2,2H_2O$, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $Cd_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ і встановлено склад проміжних та кінцевих продуктів зневоднення кристалогідратів, а також за даними ІЧ-спектроскопії розраховано енергії збуджуючих водневих зв'язків H_2O за температур (близько 100–150 °C) початку її видалення з координаційної сфери.

Базовою реакцією для термічних перетворень гідратованих середніх фосфатів $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ буде [5]:

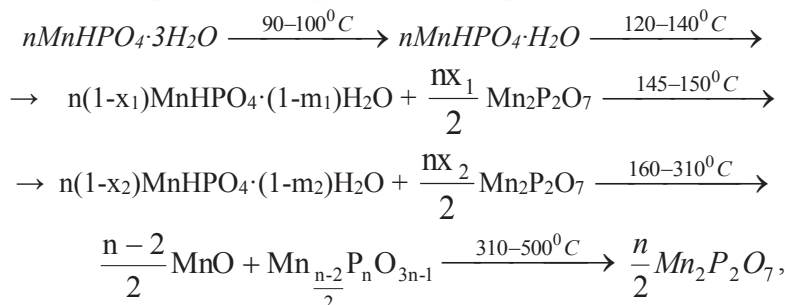


У випадку дегідратації аквафосфатів Zn і Cd конденсації фосфат-аніонів не виявлено, що пояснюється їхньою проміжною структурою між координаційними і аординаційними гідратами, де водневі зв'язки формуються між водою зовнішньої сфери і координованими молекулами води або фосфат-аніоном внутрішньої сфери. При цьому на кривих ДТА фосфатів Zn і Cd дегідратація супроводжується лише ендотермічними ефектами аж до повного зневоднення кристалогідратів з утворенням однофазних $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$.

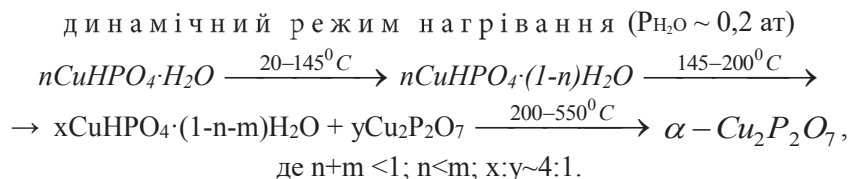
Одержання індивідуальних дифосфатів. Базовою реакцією для вивчення особливостей утворення безводних індивідуальних дифосфатів двовалентних металів є термоліз гідрофосфатів ($\text{MnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), подвійних фосфатів металу – амонію ($\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$) та гідратованих дифосфатів металів ($\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Нижче в схемах процесів дегідратації, складених за результатами комплексних досліджень [5, 16, 17, 23], курсивом вказано вихідні речовини та проміжні і кінцеві продукти, що мають стабільний (індивідуальний) склад:



квазіізотермічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,8$ ат)



де до 160°C $n = 1 \div 2$; $x_1 \sim 0,25$ (25%); $x_2 \sim 0,35$ (35%); $m_1 < m_2 < 1$; при $160-310^\circ\text{C}$ $n = 1 \div 3$.

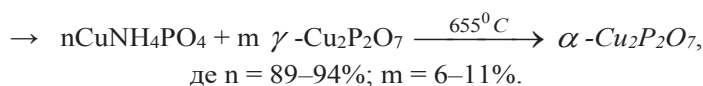


квазіізотермічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,8$ ат)

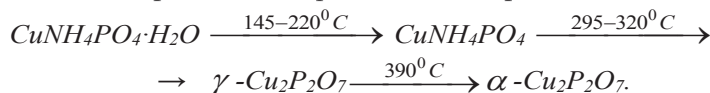


динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)

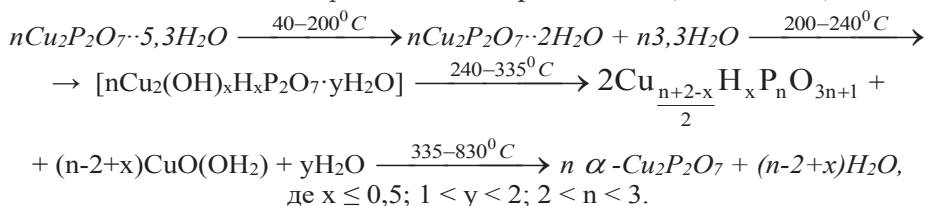




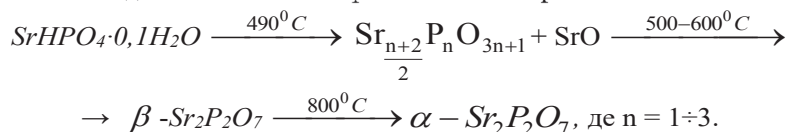
квазіізотермічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,8$ ат)



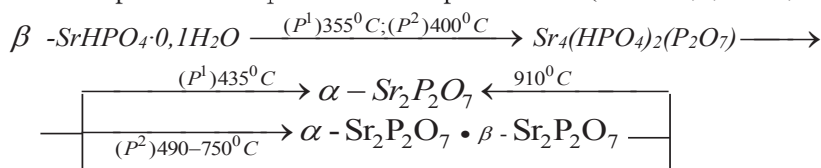
динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)



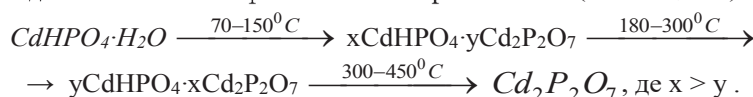
динамічний режим нагрівання



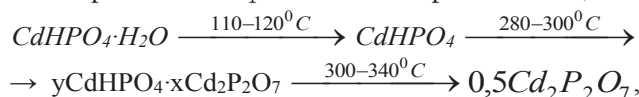
квазіізотермічний режим нагрівання ($P^1_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,8$; $P^2 \sim 0,2$ ат)



динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)



квазіізотермічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,8$ ат)



де y зменшується з 94 до 7%, а x зростає з 6 до 93%.

Співставлення схем термічних перетворень фосфатів марганцю, міді, стронцію та кадмію дозволяє зробити висновки про те, що термічні перетворення з конденсацією фосфат-аніону залежать, щонайменше, від речовинного складу вихідних сполук та ре-

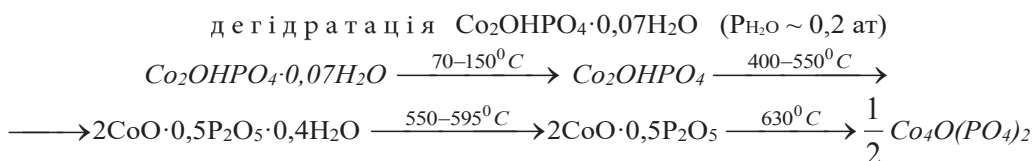
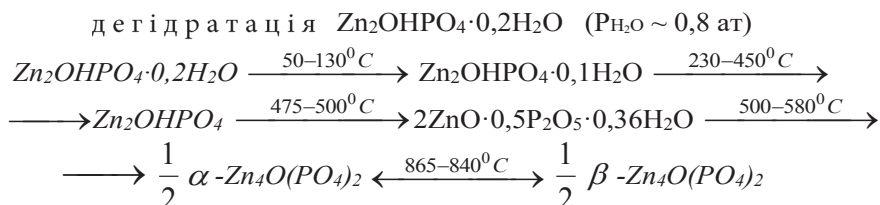
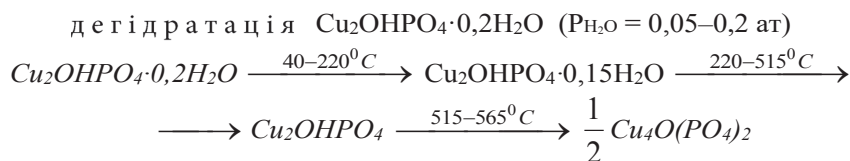
жиму їхнього термолізу і характеризуються наступними закономірностями:

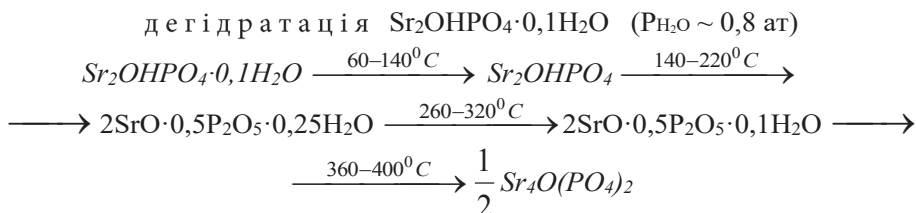
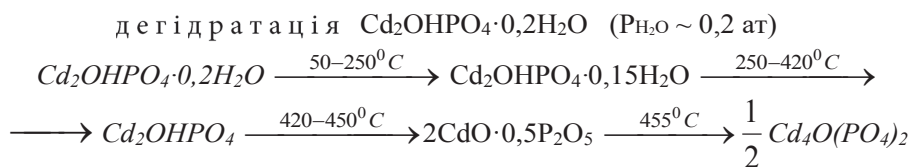
– рівень підвищення температур повного зневоднення однотипних сполук і утворення індивідуальних дифосфатів металів у динамічному режимі нагрівання

вання по відношенню до квазіізотермічного процесу у герметизованому реакторі ($P_{H_2O} \sim 0,8$ ат) змінюється у такій послідовності: $MnHPO_4 \cdot 3H_2O (+40^\circ C) < CdHPO_4 \cdot H_2O (+110^\circ C) < CuHPO_4 \cdot H_2O (+155^\circ C) < SrHPO_4 \cdot 0,1H_2O (+170^\circ C)$;

- у процесі одержання дифосфату міді дегідратацією різних вихідних речовин у динамічних умовах нагрівання кінцева температура зневоднення зростає в ряду: $CuHPO_4 \cdot H_2O (555^\circ C) < CuNH_4PO_4 \cdot H_2O (655^\circ C) < Cu_2P_2O_7 \cdot 5,3H_2O (830^\circ C)$, в той час як у квазіізотермічному режимі нагрівання ця різниця малопомітна: $CuHPO_4 \cdot H_2O (400^\circ C) \geq CuNH_4PO_4 \cdot H_2O (390^\circ C)$;
- квазіізотермічний, квазіізобарний режим зневоднення протонованих та гідратованих фосфатів забезпечує рівноважні умови здійснення окремих стадій дегідратації і можливість виділення проміжних сполук індивідуального складу, як $CuHPO_4$, $CuNH_4PO_4$, $Sr_4(HPO_4)_2(P_2O_7)$, $CdHPO_4$, синтез яких іншими способами проблематичний.

Одержання індивідуальних оксифосфатів. Базовою реакцією для вивчення особливостей утворення індивідуальних оксифосфатів двовалентних металів є термоліз гідроксофосфатів ($Me_2OHPO_4 \cdot nH_2O$). Ці процеси відносять до маловивчених, оскільки до недавнього часу були відомі лише основні фосфати кількох елементів [25, 26], перелік яких нам вдалося розширити синтезом індивідуальних гідроксофосфатів двовалентних міді, кобальту, цинку, кадмію і стронцію [5, 16, 27, 28]. Нижче в схемах процесів їхньої дегідратації, складених за результатами комплексних досліджень [5], як і в попередньому випадку курсивом вказано вихідні речовини та проміжні і кінцеві продукти, що мають стабільний (індивідуальний) склад. Слід відзначити, що послідовність процесу дегідратації основних фосфатів мало залежить від режиму нагрівання, але при підвищенні парціального тиску пари води в реакторі спостерігаємо більш чітке розділення процесу на окремі стадії (звуження температурних інтервалів):





Співставлення схем термічних перетворень основних фосфатів кобальту, міді, цинку, стронцію та кадмію дозволяє зробити висновки про те, що їхні термічні перетворення залежать лише від речовинного складу вихідних сполук та температури і характеризуються наступними закономірностями:

- термоліз не супроводжується конденсацією фосфат-аніону, що свідчить про відсутність реакцій його протонування внаслідок внутрішньомолекулярного гідролізу;
- температура початку процесу зневоднення сполук складу M_2OHPO_4 залежить від типу катіона (М) і зростає в ряду обернено пропорційно до розміру іонів M^{2+} : Sr_2OHPO_4 (390°C) < Cd_2OHPO_4 (425°C) < Zn_2OHPO_4 (500°C) < Cu_2OHPO_4 (515°C) < Co_2OHPO_4 (540°C);
- кореляційним аналізом розраховано рівняння лінійної регресії між температурою початку процесу зневоднення (t °C) сполук складу Me_2OHPO_4 та радіусами катіонів (R, пм) :

$$t = (789 \pm 27) - (3,6102 \pm 0,3002) \cdot R.$$

Коефіцієнт кореляції $r = -0,6538$ свідчить про близьку до лінійної залежність

між вказаними показниками, а його від'ємне значення пояснюється спадним характером залежності.

Аналіз даних літератури вказує, що найбільш цінні електрофізичні властивості технічних матеріалів виявляють складні гетерометальні моно- і поліфосфати [2]. Однак існують труднощі щодо формування структури сполук, що містять водночас два або більше катіонів двовалентних металів шляхом співсаджень або сплавлення. У кращому випадку вдається одержувати подвійні фосфати – тверді розчини з обмеженим інтервалом заміщення одного металу на інший [25], тоді як їхні цінні властивості можуть виявлятися якраз за межами цього інтервалу. Тому в хімії фосфатів залишається актуальним питання синтезу фосфатів регульованого катіонного і аніонного складу. Прикладом такого способу одержання гетерометальних і змішано-аніонних фосфатів Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , розробленого нами [18], є висолування з водно-аміачних розчинів моно- і дифосфатів двовалентних d-металів твердих структур у вигляді акваамінофосфатів регульованого катіонного та аніонного складу, як показано на рис. 1.

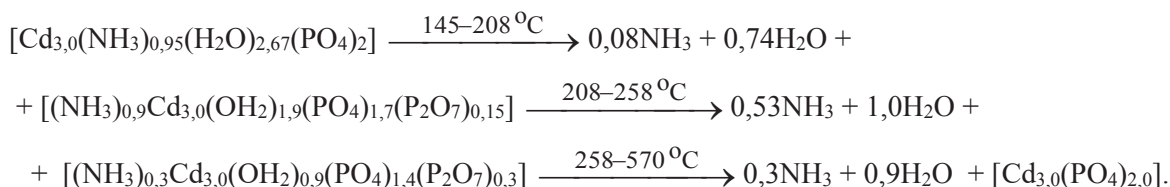
Акваамінофосфати	
рентгеноаморфні	Кристалічні
	$[\text{Co}_3(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	$[\text{Zn}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_{1,1}(\text{PO}_4)_2]$
	$[\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_2] \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$
	$\text{Cd}_{3,0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 1,0\text{NH}_3 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$
	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,5\text{NH}_3 \cdot 8,9\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ni}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,5-2,5$	$\text{Co}_{2,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 6,2\text{NH}_3 \cdot 8,7\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}_{1,5}\text{Ni}_{1,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,5\text{NH}_3 \cdot 7,9\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{2,0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,1\text{NH}_3 \cdot 7,6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{2,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,5\text{NH}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,5-2,5$
$\text{Zn}_{3-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot n(\text{NH}_3) \cdot m(\text{H}_2\text{O})$, де $x=0,6 \div 2,4$; $n=1,3 \div 3,05$; $m=2,3 \div 3,4$	$\text{Co}_{2,5}\text{Zn}_{0,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,4\text{NH}_3 \cdot 7,7\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}_{2,0}\text{Zn}_{1,0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,8\text{NH}_3 \cdot 6,7\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}_{1,5}\text{Zn}_{1,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4,3\text{NH}_3 \cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,5-1,5$
$\text{Zn}_x\text{Cu}_{3-x}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,5-1$; $x = 2-2,5$	$\text{Zn}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}_x\text{Cd}_{3-x}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 2-2,4$	$\text{Cu}_{1,5}\text{Cd}_{1,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,6\text{NH}_3 \cdot 3,0\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_{1,0}\text{Cd}_{2,0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,3\text{NH}_3 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_{0,6}\text{Cd}_{2,4}(\text{PO}_4)_2 \cdot 1,9\text{NH}_3 \cdot 4,3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_x\text{Cd}_{3-x}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,6-1,5$
	$\text{Ni}_{2,0}\text{Cd}_{1,0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4,8\text{NH}_3 \cdot 6,2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni}_{1,5}\text{Cd}_{1,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,2\text{NH}_3 \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni}_{1,0}\text{Cd}_{2,0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 1,5\text{NH}_3 \cdot 5,9\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni}_x\text{Cd}_{3-x}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 1-2$
	$\text{Cu}_{1,5}\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,75}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{Cd}_{1,0}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 2,3\text{NH}_3 \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_{0,75}\text{Zn}_{1,5}\text{Cd}_{0,75}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 2,9\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Cd}_{3-x-y}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,75-1,5$; $y = 1,5-0,75$
$\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Cd}_{3-x-y}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,75-1,5$; $y = 1,5-0,75$	$\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{1,5}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 2,0\text{NH}_3 \cdot 2,9\text{H}_2\text{O}$

Рис. 1. Схема «дерева» акваамінофосфатів d-металів за ознаками зміни складу і стану речовини

Fig. 1. Scheme of aquaamminophosphates of d-metals "tree" with characters of changes in the composition and state of the substance.

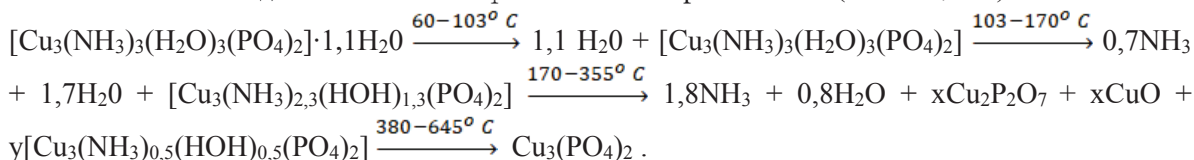
Оскільки за розробленим способом було виділено з розчину у твердому стані та ідентифіковано численну групу акваамінофосфатних комплексних сполук Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , то термоліз їх розглядаємо на прикладі окремих представників груп монофосфатів, подвійних і потрійних солей [5–15, 18].

динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)

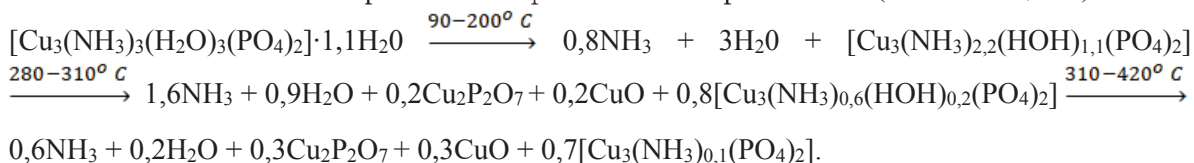


Кінцевий продукт термолізу, отриманий за 763°C , є кристалічним, структура якого відповідає $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$.

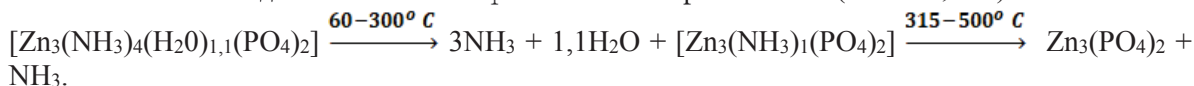
динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)



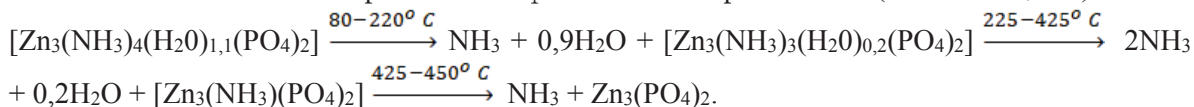
квазіізотермічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{NH}_3} \sim 0,8$ ат)



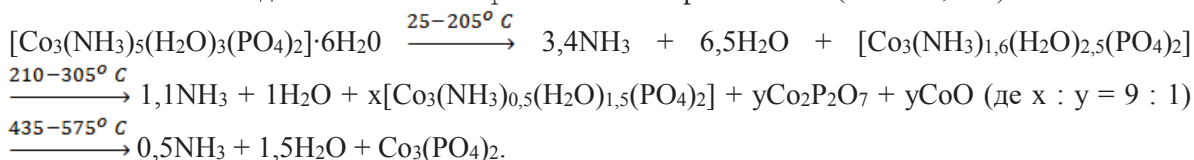
динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)

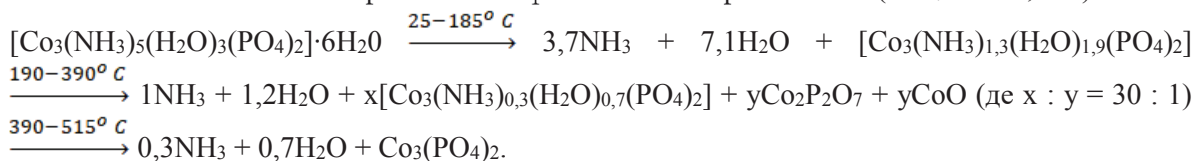
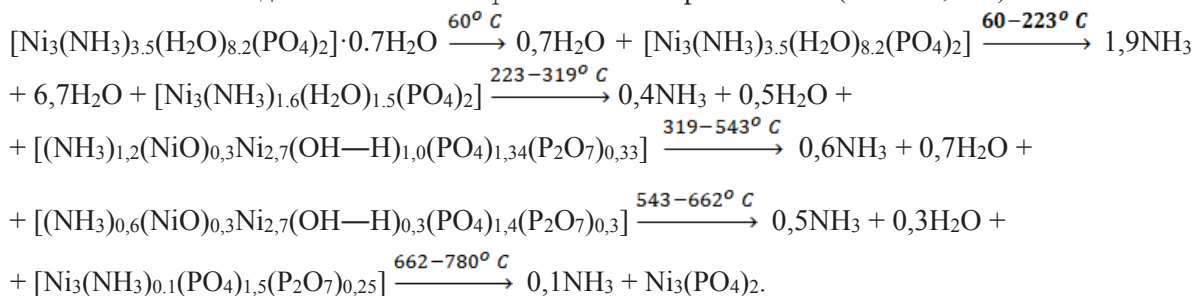


квазіізотермічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{NH}_3} \sim 0,8$ ат)



динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)

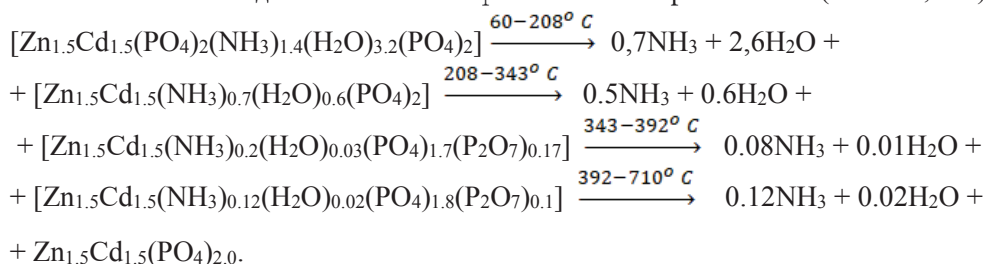
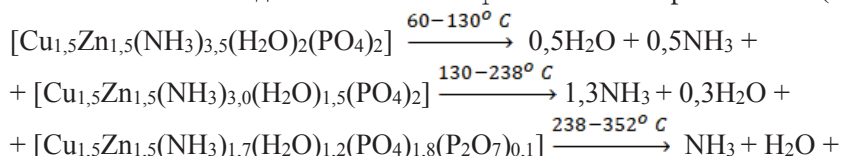


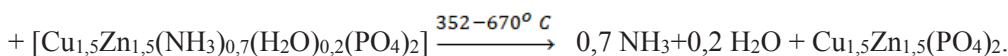
квазіізотермічний режим нагрівання ($P_{H_2O, NH_3} \sim 0,8$ ат)динамічний режим нагрівання ($P_{H_2O} \sim 0,2$ ат)

Загалом процеси термічного розкладання кристалогідратів середніх фосфатів перехідних двовалентних металів та їхніх аміачних похідних дуже близькі, завершуються утворенням безводних середніх солей і відрізняються лише температурними інтервалами окремих стадій термолізу. Враховуючи різницю в складі та будові цих сполук, можна виділити загальні закономірності в поведінці води під час термічної дегідратації тризаміщених фос-

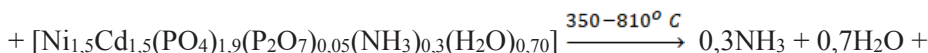
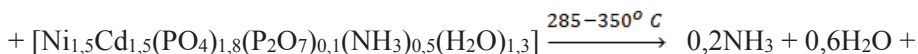
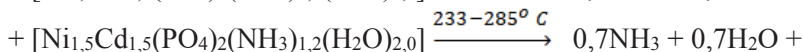
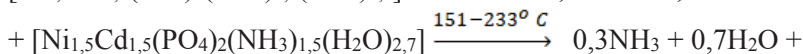
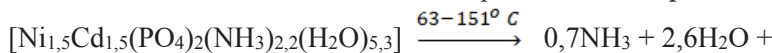
фатів двовалентних перехідних металів, а саме: до складу кристалогідратів входить щонайменше два види молекул води, які відрізняються насамперед інтенсивністю взаємодії з катіоном та аніоном, тобто енергією Н-зв'язків йонів H^+ молекул води, координованих йоном-комплесоутворювачем [29].

Термічні перетворення подвійних аквамінофосфатів Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} [12, 15, 30]

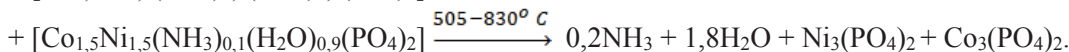
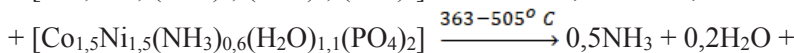
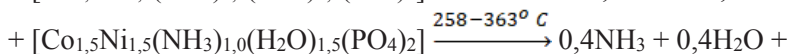
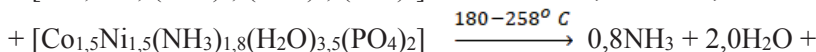
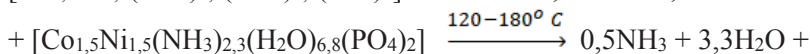
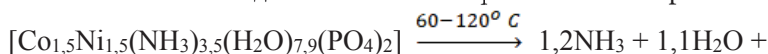
динамічний режим нагрівання ($P_{H_2O} \sim 0,2$ ат)динамічний режим нагрівання ($P_{H_2O} \sim 0,2$ ат)



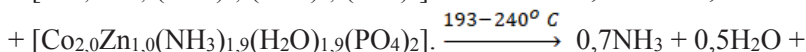
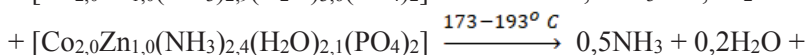
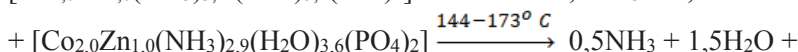
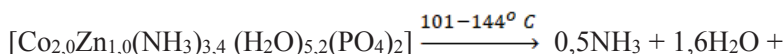
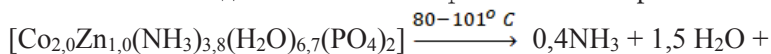
динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)



динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)



динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)



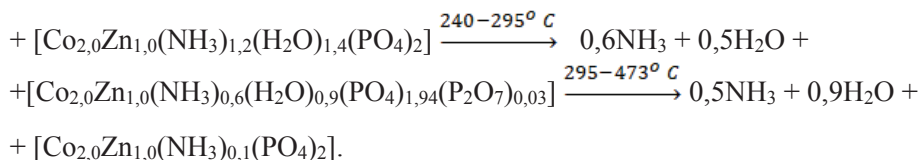
За встановленою послідовністю термічних перетворень подвійних акваамінофосфатів Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} одержано безводні подвійні монофосфати у формі кристалічних сполук і твердих розчинів складу: $\text{Ni}_{2,0}\text{Cd}_{1,0}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ni}_{1,5}\text{Cd}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ni}_{2,5}\text{Zn}_{0,5}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ni}_{1,5}\text{Zn}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ni}_{1,0}\text{Zn}_{2,0}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{2,5}(\text{PO}_4)_2$,

$\text{Co}_{2,0}\text{Zn}_{1,0}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Co}_{1,5}\text{Zn}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Co}_{2,5}\text{Zn}_{0,5}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_{2,0}\text{Cd}_{1,0}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_{1,5}\text{Cd}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_{1,0}\text{Cd}_{2,0}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_{0,6}\text{Cd}_{2,4}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_{1,5}\text{Zn}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_{0,6}\text{Cd}_{2,4}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_{1,2}\text{Cd}_{1,8}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_{1,5}\text{Cd}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_{1,8}\text{Cd}_{1,2}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_{2,4}\text{Cd}_{0,6}(\text{PO}_4)_2$.

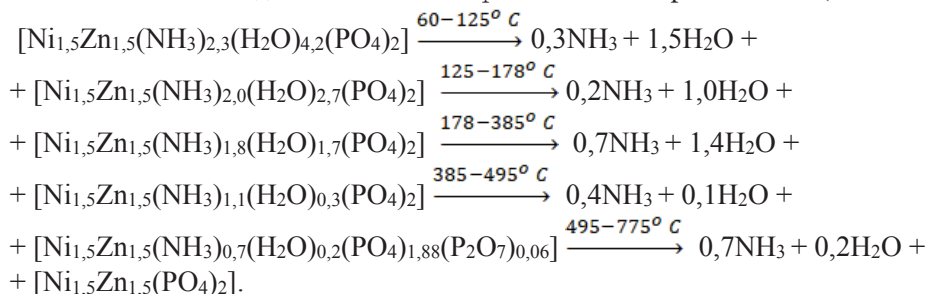
Показано можливість використання по-

двійного монофосфату цинку – кадмію ($Zn_{3-x}Cd_x(PO_4)_2$) як фотолюмінофорів із три-валним післясвітінням.

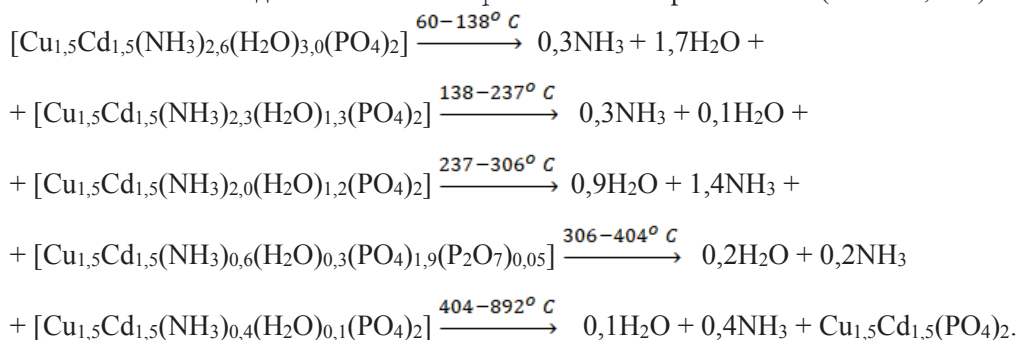
Термічні перетворення потрійних аква-амінофосфатів Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} [12, 15, 31–33].



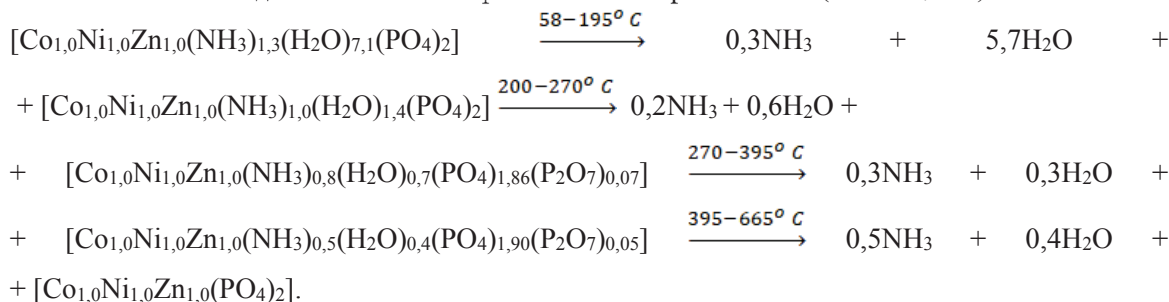
динамічний режим нагрівання ($P_{H_2O} \sim 0,2$ ат)



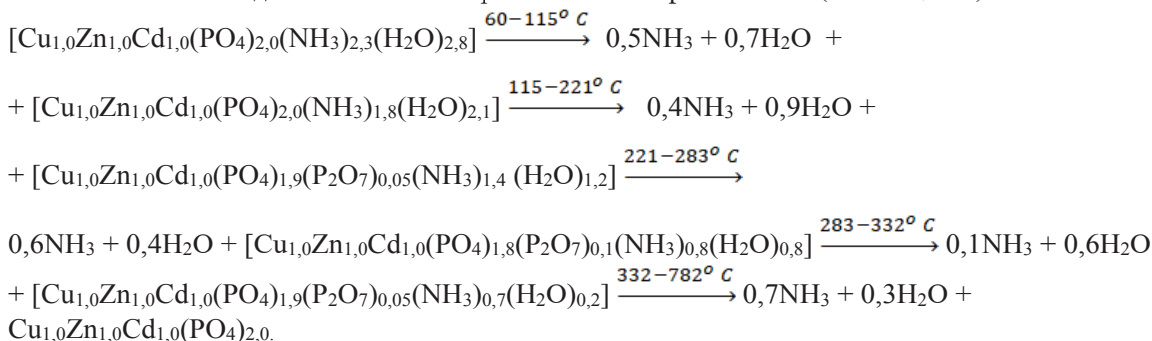
динамічний режим нагрівання ($P_{H_2O} \sim 0,2$ ат)



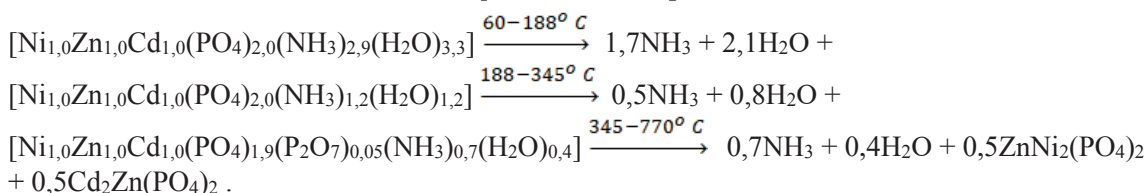
динамічний режим нагрівання ($P_{H_2O} \sim 0,2$ ат)



динамічний режим нагрівання ($P_{H_2O} \sim 0,2$ ат)



динамічний режим нагрівання ($P_{H_2O} \sim 0,2$ ат)



За встановленою послідовністю термічних перетворень потрібних акваамінофосфатів Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} одержано безводні потрібні монофосфати у формі кристалічних сполук: $Ni_{0,75}Zn_{0,75}Cd_{1,5}(PO_4)_2$, $Co_{1,0}Ni_{1,0}Zn_{1,0}(PO_4)_2$, $Co_{1,5}Ni_{0,75}Zn_{0,75}(PO_4)_2$, $Co_{0,75}Ni_{0,75}Zn_{1,5}(PO_4)_2$, $Co_{0,75}Ni_{1,5}Zn_{0,75}(PO_4)_2$, $Cu_{1,0}Zn_{1,0}Cd_{1,0}(PO_4)_2$, $Cu_{0,75}Zn_{1,5}Cd_{0,75}(PO_4)_2$, $Cu_{1,5}Zn_{0,75}Cd_{0,75}(PO_4)_2$, $Cu_{0,75}Zn_{0,75}Cd_{1,5}(PO_4)_2$. У випадку рентгеноаморфної сполуки, як, наприклад, $[Ni_{1,0}Zn_{1,0}Cd_{1,0}(PO_4)_{2,0}(NH_3)_{2,9}(H_2O)_{3,3}]$, продуктами повного термолізу є суміш кристалічних подвійних монофосфатів $ZnNi_2(PO_4)_2$ і $Cd_2Zn(PO_4)_2$.

ВИСНОВКИ. У роботі досліджено послідовність термічних перетворень гідратованих гетерометальних монофосфатів двовалентних металів та їхніх аміачних і амонійних похідних з метою визначення температурних інтервалів одержання безводних складних фосфатів із регульованим катіонним та аніонним складом.

Вивчено послідовність термічних перетворень гідратованих гетерометальних монофосфатів двовалентних металів та їхніх аміачних та амонійних похідних для встановлення температурних інтервалів одержання безводних складних фосфатів із регульованим катіонним та аніонним складом. Встановлено оптимальні температурні режими одержання зневоднених фосфатів Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} індивідуального складу в процесі термолізу різних типів їхніх сполук: кристалогідратів середніх фосфатів $(M_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O)$; гідрофосфатів і подвійних амонійних фосфатів $(MnHPO_4 \cdot nH_2O, MnH_4PO_4 \cdot nH_2O)$; основних фосфатів $(M_2OHPO_4 \cdot nH_2O)$; аквааміноортофосфатів $[M_3(NH_3)_x(H_2O)_y(PO_4)_2] \cdot nH_2O$; подвійних аквааміноортофосфатів $[M^1_{3-x}M^2_x(NH_3)_y(H_2O)_z(PO_4)_2] \cdot nH_2O$; потрібних аквааміноортофосфатів $[M^1_{3-x-y}M^2_xM^3_y(NH_3)_y(H_2O)_z(PO_4)_2] \cdot nH_2O$.

Результати дослідження термолізу крис-

талогідратів гідрофосфатів у динамічному режимі нагрівання (0,2 ат) порівняно з квазіізотермічним (0,8 ат) вказують на тенденцію зниження температури одержання безводних дифосфатів в квазіізобарному режимі: $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (+40°C) < $\text{CdHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (+110°C) < $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (+155°C) < $\text{SrHPO}_4 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ (+170°C) < $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (+265°C). Процес зневоднення основних фосфатів складу M_2OHPO_4 залежить від типу катіона (М) і температура його початку зростає в ряду обернено пропорційно до розміру іонів M^{2+} : Sr_2OHPO_4 (390°C) < Cd_2OHPO_4 (425°C) < Zn_2OHPO_4 (500°C) < Cu_2OHPO_4 (515°C) < Co_2OHPO_4 (540°C).

Процеси термічного розкладання кристалогідратів середніх фосфатів перехідних двовалентних металів та їхніх аміачних похідних дуже близькі, завершуються утворенням безводних середніх солей і відрізняються лише температурними інтервалами окремих стадій термолізу. За вивченою послідовністю термічних перетворень подвійних і потрійних акваамінофосфатів Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} встановлено умови одержання безводних подвійних монофосфатів у формі кристалічних сполук і твердих розчинів складу $\text{M}_1^{1-3-x}\text{M}_x^2(\text{PO}_4)_2$ та безводних потрійних фосфатів складу $\text{M}_1^{1-3-x-y}\text{M}_x^2\text{M}_y^3(\text{PO}_4)_2$.



ПОДЯКА. Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Розробити способи одержання термічним шляхом складних фосфатних матеріалів з цінними технічними та агрономічними властивостями», державний реєстраційний номер: 0109U003218.

THERMAL DEHYDRATION OF PHOSPHATE AS A METHOD OF OBTAINING NEW MATERIALS.

**M. S. Slobodanyk¹, V. A. Kopilevich^{2*},
L. V. Voitenko², D. A. Savchenko²,
I. D. Zhyliak³, T. K. Panchuk²,
N. M. Prokopchuk², L. M. Abarbarchuk²**

¹ Taras Shevchenko National university of Kyiv,
64/13 Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine;

² National University of Life and Environmental
Sciences of Ukraine,

15 Heroiv Oborony Str., 03042 Kyiv, Ukraine;

³ Uman National University of Horticulture,
1 Instytutska Str, Uman, 20301 Cherkasy
region, Ukraine

*e-mail: natgum@nubip.edu.ua

The results of studies for thermal dehydration processes of protonated and hydrated phosphates of divalent metals and their ammonia and ammonium derivatives that were described by reversible and irreversible reactions, were generalized. It was shown the influence of pressure and temperature on conditions for obtaining intermediate and final thermolysis products of Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} phosphates.

Thermal transformations of phosphates were studied by thermal analysis on a Q-1500D derivatograph using dynamic and quasi-isothermal heating regime. The methodology for determining the chemical nature of phosphates thermolysis included obtaining samples of intermediate dehydration products at typical points of thermal analysis curves and their studying by chemical analysis, quantitative paper chromatography. The IR spectra were taken on a Specord 75-IR spectrophotometer,

and X-ray phase analysis was carried out on a DRON-UM1 diffractometer.

The sequence of thermal transformations of hydrated heterometallic monophosphates of divalent metals and their ammonia and ammonium derivatives has been determined to assess the temperature ranges for obtaining of anhydrous complex phosphates with controlled cationic and anionic composition. The optimal temperature regimes for obtaining of dehydrated phosphates of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} with individual composition have been determined in the process of thermolysis in various types of their compounds:

- crystallohydrates of orthophosphates ($\text{M}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) into anhydrous phosphates $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$;
- crystallohydrates of hydrogen phosphates and double ammonium phosphates ($\text{MHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MNH}_4\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) into anhydrous diphosphates $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
- crystallohydrates of basic phosphates ($\text{M}_2\text{OHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) into oxyphosphates $\text{M}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$;
- aquaamminoorthophosphates [$\text{M}_3(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{PO}_4)_2$] $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ into anhydrous phosphates $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$;
- double aquaamminoorthophosphates [$\text{M}_{3-x}^1\text{M}_x^2(\text{NH}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_z(\text{PO}_4)_2$] $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ into anhydrous double phosphates $\text{M}_{3-x}^1\text{M}_x^2(\text{PO}_4)_2$;
- triple aquaamminoorthophosphates [$\text{M}_{3-x-y}^1\text{M}_x^2\text{M}_y^3(\text{NH}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_z(\text{PO}_4)_2$] $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ into anhydrous triple phosphates $\text{M}_{3-x-y}^1\text{M}_x^2\text{M}_y^3(\text{PO}_4)_2$.

Keywords: divalent metal phosphates, thermal analysis, thermolysis, dehydration.

ЛІТЕРАТУРА

1. Зиман З. З. Кальцій-фосфатні біоматеріали: навч. посібник / З. З. Зиман. Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2018. 288 с.
2. Копілевич В. А. Фосфати двовалентних металів як перспективні матеріали сучасної техніки та виробництва. I. Практичне використання структури та фізичних властивостей фосфатів (стан питання). *Аграрна наука і освіта*. 2007. **8** (5–6) С. 38–47.
3. Копілевич В. А. Фосфати двовалентних металів як перспективні матеріали сучасної техніки та виробництва (стан питання). II. Практичне використання поверхневих властивостей і хімічного складу фосфатів. *Аграрна наука і освіта*. 2008. **9** (1–2). С. 25–29.
4. Копілевич В. А. Фосфати двовалентних металів як перспективні матеріали сучасної техніки та виробництва (стан питання). III. Практичне використання хімічної стабільності й довговічності фосфатних матеріалів та їхньої хімічної активності. *Аграрна наука і освіта*. 2008. **9** (3–4). С. 20–27.
5. Colodrero R. M. P., Olivera-Pastor P., Cabeza A. a. M. Bazaga-García. Metal phosphates and pyrophosphates as proton conductors. *Materials*. 2022, **15**(4). 1292. 25 p.
6. Khair H., Barka N., Puga A. Metal phosphates for the design of advanced heterogeneous photocatalysts. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, **V. 510**. 215814. 62 p.
7. Guelfi D., Nunes A.P.P., Sarkis L.F. and Oliveira D.P. Innovative Phosphate Fertilizer Technologies to Improve Phosphorus Use Efficiency in Agriculture. *Sustainability*, 2022. **14**(21). 14266. 20 p.
8. Копілевич В. А. Синтез та термічні перетворення індивідуальних і азотвмісних фосфатів марганцю (II), кобальту (II), міді (II), цинку: Дис. д-ра хім. наук. Київ: Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України, 1994. 605 с.

9. Chen Z., Chai Q., Liao S., He Y., Wu W., Li B. Preparation of $\text{LiZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ via a novel modified method and its non-isothermal kinetics and thermodynamics of thermal decomposition, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2012. V 108. P. 1235–1242.
10. Boonchoma B., Danvirutai C., Maensiri S. Soft solution synthesis, non-isothermal decomposition kinetics and characterization of manganese dihydrogen phosphate dihydrate $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its thermal transformation products, *Materials Chemistry and Physics*, 2008. V.109. P. 404–410.
11. Kullyakool S., Danvirutai C., Siri Wong K. Synthesis and Characterization of Cobalt and Nickel Orthophosphate Octahydrates. The 12th Graduate Research Conference. Khan Kaen University, 2011. P. 301–306.
12. Войтенко Л. В. Гідратовані аміачні фосфати кобальту (II), міді (II) та цинку : автореф. дис...канд. хім. наук /ІЗНХ. К., 1994. 22 с.
13. Жилияк І. Д. Акваамінодифосфати Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cd^{2+} : Автореф. дис...к-та хім. наук. Київ: Київський національний у-т ім. Т. Шевченка, 2006. 18 с.
14. Прокопчук Н. М. Акваамінофосфати кобальту(II), ніколу(II), цинку та купруму(II): Автореф. дис...к-та хім. наук. Київ: Київський національний у-т ім. Т. Шевченка, 2008. 18 с.
15. Савченко Д. А. Синтез і термічні перетворення гетерометалічних та змішаноаніонних акваамінофосфатів купруму(II), цинку, ніколу (II) та кадмію: Автореф. дис...к-та хім. наук. Київ: Київський національний у-т ім. Т. Шевченка, 2009. 18 с.
16. Абарбарчук Л. М. Синтез та термічні перетворення фосфатів стронцію та кадмію: Автореф. дис...к-та хім. наук. Київ: Київський національний у-т ім. Т. Шевченка, 2004. 18 с.
17. Панчук Т. К. Амонійні дифосфати марганцю, міді та цинку і їхні термічні перетворення: автореф. дис...канд. хім. наук /ІЗНХ. К., 1994. 20 с.
18. Копілевич В. А., Войтенко Л. В., Савченко Д. А., Прокопчук Н. М., Жилияк І. Д. Синтез акваамінофосфатів – спосіб одержання нових фосфатних матеріалів. Біоресурси і природокористування. 2009. 1 (1–2). С. 35–48.
19. Larkin P. J. *Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier, 2011. 230 p.
20. Makhouloufy S. El., Tridane M., Majdi E. M., Marouani H., Zerraf S., Belhabra M., Cherqaoui A. and Belaaouad S. Chemical preparation, thermal behavior and infrared studies of the new cyclotriphosphate tetrahydrate of manganese and strontium, $\text{MnSr}_2(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Mediterranean Journal of Chemistry*, 2019. 9(4). P. 280–289.
21. Wallez G., Bregirou D., Popa K., Raison P. E., Apostolidis C., Lindqvist-Reis P., Konings R J.M., and Popa A.F. $\text{BaAn}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{Th}, \text{Np}$) – A New Family of Layered Double Phosphates, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011. P. 110–115. (in English)
22. Karpets M.V., Milman Yu.V., Barabash O.M., Korzhova N.P., Senkov O.N., Miracle D.B., Legkaya T.N., Voskoboynik I.V. *Intermetallics*. 2003 (11). P. 241–249 (in English).
23. Sbail K., Atibi A., Kababi K. E., and Belaaouad S. Chemical preparation and crystal data for four new condensed phosphates, *Powder Diff.*, 2002. Vol. 17. No. 1. P. 19–22.
24. Слободяник М. С., Копілевич В. А., Абарбарчук Л. М. Термічна дегідратація $\text{CdHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Доповіді Національної академії наук України. 2001. (6). С. 146–150.
25. Копілевич В. А. Фосфати двовалентних металів – матеріали сучасної техніки: вивченість, проблеми одержання та застосування. *Аграрна наука і освіта*. 2000. (1). С. 48–54.
26. Спосіб одержання гідроксофосфату цинку: пат. 20943 Україна: С01В 25/45. опубл. 07.10.97.
27. Копілевич В. А., Абарбарчук Л. М. Одержання гідроксофосфату кадмію. *Аграрна*

- наука і освіта. 2001. 2 (1–2). С. 21–26.
28. Абарбарчук Л. М., Копілевич В. А., Абарбарчук В. В. Розробка способу одержання гідроксофосфату стронцію. Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. В. Гнатюка. Серія: хімія. 2008. № 15. С. 20–25.
 29. Копілевич В. А., Войтенко Л. В., Прокопчук Н. М., Савченко Д. А., Абарбарчук Л. М. Термоліз гідратованих монофосфатів перехідних металів. Питання хімії і хімічної технології. 2018. (16). С. 19–26.
 30. Твердий розчин ортофосфату міді(II)-кадмію та спосіб його одержання: пат. 90391 Україна: C01B 25/45, C01B 25/37, C01G 3/00, C01G 11/00. а200811268; заявл. 18.09.2008; опубл. 26.04.2010, Бюл. № 8.
 31. Жилик І. Д., Войтенко Л. В., Савченко Д. А., Прокопчук Н. М., Світовий В. М., Бабій Т. Г. Синтез та термічні перетворення гетерометального акваамінодифосфату нікелю(II)-купрум(II)-цинку. Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. В. Гнатюка. Серія: хімія. 2013. № 20. С. 20–25.
 32. Твердий розчин ортофосфату міді(II)-цинку-кадмію та спосіб його одержання: пат. 92634 Україна: C01B 25/37, C01G 3/00, C01G 9/00, C01G 11/00. а200811034; заявл. 09.09.2008; опубл. 25.11.2010, Бюл. № 22.
 33. Кристалічний потрійний ортофосфат нікелю(II)-цинку-кадмію та спосіб його одержання: пат. 92687 Україна: C01B 25/45, C01B 25/37, C01B 25/26, C01G 53/00, C01G 9/00, C01G 11/00. а200906257; заявл. 16.06.2009; опубл. 25.11.2010, Бюл. № 22.
- REFERENCES**
1. Zyman Z. Z. Kaltsii-fosfatni biomaterialy : navchalnyi posibnyk. Z. Z. Zyman. Kharkiv : KhNU imeni V. N. Karazina. 2018. 288 s.
 2. Kopilevych V.A. Fosfaty dvovalentnykh metaliv yak perspektyvni materialy suchasnoi tekhniki ta vyrobnytstva. I. Praktychne vykorystannia struktury ta fizychnykh vlastyvosti fosfativ (stan pytannia). *Ahrarna nauka i osvita*. 2007. 8 (5–6): 38–47.
 3. Kopilevych V.A. Fosfaty dvovalentnykh metaliv yak perspektyvni materialy suchasnoi tekhniki ta vyrobnytstva (stan pytannia). II. Praktychne vykorystannia poverkhnevnykh vlastyvosti i khimichnoho skladu fosfativ. *Ahrarna nauka i osvita*. 2008. 9 (1–2): 25–29.
 4. Kopilevych V.A. Fosfaty dvovalentnykh metaliv yak perspektyvni materialy suchasnoi tekhniki ta vyrobnytstva (stan pytannia). III. Praktychne vykorystannia khimichnoi stabilnosti y dovho-vichnosti fosfatnykh materialiv ta yikh khimichnoi aktyvnosti. *Ahrarna nauka i osvita*. 2008. 9 (3–4): 20–27
 5. Colodrero R. M. P., Olivera-Pastor P., Cabeza A., Bazaga-García M.. Metal phosphates and pyrophosphates as proton conductors. *Materials*. 2022. 15(4): 1292, 25 p.
 6. Khair H., Barka N., Puga A.. Metal phosphates for the design of advanced heterogeneous photocatalysts. *Coordination Chemistry Reviews*. 2024. 510: 215814, 62 p.
 7. Guelfi D., Nunes A.P.P., Sarkis L.F., Oliveira D.P. Innovative Phosphate Fertilizer Technologies to Improve Phosphorus Use Efficiency in Agriculture. *Sustainability*. 2022. 14(21): 14266, 20 p.
 8. Kopilevych V.A. Syntez ta termichni peretvorennia indyvidualnykh i azotvmisnykh fosfativ marhantsiu (II), kobaltu (II), midi (II), tsynku: Dys. d-ra khim. nauk. Kyiv: In-t sorbt-sii ta problem endoekolohii NAN Ukrainy. 1994. 605 s.
 9. Chen Z., Chai Q., Liao S., He Y., Wu W., Li B.. Preparation of $\text{LiZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ via a novel modified method and its non-isothermal kinetics and thermodynamics of thermal decomposition. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. 108: 1235–1242.
 10. Boonchoma B., Danvirutai C., Maensiri S.. Soft solution synthesis, non-isothermal de-

- composition kinetics and characterization of manganese dihydrogen phosphate dihydrate $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its thermal transformation products. *Materials Chemistry and Physics*. 2008. **109**: 404–410.
11. Kullyakool S., Danvirutai C., Siriwong K. Synthesis and Characterization of Cobalt and Nickel Orthophosphate Octahydrates. The 12th Graduate Research Conference. *Khan Kaen University*. 2011. 301–306.
 12. Voitenko L.V. Hidratovani amiachni fosfaty kobaltu (P), midi (P) ta tsynku : avtoref. dys... kand. khim. nauk /IZNKh. K. 1994. 22 s.
 13. Zhyliak I.D. Akvaaminodyfosfaty Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ta Cd^{2+} : Avtoref. dys...k-ta khim. nauk. Kyiv: Kyivskyi natsionalnyi u-t im. T. Shevchenka. 2006. 18 s.
 14. Prokopchuk N.M. Akvoaminofosfaty kobaltu(II), nikolu(II), tsynku ta kuprumu(II): Avtoref. dys...k-ta khim. nauk. Kyiv: Kyivskyi natsionalnyi u-t im. T. Shevchenka. 2008. 18 s.
 15. Savchenko D.A. Syntez i termichni peretvorennia heterometalnykh ta zmishanoanionnykh akvoaminofosfativ kuprumu(II), tsynku, nikolu (II) ta kadmiiu: Avtoref. dys...k-ta khim. nauk. Kyiv: Kyivskyi natsionalnyi u-t im. T. Shevchenka. 2009. 18 s.
 16. Abarbarchuk L.M. Syntez ta termichni peretvorennia fosfativ strontsiu ta kadmiiu: Avtoref. dys...k-ta khim. nauk. Kyiv: Kyivskyi natsionalnyi u-t im. T. Shevchenka, 2004. 18 s.
 17. Panchuk T.K. Amoniini dyfosfaty marhantsiu, midi ta tsynku i yikh termichni peretvorennia: avtoref. dys...kand. khim. nauk /IZNKh. K. 1994. 20 s.
 18. Kopilevych V.A., Voitenko L.V., Savchenko D.A., Prokopchuk N.M., Zhyliak I.D. Syntez akvaaminofosfativ – sposib oderzhannia novykh fosfatnykh materialiv. *Bioresursy i pryrodokorystuvannia*. 2009. **1**(1–2): 35–48.
 19. Larkin P. J. Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. *Elsevier*. 2011. 230 p.
 20. El Makhloufy S., Tridane M., Majdi E. M., Marouani H., Zerraf S., Belhabra M., Cherqaoui A., Belaouad S.. Chemical preparation, thermal behavior and infrared studies of the new cyclotriphosphate tetrahydrate of manganese and distrontium, $\text{MnSr}_2(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Mediterranean Journal of Chemistry*. 2019. **9**(4): 280–289.
 21. Wallez G., Bregiroux D., Popa K., Raison P. E., Apostolidis C., Lindqvist-Reis P., Konings R. J.M., Popa A.F. $\text{BaAnIV}(\text{PO}_4)_2$ (AnIV = Th, Np) – A New Family of Layered Double Phosphates. *Eur. J. Inorg. Chem*. 2011. 110–115.
 22. Karpets M.V., Milman Yu.V., Barabash O.M., Korzhova N.P., Senkov O.N., Miracle D.B., Legkaya T.N., Voskoboynik I.V. *Intermetallics*. 2003. **11**: 241–249.
 23. Sbair K., Atibi A., Kababi K. E., Belaouad S.. Chemical preparation and crystal data for four new condensed phosphates. *Powder Diffr*. 2002. **17**(1): 19–22.
 24. Slobodanyk M.S., Kopilevych V.A., Abarbarchuk L.M. Termichna dehidratatsiia $\text{CdH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Dopovidi Natsionalnoi akademii nauk Ukrainy*. 2001. **6**: 146–150.
 25. Kopilevych V.A. Fosfaty divalentnykh metaliv – materialy suchasnoi tekhniki: vyvchenist, problemy oderzhannia ta zastosuvannia. *Ahrarna nauka i osvita*. 2000. **1**: 48–54.
 26. Sposib oderzhannia hidroksfosfatu tsynku: pat. 20943 Ukraina: C01V 25/45. opubl. 07.10.97.
 27. Kopilevych V.A., Abarbarchuk L.M. Oderzhannia hidroksfosfatu kadmiiu. *Ahrarna nauka i osvita*. 2001. **2** (1–2): 21–26.
 28. Abarbarchuk L.M., Kopilevych V.A., Abarbarchuk V.V. Rozrobka sposobu oderzhannia hidroksfosfatu strontsiu. *Naukovi zapysky Ternopilskoho natsionalnoho pedahohichnoho universytetu im. V. Hnatiuka. Serii: khimiia*. 2008. **15**: 20–25.
 29. Kopilevych V.A., Voitenko L.V., Prokopchuk N.M., Savchenko D.A., Abarbarchuk L.M. Termoliz hidratovanykh monofosfativ perekhidnykh metaliv. *Pytannia khimii i khimichnoi*

- tekhnolohii*. 2018. **16**: 19–26.
30. Tverdyi rozchyn ortofosfatu midi(II)-kadmiiu ta sposib yoho oderzhannia: pat. 90391 Ukraina: C01V 25/45, C01B 25/37, C01G 3/00, C01G 11/00. a200811268; zaiavl. 18.09.2008; opubl. 26.04.2010, Biul. № 8.
31. Zhyliak I.D., Voitenko L.V., Savchenko D.A., Prokopchuk N.M., Svitovyi V.M., Babii T.H. Syntez ta termichni peretvorennia heterometalnoho akvaaminodyfosfatu nikeliu(II)-kuprumu(II)-tsynku. Naukovi zapysky Ternopilskoho natsionalnoho pedahohichnoho universytetu im. V. Hnatiuka. Serii: khimiia. 2013. № 20: 20–25.
32. Tverdyi rozchyn ortofosfatu midi(II)-tsynku-kadmiiu ta sposib yoho oderzhannia: pat. 92634 Ukraina: C01V 25/37, C01G 3/00, C01G 9/00, C01G 11/00. a200811034; zaiavl. 09.09.2008; opubl. 25.11.2010, Biul. № 22.
33. Krystalichniy potriinyi ortofosfat nikeliu(II)-tsynku-kadmiiu ta sposib yoho oderzhannia: pat. 92687 Ukraina: C01V 25/45, C01B 25/37, C01B 25/26, C01G 53/00, C01G 9/00, C01G 11/00. a200906257; zaiavl. 16.06.2009; opubl. 25.11.2010, Biul. № 22.

Стаття надійшла 05.06.2025.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ ВНУТРІШНЬО-МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДНЕВОГО ЗВ'ЯЗКУ МАЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ НА СТРУКТУРУ МАЛЕЇНАТНИХ π-АЦИДОАКВАКОМПЛЕКСІВ Cu(I)

С. М. Смірнов¹, Н. В. Єлагіна¹, Є. С. Осокін^{2*}

¹ДЗ «Луганський державний медичний університет»,
вул. 16 Липня, 36, Рівне 33028, Україна;

²Інститут теоретичної фізики імені Боголюбова НАН України,
вул. Метрологічна, 14-Б, Київ 03143, Україна

*e-mail: osokin@cf.dnu.dp.ua

У статті досліджено вплив внутрішньо-молекулярного водневого зв'язку у молекулі малеїнової кислоти на структуру та стабільність π-ацидоаквакомплексів купруму(I) методом квантово-хімічного моделювання (DFT/B3LYP). Було проведено порівняльний аналіз геометричних та енергетичних параметрів між π-ацидоаквакомплексами з малеїновою кислотою різної будови з внутрішньо-молекулярним водневим зв'язком та без нього. Розглянуто особливості координації іонів Cu⁺ з ненасиченим C=C-фрагментом малеїнової кислоти, а також взаємодії з молекулами води у внутрішній координаційній сфері. Показано, що наявність внутрішньо-молекулярного водневого зв'язку у молекулі кислоти лише частково впливає на електронну енергію системи, однак здатна стабілізувати деякі комплекси, зокрема [Cu(C₄H₃O₄)(H₂O)₂]⁰ та [Cu(C₄H₃O₄)(H₂O)₃]⁰, порівняно з результатами моделювання без урахування внутрішньо-молекулярного водневого зв'язку. Розрахунки показали, що внутрішньо-молекулярний водневий зв'язок зменшує електронну густину, яку малеїнова кислота передає до іона Cu⁺, що впливає на ефективний заряд останнього, а також впливає на енергії дπ-рπ-зв'язування. Отримані результати доповнюють дані попередніх досліджень та дозволяють краще зрозуміти роль внутрішньо-молекулярних взаємодій у стабілізації π-комплексів Cu(I) із біфункціональними лігандами.

Ключові слова: π-комплекси Cu(I), малеїнова кислота, DFT, QTAIM, дπ-рπ-зв'язування, фармацевтична хімія.

ВСТУП. Комплексні сполуки купруму, зокрема π -комплекс Cu(I) володіють яскраво вираженими бактерицидними [1] властивостями, тому їх можна використовувати для створення новітніх препаратів у фармацевтичній хімії. В таких комплексах іон Cu^+ може бути стабілізованим за рахунок $d\pi$ - $rp\pi$ -зв'язування між d -орбіталями іона Cu^+ та p -орбіталями молекул ненасиченого органічного ліганду. В літературі, як правило, такими лігандами можуть виступати складні ароматичні та гетероциклічні сполуки зі змішаними функціональними групами.

Такі ліганди можуть мати водночас ненасичений $\text{C}=\text{C}$ -фрагмент з одного боку, а з іншого – електродонорний фрагмент у вигляді гетероатома ароматичної системи, наприклад, атома Нітрогену [2, 3].

Також аналіз літератури показує, що у складі такого типу комплексів можуть бути декілька лігандів, які з точки зору стабілізації виконують різні функції. Наприклад, π -ліганди можуть координуватися за рахунок $d\pi$ - $rp\pi$ -зв'язування, а σ -ліганди, з іншого боку, можуть координуватися гетероатомами (як правило, Нітрогену [4]) ароматичних систем, електродонорними функціональними групами, які мають атом Сульфуру [5] або Оксигену [6], а також утворювати галогенідні містки [7]. Або навіть водночас утворювати π -зв'язок із $\text{C}=\text{C}$ -фрагментом, σ -зв'язок із гетероциклічним Нітрогеном та зв'язуватися галогенідним містком на прикладі галогенідного π -комплексу купрум(I) із N-аліл-5-(3-піридил)-2H-тетразолу (рис. 1) [8].

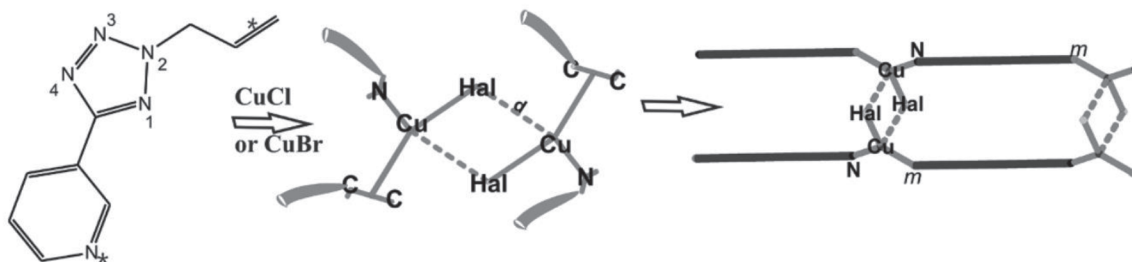


Рис. 1. Галогенідний місток на прикладі π -комплексу Cu(I) із N-аліл-5-(3-піридил)-2H-тетразолу [8]

Fig. 1. Halide bridge on the example of the π -complex of Cu(I) with N-allyl-5-(3-pyridyl)-2H-tetrazole [8].

Але при цьому слід зазначити, що синтез π -комплексів Cu(I) зі складними гетероциклічними сполуками є певною мірою ускладненим через складність та багатостадійність процесів синтезу самих лігандів, а також їхньою дорожнечою, що може бути перешкодою в практичному застосуванні. Крім цього, в органічних розчинниках

(особливо в полярних апротонних) синтез комплексів у твердому стані протікає більш ускладнено, ніж у водному середовищі, оскільки в більшості випадків молекули органічного розчинника утворюють міцніші зв'язки з іонами Купруму, ніж із молекулами води [9]. Але при виборі водного середовища як розчинника реагентів

для синтезу π -комплексів виникає проблема розчинення органічних лігандів. І таку проблему вирішують шляхом оптимального підбору ненасичених органічних лігандів, які мають більшу частину гідрофільних фрагментів на протизагу гідрофобним.

Таким чином, ліганд повинен бути: економічно та практично доступним, мати в своєму складі водночас захисний від полімеризації ненасичений $C=C$ -фрагмент та електродонорну функціональну групу, яка здатна компенсувати позитивний заряд іонів Cu^+ . При цьому бажано, щоб такий ліганд не мав занадто великих гідрофобних фрагментів. І до таких кандидатів, які відповідають вищенаведеним критеріям, можна віднести геометричні ізомери бурштинової кислоти, особливо її *цис*-ізомер – малеїнову кислоту, через її високу розчинність у водному розчині.

Оскільки вона має дві карбоксильні групи, то одна з них пов'язана внутрішньо-молекулярним водневим зв'язком, чим додатково стабілізує іншу карбоксильну групу, і це призводить до покращення ди-

соціації за першим ступенем та погіршення за другим. Крім того, малеїнова кислота має $C=C$ -фрагмент, оточений з обох боків карбоксильними групами, що сприяє рівноважному розподілу заряду на sp^2 -гібридизованих атомах Карбону та, відповідно, стабілізації від полімеризації на протизагу акрилової кислоти, яка має одну карбоксильну групу, де утворення π -комплексу Cu^+ з останньою може призводити до полімеризації. Таким чином, малеїнова кислота є оптимальним варіантом для синтезу π -комплексів $Cu(I)$. У працях [10,11] активно досліджували π -комплекс іонів Cu^+ та Cu^0 з малеїною кислотою в молекулярній та депротонованих формах у водному розчині за допомогою квантово-хімічного моделювання DFT-методом. Але було помічено, що π -комплекс Cu^+ з молекулою або аніоном малеїнової кислоти, де була дисоційована одна карбоксильна група, не утворювали внутрішньо-молекулярного водневого зв'язку з іншою карбоксильною групою, що суперечить рентгеноструктурним даним праць [6, 12] (рис. 2).

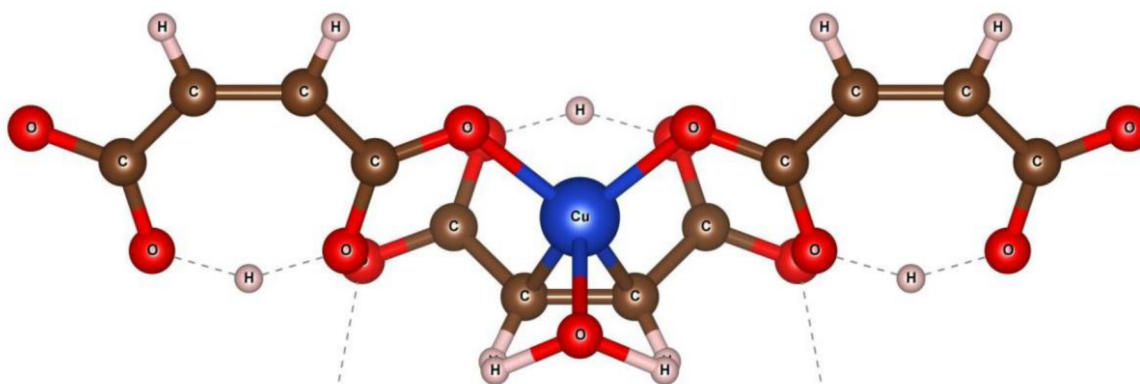


Рис. 2. Модель кристалічної структури $[Cu(HM)(H_2O)]$ на основі рентгеноструктурних даних [6]

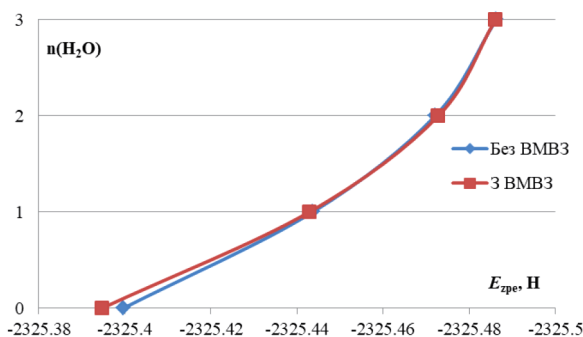
Fig. 2. Model of the crystal structure of $[Cu(HM)(H_2O)]$ based on X-ray diffraction data [6].

Тому було необхідно провести повторне квантово-хімічне моделювання за аналогічною методикою, як у роботі [10], для π -комплексів Cu^+ з молекулярною та депротонованою формою (за першим ступенем) малеїнової кислоти, але з врахуванням внутрішньо-молекулярного водневого зв'язку (ВМВЗ) для молекули малеїнової кислоти та порівняти з даними роботи [10].

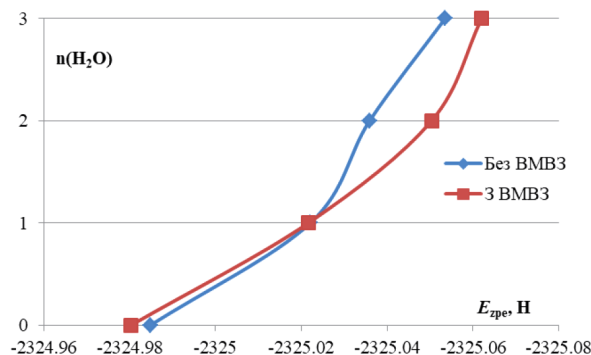
ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Оптимізацію комплексів та лігандів проводили за допомогою програми Gaussian 09 із використанням базисного набору Wachters+f [13] для іонів Купруму та 6-311G(d, p) для атомів Карбону, Оксигену, Гідрогену. Усі розрахунки проводили на рівні DFT за допомогою функціоналу B3LYP. Сольватаційні ефекти було враховано за допомогою моделі поляризаційного

континууму PCM. За допомогою програми AIM2000 проведено топологічний аналіз функцій розподілу електронної густини $\rho(r)$ за методом QTAIM [14]. Існування міжатомної взаємодії було зафіксовано за наявності критичної точки типу (3, -1) між центральним атомом Cu^+ та sp^2 -гібридними атомами Карбону.

Квантово-хімічне моделювання показало, що наявність ВМВЗ суттєвим чином не впливає на електронну енергію системи (рис. 2, а). Винятком є комплекс $[\text{Cu}^+(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})_2]$ та $[\text{Cu}^+(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})_3]$ ($\text{HM}^- = \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4^-$), для яких спостерігаємо стабілізацію системи. Тобто, ці комплекси, відповідно, є на 22.32 та 37.02 кДж/моль більш енергетично вигідними, ніж зазначені в роботі [10] (рис. 3, б).



а



б

Рис. 3. Залежність повної електронної енергії комплексів:
а – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})(\text{H}_2\text{O})_n]$, б – $[\text{Cu}^+(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})_n]$

Fig. 3. The dependence of the total electronic energy of the complexes:
а – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})(\text{H}_2\text{O})_n]$, б – $[\text{Cu}^+(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})_n]$.

Було показано, що синергічний вплив молекул води на стійкість дп-рп-зв'язування між іонами Cu^+ та ненасиченим ($\text{C}=\text{C}$)-фрагментом кислоти зберігається

аналогічно, як у роботі [10]. Крім цього, було підтверджено закономірність зміни взаємного впливу молекул води на π -зв'язок, за якого найвищий максимум енергії

зв'язування спостерігаємо для комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{H}_2\text{M} - \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$) (рис. 4, а) зі значенням -131.15 кДж/моль, а значенням водневого зв'язку -76.23 кДж/моль (1.611 Å).

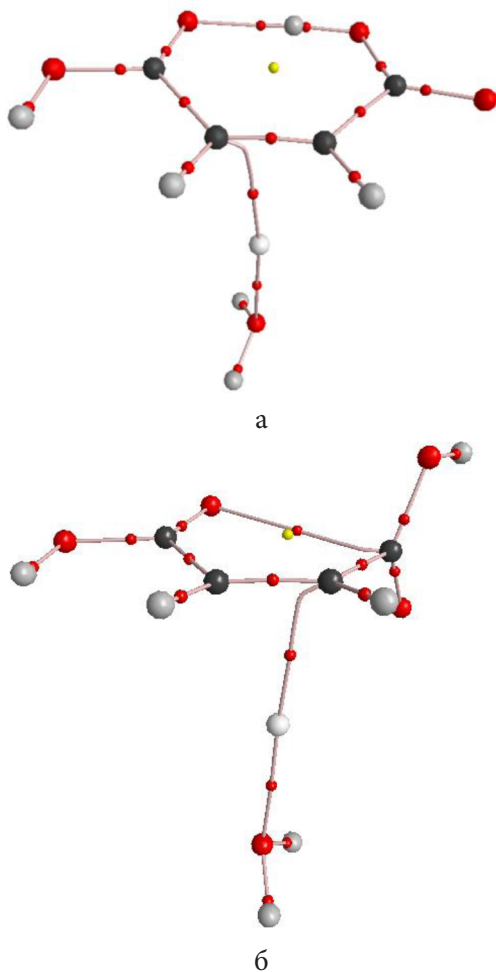
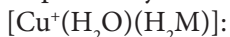
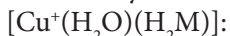


Рис. 4. Молекулярні графи з критичними точками електронної густини комплексу



а – з ВМВЗ; б – без ВМВЗ [10]

Fig. 4. Molecular graphs with critical points of the electron density of the complex



а – with an intramolecular bond;
б – without it [10].

У π -комплексах $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HM})]$ спостерігаємо розвертання депротонованої карбоксильної групи. На рис. 5 показано значення торсійних кутів $\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ на прикладі комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HM}^-)]$. Як видно з рис. 5, ступінь такого розвертання залежав водночас від кількох чинників. Перш за все незначне розвертання депротонованої карбоксильної групи відбувається через утворення водневих зв'язків між COO^- та молекулами води у внутрішній координаційній сфері комплексів $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)(\text{H}_2\text{O})_2]$ та $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$ (рис. 5, а, б) з енергіями зв'язування -58.46 та -54.32 кДж/моль, а також значеннями торсійних кутів, -26.89° та -29.57° відповідно. Більш помітно на таке розвертання впливає утворення міцного σ -зв'язку (-116.00 кДж/моль) між іонами Cu^+ та COO^- -групою, як у $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)]$ (рис. 5, г), де значення торсійного кута $\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ складає 55.87° . При цьому карбоксильна група повертає в протилежний бік на відміну від комплексів на рис. 5, а, б. Дещо подібне спостерігаємо для комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{HM}^-)]$, у якого торсійний кут $\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ має значення 21.27° , тобто також повернутий вниз. Але попри це таке положення можна назвати «нормальним» порівняно з іншими комплексами на рис. 5, оскільки на його положення впливає лише ВМВЗ із сусідньою карбоксильною групою. В глобальному аспекті на цей ефект також можуть впливати молекули води, які розташовані у зовнішній координаційній сфері комплексу. Порівнюючи з даними роботи [10], у комплексах без врахування ВМВЗ карбоксильна група є розвернутою за замовчуванням як для молекулярної, так і для депротонованих форм малеїнової кислоти.

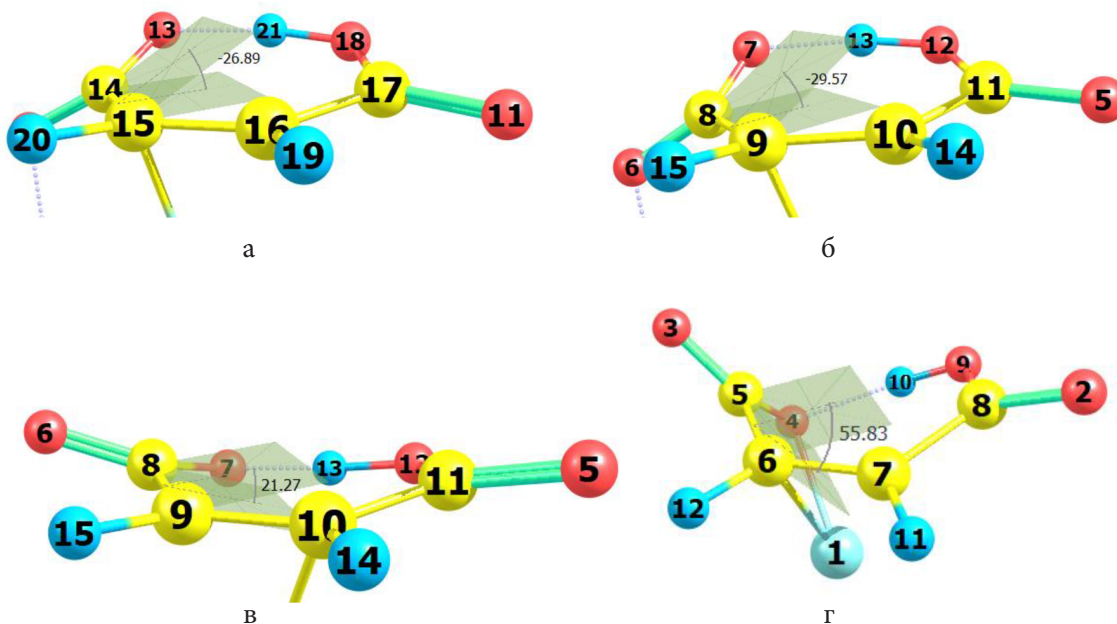


Рис. 5. Розвертання карбоксильної групи відносно площини подвійного C=C-зв'язку для комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HM}^-)]$: а – $n = 3$; б – $n = 2$; в – $n = 1$; г – $n = 0$

Fig. 5. Unfolding of the carboxyl group relative to the plane of the double C=C-bond for the complexes $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HM}^-)]$: а – $n = 3$; б – $n = 2$; в – $n = 1$; г – $n = 0$.

А утворення зв'язків із молекулами H_2O та іонами Cu^+ значною мірою не впливають на зміну торсійного кута в (O-C-C=C)-фрагменті.

На прикладі комплексу $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)]$ (рис. 6, а) було показано, як наочно проявляється конкуруюча взаємодія між π -зв'язком ($\text{Cu}^+-\text{C}=\text{C}$) (-88.34 кДж/моль) та σ -зв'язком (Cu^+-COO^-) (-116.00 кДж/моль), яка, своєю чергою, впливає на ВМВЗ між двома карбоксильними групами та становить -47.81 кДж/моль (1.757 Å), тобто є в 3.5 разів слабкішим, ніж у комплексі $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{HM}^-)]$, в якому енергія зв'язування та між-атомна відстань ВМВЗ складають -166.22 та 1.387 Å відповідно (табл. 1).

Встановлено, що π -зв'язок комплексу $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)]$ без врахування ВМВЗ на

4 кДж/моль є більш енергетично вигіднішим. Тобто, в цьому випадку ВМВЗ суттєво не впливає на дп-рп-зв'язування.

Підтверджено наявність критичної точки (3;+1) для комплексів $[\text{Cu}^+(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})_2]$ та $[\text{Cu}^+(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})_3]$ із ВМВЗ, в яких утворюється шестичленний цикл (рис. 7, а та рис. 8, а).

А ось у комплексах без ВМВЗ спостерігаємо значне розвертання обох карбоксильних груп через утворення додаткових зв'язків. Наприклад, для $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HM}^-)]$ без ВМВЗ утворюються два цикли електронної густини, один чотиричленний, у якому іон Cu^+ утворює σ -зв'язок з Оксигеном депротонованої карбоксильної групи (-85.30 кДж/моль).

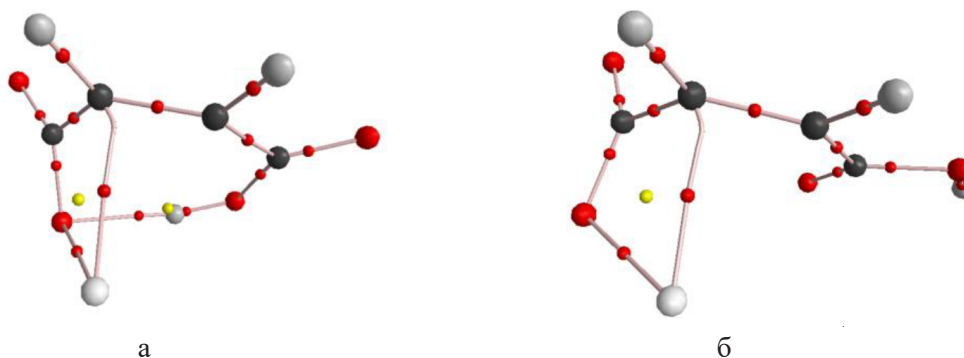


Рис. 6. Молекулярні графи з критичними точками електронної густини комплексу $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)]$: а – з ВМВЗ; б – без ВМВЗ [10]

Fig. 6. Molecular graphs with critical points of the electron density of the complex $[\text{Cu}^+(\text{HM}^-)]$: а – with intramolecular hydrogen bonding; б – without it [10].

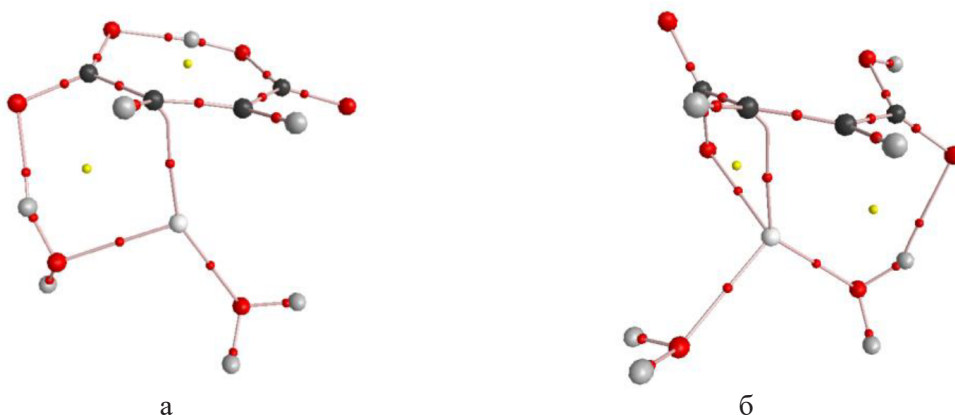


Рис. 7. Молекулярні графи з критичними точками електронної густини комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HM}^-)]$: а – з ВМВЗ; б – без ВМВЗ [10]

Fig. 7. Molecular graphs with critical points of the electron density of the complex $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HM}^-)]$: а – with intramolecular hydrogen bonding; б – without it [10].

Другий цикл є менш яскраво вираженим і є семичленним із замиканням між Гідроґеном молекули води та карбоксильним Оксигеном (-20.61 кДж/моль).

Було показано, що значення ефективного заряду центрального іона для малеїнати-них π -комплексів Cu^+ із врахуванням ВМВЗ мало більш позитивне значення порівняно з π -комплексами роботи [10] (табл. 1), що

може мати вплив при розрахунках кон-стант стійкості.

На рис. 9 видно, як розподіляється ефективний заряд між комплексами $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})(\text{H}_2\text{O})_3]$ з врахуванням ВМВЗ та без нього. А також показано міжатомні відстані в комплексах, зокрема водневого зв'язку (рис. 9, а) з міжатомною відстанню $1,594 \text{ \AA}$ та, відповідно, енергією зв'язування $-81,51$ кДж/моль.

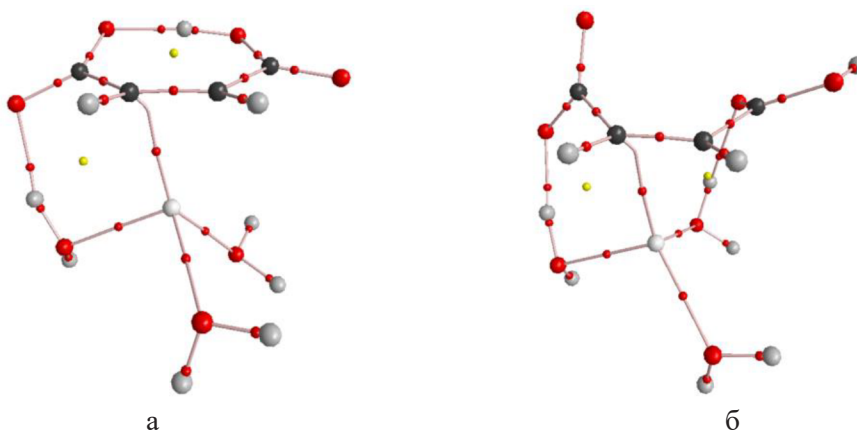


Рис. 8. Молекулярні графи з критичними точками електронної густини комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]$: а – з ВМВЗ; б – без ВМВЗ [10]

Fig. 8. Molecular graphs with critical points of the electron density of the complex $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]$: а – with intramolecular hydrogen bonding; б – without it [10].

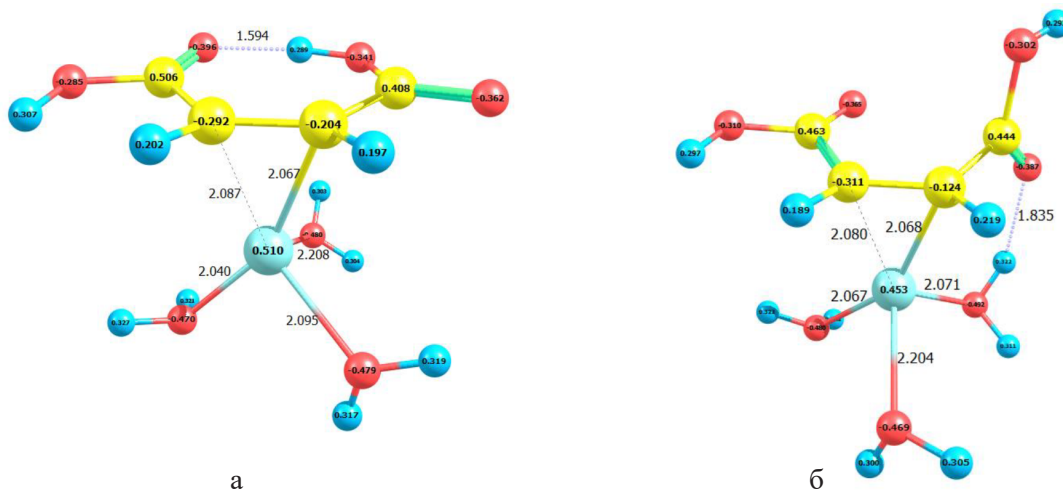


Рис. 9. Молекулярні графи з критичними точками електронної густини комплексу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{M})]$: а – з ВМВЗ; б – без ВМВЗ [10]

Fig. 9. Molecular graphs with critical points of the electron density of the complex $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{M})]$: а – with intramolecular hydrogen bonding; б – without it [10].

Видно, що для комплексу ефективний заряд центрального іона з врахуванням ВМВЗ на 0,057 більший, ніж без його врахування (рис. 9). Таким чином комплекс на рис. 9, а є стійкішим, ніж на рис. 9, б. Тобто, за рахунок стабілізації молекул малеїнової кислоти ВМВЗ зменшується передача елек-

тронної густини на іони Cu^+ . При цьому також видно, що у $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{M})]$ енергія зв'язування між Cu^+ та $\text{C}=\text{C}$ -фрагментом становить -126.15 кДж/моль, а без ВМВЗ -129.75 кДж/моль. Тобто, міцність дп-рп-зв'язування не характеризує загальну стабільність комплексу.

Таблиця 1

Порівняння розрахункових параметрів малеїнатних π -комплексів Cu(I) із ВМВЗ та без нього

Table 1.

Comparison of calculated parameters of Cu(I) maleate π -complexes with and without intramolecular hydrogen bonding.

Комплекс	З врахуванням ВМВЗ				Без ВМВЗ [10]		
	$Z_{\text{eff}}(\text{Cu})$	$E_b(\text{Cu}-\text{C}=\text{C}),$ кДж/моль	$E_{\text{ZPE}},$ кДж/ моль	$r(\text{H-bond}),$ Å	$Z_{\text{eff}}(\text{Cu})$	$E_b(\text{Cu}-\text{C}=\text{C}),$ кДж/моль	$E_{\text{ZPE}},$ кДж/ моль
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})(\text{H}_2\text{O})_3]$	0.510	-126.15	-2325.4861	1.594	0.453	-129.75	-2325.4862
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})(\text{H}_2\text{O})_2]$	0.522	-131.15	-2249.0394	1.617	0.489	-135.56	-2249.0387
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})(\text{H}_2\text{O})]$	0.524	-128.01	-2172.5760	1.611	0.473	-125.43	-2172.5768
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{M})]$	0.780	-116.38	-2096.0945	1.614	0.673	-95.51	-2096.0995
$[\text{Cu}^+(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})_3]$	0.412	-124.65	-2325.0620	1.474	0.372	-122.44	-2325.0535
$[\text{Cu}^+(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})_2]$	0.449	-128.72	-2248.6167	1.489	0.355	-109.40	-2248.6026
$[\text{Cu}^+(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})]$	0.435	-128.96	-2172.1549	1.387	0.383	-99.08	-2172.1554
$[\text{Cu}^+(\text{HM})]$	0.576	-88.34	-2095.6803	1.757	0.539	-92.61	-2095.6848

ВИСНОВКИ. Встановлено, що внутрішньо-молекулярний водневий зв'язок у малеїновій кислоті не має істотного впливу на електронну енергію системи більшості π -ацидоаквакомплексів Cu^+ , однак забезпечує додаткову стабілізацію для комплексів із двома та трьома молекулами води у внутрішній координаційній сфері.

Показано, що внутрішньо-молекулярний водневий зв'язок у молекулі малеїнової кислоти зменшує електронну густину, яку ліганд передає до іона Cu^+ , що призводить до більш позитивного значення ефективного заряду центрального атома та впливає на параметри $d\pi$ - $r\pi$ -зв'язування у $(\text{Cu}^+-\text{C}=\text{C})$ -фрагменті.

За присутності внутрішньо-молекулярного водневого зв'язку у депротонованій формі кислоти (HM^-) відбувається зменшення конкуруючого впливу між σ -зв'язком (Cu^+-COO^-) та π -зв'язком ($\text{Cu}^+-\text{C}=\text{C}$), що змінює геометрію комплексу, зокрема значення торсійних кутів у карбоксильному фрагменті.

За допомогою топологічного аналізу електронної густини підтверджено утворення циклів електронної густини у структурах із внутрішньо-молекулярним водневим зв'язком, які відсутні у відповідних ізомерах без цього зв'язку.



ПОДЯКА. Роботу було написано у межах держбюджетних науково-дослідних тем Міністерства освіти і науки України «Розвиток теоретичних основ управління процесами електрохімічного виділення металоорганічних нанорозмірних кластерів та матеріалів на їхній основі» (2016–2018 рр. № 0116U003342), «Електродні реакції π -комплексів 3d-металів» (2019–2021 рр. № 0119U100977), «Функціональні композити на основі сполук 3d-металів. Синтез та властивості» (2022–2024 рр. № 0122U001464).

QUANTUM CHEMICAL MODELING OF THE EFFECT OF INTRAMOLECULAR HYDROGEN BONDING OF MALEIC ACID ON THE STRUCTURE OF MALEIC π -AQUACOMPLEXES COPPER(I).

S. Smirnov^a, N. Yelahina^a, Y. Osokin^b

^a State Establishment «Luhansk State Medical University»,
36 16 Lypnya St., 33028 Rivne, Ukraine;

^b Bogolyubov Institute for Theoretical Physics,
4-B Metrohichna str., 03143 Kyiv, Ukraine,
*e-mail: osokin@cf.dnu.dp.ua

The article investigates the influence of intramolecular hydrogen bonding in the maleic acid molecule on the structure and stability of π -acidoaqua complexes of copper(I) using quantum-chemical modeling (DFT/B3LYP).

A comparative analysis of geometric and energy parameters between π -acidoaqua complexes with maleic acid of different structures with and without intramolecular hydrogen bonding was performed. The features of the coordination of Cu^+ ions with the unsaturated $\text{C}=\text{C}$ fragment of maleic acid, as well as the interaction with water molecules in the internal coordination sphere, are considered. It is shown that the presence of an intramolecular hydrogen bond in the acid molecule only partially affects the electronic energy of the system, but is able to stabilize some complexes, in particular $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ and $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^0$, compared with the results of modeling without taking into account the intramolecular hydrogen bond. An analysis of the topology of the electron density was carried out, critical points were identified, which indicate the formation of six- and seven-membered rings in structures with an intramolecular hydrogen bond. It is shown that in complexes with intramolecular hydrogen bond for acids deprotonated by the first degree, a slight unfolding of the carboxyl group was observed. And it also significantly affects the distribution of the effective charge, in particular Cu^+ ions. Calculations showed that intramolecular hydrogen bonding reduces the electron density that maleic acid transfers to the Cu^+ ion, which affects the effective charge of the latter, as well as the $d\pi$ - $p\pi$ -binding energies. The obtained results complement the data of previous studies and allow a better understanding of the role of intramolecular interactions in the stabilization of π -complexes of Cu(I) with bifunctional ligands.

Keywords: π -complexes Cu(I) , maleic acid, DFT, QTAIM, $d\pi$ - $p\pi$ -bonding, pharmaceutical chemistry.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ashraf J., Riaz M. A. Biological potential of copper complexes: a review. *Turkish Journal of Chemistry*. 2022. **46** (3). P. 595–623. doi: 10.55730/1300-0527.3356.
2. Fedko A. M., Slyvka Y. I., Goreshnik E. A., Jędryka J., Rakus P., Morozov D. Crystal structure, computational study and nonlinear optical properties of the novel copper(I) π, σ -complexes based on 3,4-diphenyl-5-allylsulfanyl-4H-1,2,4-triazole. *Journal of Molecular Structure*. 2025. **1319**, 139552. doi: 10.1016/j.molstruc.2024.139552
3. Slyvka Y. I., Goreshnik E. A., Pokhodylo N. T., Mys'kiv M. G. Cu(NH₂SO₃) π -Complexes with Allyl Derivatives of 1,3,4-Thiadizoles: Synthesis and Structural Formation Through Weak Interactions. *Journal of Chemical Crystallography*. 2022. P. 1–9. doi: 10.1007/s10870-021-00906-0
4. Mehara J., Watson B. T., Noonikara-Poyil A., Zacharias A. O., Roithová J., Rasika Dias H. V. Binding Interactions in Copper, Silver and Gold π -Complexes. *Chemistry–A European Journal*. 2022. **28** (13). e202103984. doi: 10.1002/chem.202103984
5. Fedorchuk A., Goreshnik E., Slyvka Y., Mys'kiv M. Cu (I) Arylsulfonate π -Complexes with 3-Allyl-2-thiohydantoin: The Role of the Weak Interactions in Structural Organization. *Acta Chimica Slovenica*. 2020. **67** (4). doi: 10.17344/acsi.2020.6045
6. Laguta O. V., Vargalyuk V. F., Polonskyy V. A., Kushnerov O. I. Features of the structure of copper-containing composites based on Cu⁺ maleate complexes. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2023. **31** (4). P. 727–733. doi: 10.15421/jchemtech.v31i4.290194
7. Tomšič S., Košmrlj J., Pevec A. Four Different Crystalline Products from One Reaction: Unexpected Diversity of Products of the CuCl₂ Reaction with N-(2-Pyridyl) thiourea. *Acta Chimica Slovenica*. 2020. **67** (4). P. 1290–1300. doi: 10.17344/acsi.2020.6252
8. Slyvka Y., Goreshnik E., Pavlyuk O., Mys'kiv M. Copper (I) π -complexes with allyl derivatives of heterocyclic compounds: structural survey of their crystal engineering. *Central European Journal of Chemistry*. 2013. **11**. P. 1875–1901. doi: 10.2478/s11532-013-0323-3
9. Крупій Ф. А., Осокін Є. С. Квантово-хімічне моделювання фумаратних та малеїнатних π -комплексів іонів Cu⁺ в розчині диметилсульфоксиду. *Хімічні проблеми сьогодення*. 2024. P. 54–54.
10. Vargalyuk V. F., Osokin Y. S., Polonskyy V. A., Glushkov V. N. Features of (d π -p π)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2019. **27** (2). P. 148–157. doi: 10.15421/081916
11. Vargalyuk V. F., Osokin Y. S., Polonskyy V. A. Formation of the π -complexes of copper atoms with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous medium. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2020. **28** (2). P. 153–116. doi: 10.15421/082016
12. Zavalij Y.P., Mys'kiv M.H., Hladyshchevskiy E.I. Crystal structure of the monohydrate of copper(I) acid maleate. *Kristallografiya*. 1985. **30** (4). P. 688–691.
13. Wachters A. J. Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms. *The Journal of Chemical Physics*. 1970. **52** (3). P. 1033–1036.
14. Cortés-Guzmán F., Bader R. F. Complementarity of QTAIM and MO theory in the study of bonding in donor–acceptor complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 2005. **249** (5–6). P. 633–662.

REFERENCES

1. Ashraf J., Riaz M. A. Biological potential of copper complexes: a review. *Turkish Journal of Chemistry*. 2022. **46** (3): 595–623. doi: 10.55730/1300-0527.3356.
2. Fedko A. M., Slyvka Y. I., Goreshnik E. A., Jędryka J., Rakus P., Morozov D. Crystal structure, computational study and nonlinear optical properties of the novel copper(I) π, σ -complexes based on 3,4-diphenyl-5-allylsulfanyl-4H-1,2,4-triazole. *Journal of Molecular Structure*. 2025. **1319**, 139552. doi: 10.1016/j.molstruc.2024.139552
3. Slyvka Y. I., Goreshnik E. A., Pokhodylo N. T., Mys'kiv M. G. Cu(NH₂SO₃) π -Complexes with Allyl Derivatives of 1,3,4-Thiadizoles: Synthesis and Structural Formation Through Weak Interactions. *Journal of Chemical Crystallography*. 2022. 1–9. doi: 10.1007/s10870-021-00906-0
4. Mehara J., Watson B. T., Noonikara-Poyil A., Zacharias A. O., Roithová J., Rasika Dias H. V. Binding Interactions in Copper, Silver and Gold π -Complexes. *Chemistry–A European Journal*. 2022. **28** (13): e202103984. doi: 10.1002/chem.202103984
5. Fedorchuk A., Goreshnik E., Slyvka Y., Mys'kiv M. Cu (I) Arylsulfonate π -Complexes with 3-Allyl-2-thiohydantoin: The Role of the Weak Interactions in Structural Organization. *Acta Chimica Slovenica*. 2020. **67** (4). doi: 10.17344/acsi.2020.6045
6. Laguta O. V., Vargalyuk V. F., Polonskyy V. A., Kushnerov O. I. Features of the structure of copper-containing composites based on Cu⁺ maleate complexes. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2023. **31** (4): 727–733. doi: 10.15421/jchemtech.v31i4.290194 (in Ukrainian)
7. Tomšič S., Košmrlj J., Pevce A. Four Different Crystalline Products from One Reaction: Unexpected Diversity of Products of the CuCl₂ Reaction with N-(2-Pyridyl) thiourea. *Acta Chimica Slovenica*. 2020. **67** (4): 1290–1300. doi: 10.17344/acsi.2020.6252
8. Slyvka Y., Goreshnik E., Pavlyuk O., Mys'kiv M. Copper (I) π -complexes with allyl derivatives of heterocyclic compounds: structural survey of their crystal engineering. *Central European Journal of Chemistry*. 2013. **11**: 1875–1901. doi: 10.2478/s11532-013-0323-3
9. Krupii F. A., Osokin Y. S. Kvantovo-khimichne modeliuвання fumaratnykh ta maleinatnykh π -kompleksiv ioniv Cu⁺ v rozchyni dimetylsulfoksydu. *Current Chemical Problems*. 2024. 54–54. (in Ukrainian).
10. Vargalyuk V. F., Osokin Y. S., Polonskyy V. A., Glushkov V. N. Features of ($d\pi$ - $p\pi$)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2019. **27** (2): 148–157. doi: 10.15421/081916 (in Ukrainian).
11. Vargalyuk V. F., Osokin Y. S., Polonskyy V. A. Formation of the π -complexes of copper atoms with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous medium. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2020. **28** (2): 153–116. doi: 10.15421/082016 (in Ukrainian).
12. Zavalij Y.P., Mys'kiv M.H., Hladyshchevskiy E.I. Crystal structure of the monohydrate of copper(I) acid maleate. *Kristallografiya*. 1985. **30** (4), 688–691. (in Ukrainian).
13. Wachters A. J. Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms. *The Journal of Chemical Physics*. 1970. **52** (3), 1033–1036. doi: 10.1063/1.1673095
14. Cortés-Guzmán F., Bader R. F. Complementarity of QTAIM and MO theory in the study of bonding in donor-acceptor complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 2005. **249** (5–6), 633–662. doi: 10.1016/j.ccr.2004.08.022

Стаття надійшла 20.03.2025.

BIOAVAILABLE PLASTIC: FROM COGNITIVE DECLINE IN THE OLD TO HORMONAL DISRUPTION IN THE YOUNG.

Jianlin Han¹, Alicja Wzorek², Karel D. Klika³, Taizo Ono⁴, Vadim A. Soloshonok^{5,6*}

¹ Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

² Institute of Chemistry, Jan Kochanowski University in Kielce, Uniwersytecka 7, 25–406 Kielce, Poland

³ Research and Development Center, Archer Daniels Midland, 1001 N Brush College Rd., Decatur, IL 62521, USA;

⁴ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2266–98, Anagahora, Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya, 463–8560, Japan;

⁵ Department of Organic Chemistry I, Faculty of Chemistry, University of the Basque Country UPV/EHU, Paseo Manuel Lardizábal 3, 20018 San Sebastián, Spain;

⁶ IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, María Díaz de Haro 3, Plaza Bizkaia, 48013 Bilbao, Spain

email: vadimsoloshonok@gmail.com

Dedication: To Casey and Calley Means, fearless science and health advocates, for their inspiring work in redefining wellness and empowering individuals to take charge of their metabolic destinies.

Micro-/nanoplastics represent a ubiquitous environmental contaminant with potential adverse effects across all living organisms. Ongoing research consistently reveals new and expands upon existing concerns regarding plastic exposure. Notably, emerging evidence suggests a link between plastic exposure and premature cognitive decline in older adults, potentially contributing to the onset or exacerbation of neurodegenerative diseases associated with dementia. Furthermore, endocrine-disrupting chemicals derived from plastics have been implicated in hormonal imbalances, potentially resulting in the masculinization of female development and the feminization of male development. If unmitigated, these impacts could precipitate a substantial and unforeseen environmental health crisis. This Perspective employs a chemistry-based approach to elucidate plastic-related health issues and introduces the concept of bioavailable plastic, i.e. plastic particles smaller than 2.5 μm capable of biological barrier penetration. We highlight lipophilicity as the key physicochemical property responsible for the uptake of these particles within organisms particularly their accumulation in adipose tissues, including the brain. Furthermore, we propose a solvation-assisted

desorption mechanism whereby oligomeric molecules released from plastics in fatty tissues generate mono- and dicarboxylic acids that mimic endogenous fatty acids. These exogenous fatty acids can integrate into phospholipid and glycolipid biosynthesis becoming components of cell membranes and myelin sheaths. These considerations should stimulate research aimed at neurological health protection in an increasingly plastic-laden environment, though the broader implications of this integration are of significant concern. Mechanistic understanding of the link between bioavailable plastic exposure and central nervous system disorders is crucial for informing transformative policy changes and preventive measures to safeguard future generations' health. To empower readers with actionable strategies for reducing plastic exposure, we offer several recommendations. Notably, limiting the consumption of fatty animal products, especially pork fat (salo) is advised. While salo is a culturally significant food, it appears to be a major reservoir for plastic particles, particularly those smaller than 200 nm, i.e. bioavailable plastic. These nanoparticles, due to their ability to traverse biological barriers in humans, pose a considerable risk. This Perspective seeks to underscore the critical need for comprehensive research into the long-term health effects of microplastics highlighting their pervasive presence and potential hidden dangers.

Key words: Bioavailable Plastic, Micro-/Nanoplastics, Environmental Contaminants, Environmental Health Crisis Systemic Pollution, Particle Size Distribution, Biological Barrier Penetration, Cognitive Decline, Neurotoxicity, Plastic Additives, Bisphenols, Phthalates, Hormonal Disruption, Endocrine System, Lipophilicity, Lipid-Mediated Transport, Adipose Tissue Accumulation, Salo (Ukrainian Cured Fat), Solvation-Assisted Desorption, Endogenous/Exogenous Fatty Acids.

INTRODUCTION. The widespread adoption of synthetic polymers, including plastics and fibers, since the 1950's has fundamentally altered material consumption patterns [1–3]. While offering demonstrable advantages in terms of cost and functional longevity, the rapid escalation of plastic production – from 1.5 million metric tons in 1950 to 413.8 million metric tons in 2023 with projected increases to 590 million metric tons by 2050 – presents a critical environmental challenge [4]. The societal perception of plastics as synonymous with hygiene and sterility has obscured the potential for deleterious effects on ecosystems and human health. Emerging evidence sug-

gests that the accumulation of plastic debris, particularly micro- and nanoplastics, may contribute to significant ecological disruption and biological toxicity, potentially impacting the viability of diverse life forms [5–10].

Since approximately 2020, the scientific discourse has increasingly focused on the pervasive dispersion of microplastics throughout the Earth's systems, mirroring historical observations of microbial ubiquity. Microplastic particles have been quantified across a range of environmental compartments, from the cryosphere (polar regions) [11–14] and lithosphere (deep-sea trenches, mountain peaks) [15, 16] to the atmosphere (cloud formations)

[17] and hydrosphere (oceanic sediments) [18–21]. Furthermore, evidence of bioaccumulation in diverse organisms, including human populations, highlights systemic exposure via respiratory [22], digestive [23], and cutaneous (dermal absorption) routes [24].

Recent studies have revealed an alarming amount of data depicting the pervasive presence of microplastics and their significant impact on the environment and human health [25–29]. However, the actual situation is likely far worse due to limitations in current analytical and capture methods [30]. For example, research indicates that the amount of microplastics in the environment is vastly underestimated. Specifically, data show that when nets with a 100 μm mesh are used, the microplastic particle numbers are 2.5 times and 10 times greater than nets with 333 and 500 μm meshes, respectively, are used. Moreover, it is estimated that microplastic particle numbers might possibly exceed 3,700 particles/ mm^3 when nets with a 1 μm mesh size are employed [31]. Furthermore, thousands of additives are utilized to enhance the durability, flexibility, color, flame retardancy, and/or strength of plastics. These additives, predominantly aromatic organic compounds, often are only bound to superficial regulation by authorities. As plastics degrade, these chemicals are released into the environment and permeate various forms of life [32–34]. Unfortunately, a similar scenario is observed with the regulation of numerous chemical additives in the food industry. Given the prolonged lifespan of various plastics, anywhere from 20–1,000 years, it seems that we are merely at the nascent stages of the microplastic pandemic [35].

Despite the surge in research activity in the field of microplastics, the novelty of the sub-

ject matter has resulted in a lack of systematic approaches leaving critical areas of impact unaddressed. While the scientific community is actively exploring the pervasive presence and consequences of microplastics, certain key aspects remain overlooked due to the nascent stage of the research. As a result, there is an urgent need for a more comprehensive and organized framework to ensure that all relevant environmental and health implications are thoroughly investigated and understood. In this Perspective we address the ongoing debate and lack of consensus regarding the size classification of microplastics and the end-products of their degradation [36]. Importantly, we introduce the concept of *bioavailable plastic*, emphasizing their impact on living organisms, including humans. This approach prioritizes understanding the interactions between microplastics and biological systems, highlighting the significance of their effects on health and the environment. In our view, the ability of microplastics to penetrate biological barriers is of paramount concern. Additionally, we delve into the often underdiscussed and occasionally misrepresented issue of the physicochemical properties of microplastics and their end-products. Understanding these properties will enable us to map the preferential distribution and accumulation of microplastics within the body and guide future research efforts. Considering the limited effectiveness of governmental regulation on microplastics, we provide practical recommendations throughout this discussion. Our aim is to empower readers to take proactive steps in managing their exposure to microplastics, fostering a sense of personal agency and responsibility in addressing this pressing issue.

Plastic degradation and end-products.

The major types of plastics (Fig. 1) – polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyvinyl chloride (PVC), polystyrene (PS), polyurethane (PUR), and polyethylene terephthalate (PET) – account for more than 80% of the plastic market [37]. These materials are widely used in various applications, including packaging, construction materials, automobiles, and consumer goods, making them the dominant types of plastics in the markets. PUR and PET can undergo hydrolysis under specific environmental conditions (either slightly basic or slightly acidic) and therefore they are not ty-

pically considered the primary culprits in discussions on the “plastic apocalypse” [38, 39]. Nonetheless, both PUR and PET still contribute to plastic pollution and environmental issues making it essential to consider their impact and seek sustainable alternatives whenever possible. In sharp contrast, PE, PP, PVC, and PS are chemically inert and can persist in environmental conditions for a very long time. The decomposition of this group of plastics, which contribute approximately 70% of worldwide pollution, is a highly complex and multifaceted process [40].

	Polyethylene (PE)	Polypropylene (PP)	Polyvinyl chloride (PVC)	Polystyrene (PS)
Demand distribution	~30%	~20%	~10%	~7%
Morphology	Semi-crystalline	Semi-crystalline	Amorphous	Amorphous
Density [g/cm ³]	0.91–0.96	0.90–0.91	1.16–1.55	0.96–1.05
	Polyurethane (PUR)	Polyethylene terephthalate (PET)		
Demand distribution	~8%	~8%		
Morphology	Amorphous	Semi-crystalline		
Density [g/cm ³]	0.01–1.25	1.38–1.40		

Fig. 1 Structure and properties of the major types of plastics collectively accounting for more than 80% of the global plastic market.

One of the most common degradation processes is mechanical degradation. This pathway involves the physical breakdown of plastic materials into smaller fragments through abrasion, cutting, or other physical forces [41–43]. Another general process is oxidative degradation, which occurs when plastics are exposed to oxygen, often accelerated by heat [44, 45] or UV radiation [46–47]. Other degradation routes include photodegradation, where exposure to UV radiation from sunlight causes the breakdown of plastic polymers [48]; hydrolytic degradation, which involves the chemical breakdown of polyester or polyamide plastics in the presence of water or moisture [49]; and biodegradation by microorganisms such as bacteria and fungi, which break down certain types of plastics through enzymatic processes, converting them into simpler compounds [50]. Thermal degradation can also be considered as a separate category since excessive temperatures alone can cause the breakdown of plastic polymers through pyrolysis [51].

These classifications reflect either the initial step of the degradation process (e.g., mechanical) or its chemical nature (e.g., oxidation). However, from a chemical standpoint, the processes are similar, involving the generation of free radicals followed by a cascade of stabilization reactions. Even mechanical degradation, such as tearing and ripping, involves homolytic cleavage of C–C bonds in the polymer chains, leading to the formation of free radicals. From this perspective, there is no significant difference between mechanical, UV light, or thermal degradation routes.

Although a fundamental distinction can be made between abiotic and biotic degradation, this classification is not particularly useful however from a biotoxicity standpoint as biotic

degradation only plays a relatively minor role in the overall degradation of plastics, accounting for less than 1% of plastic degradation. A more meaningful distinction is between processes that affect the bulk of plastic particles and those that primarily impact the surface. Mechanical processes like tensile, compressive, and shear stresses, creep, fatigue, impact, and delamination affect the entire or a significantly large part of the plastic body [52]. In contrast, other mechanical processes such as abrasion and erosion, as well as the previously mentioned pathways, occur primarily on the first layer of molecules exposed on the surface [53]. From a statistical perspective, one can expect that at the onset of the decomposition process, bulk-related degradation processes constitute the major means for degradation, but as decomposition progresses, surface-related processes are likely to take over as the primary process [54]. Furthermore, as the particles become smaller, the rate of degradation is expected to increase. However, these considerations only hold true if the degradation occurs under constant conditions conducive to surface processes. For example, PVC can undergo dehydrochlorination, i.e. the elimination of HCl, and typically occurs when PVC is exposed to heat, basic conditions, or UV radiation leading to the release of HCl and formation of double bonds in the polymer chain [55]. When exposed to UV light, these double bonds can be easily oxidized, resulting in rapid degradation. However, in reality, due to its relatively high density, PVC often settles at the bottom of aquatic environments or becomes otherwise shielded from UV light and oxygen, allowing it to remain intact for millennia. Understanding these various routes of plastic degradation helps in developing strategies to manage

plastic waste and mitigate its environmental impact [56].

It should be noted that the degradation of plastics via the various environmental processes discussed above occur only very slowly, decreasing the size of the plastic particles by $10^3 \mu\text{m}/\text{year}$ depending on the plastic type [57] and the environmental conditions [58] yielding particles that vary in size [59] and shape [60]. A recent study showed that oxidation occurs at up to 600 μm depth from the surface layer of plastic [61]. Thus, the surface of plastics in the environment contains oxidized, less hydrophobic moieties in varying amounts, which facilitates the adsorption of environmental compounds [61–63]. Consequently, a plethora of different compounds can be produced from plastic waste with highly diverse structures and thus constitutes one of the major challenges in the characterization of plastics' impact on health. While the end-products of plastic degradation are a complex mixture of oxidized hydrocarbons, among them as significant components are the corresponding carboxylic acids and α,ω -dicarboxylic acids which are capable of mimicking endogenous fatty acids.

Bioavailable plastic.

The complex nature of plastic pollution stems from its variable physicochemical properties as well as the size and shape of the particles. Addressing this problem requires multidisciplinary knowledge and expertise from researchers to develop standardized approaches for studying it. One of the key factors that determines the detrimental effect of plastics on human health is particle size.

The field of micro- and nanoplastics research, reflecting its nascent stage, is charac-

terized by a lack of standardization in methodologies, data collection, and terminology. This variability extends to particle size classification with microplastic upper limits ranging from 5 to 500 μm and lower limits inconsistently defined from no lower bound to thresholds of 0.1, 1, 20, or 63 μm . The most commonly used microplastic size range is approximately 1 to 5,000 μm [62, 64–70]. While nanoplastic classification also varies, discrepancies are less pronounced, likely due to the field's relative immaturity. Typically, nanoplastics are defined as particles up to 1 μm , with either no lower limit or a range of 1 to 1,000 nm [71, 72]. However, this definition is problematic as the lower bounds would then include molecules like hexane ($\sim 1 \text{ nm}$) and long-chain fatty acids ($\sim 3.39 \text{ nm}$), which are clearly within the molecular, rather than particulate, size range.

Although precise particle size classification remains a relevant issue, we contend that, from a human health perspective, the critical characteristic is a particle's capacity for systemic intrusion into an organism. In this respect, it is important to note the already established marker PM_{2.5} [73–75] which refers to fine particulate matter with a diameter of 2.5 μm or smaller. These tiny particles are a major component of air pollution and can be composed of various substances, including dust, dirt, soot, smoke, and plastics. Due to their small size, PM_{2.5} particles can penetrate deep into the respiratory system, reaching the lungs and even entering the bloodstream. Exposure to PM_{2.5} has been linked to a range of adverse health effects, including respiratory and cardiovascular diseases as well as premature death [76]. The sources of PM_{2.5} pollution can be either natural, such as wildfires and dust storms, or anthropogenic, such as vehicle emissions, industrial process-

es, construction activities, and plastic pollution [77]. Therefore, we propose defining bioavailable plastic as plastic particles $\leq 2.5 \mu\text{m}$ which are capable of systemic translocation following ingestion, inhalation, or dermal absorption. Particles of this size can traverse critical biological barriers, including the gut [78], skin [79], blood–retinal [80], ovarian [81], placental [82], blood–testis [83], blood–cerebrospinal fluid [84, 85], and blood–brain (BBB) barriers [84–86]. Of particular concern are particles $< 200 \text{ nm}$ which exhibit enhanced permeability across the BBB, potentially leading to significant neurological impacts. Bioavailable plastic thus pose a range of potential health problems due to its capacity to penetrate biological barriers and access internal tissues [87]. Anticipated health issues stem from its physicochemical properties, potential for bioaccumulation, and interactions with cellular processes. Anticipated health problems include inflammatory responses as bioavailable plastic can trigger inflammation in various tissues due to its foreign nature. Chronic inflammation may lead to tissue damage and contribute to the development of chronic diseases. Additionally, these particles can induce oxidative stress leading to the production of reactive oxygen species that can damage cellular components including DNA, lipids, and proteins.

Bioavailable plastic can also disrupt cellular processes by interfering with signaling pathways, enzyme activity, and other essential functions, potentially resulting in cellular dysfunction and various diseases. The presence of bioavailable plastic in an organism can modulate the immune system potentially causing immunosuppression or autoimmune responses, increasing susceptibility to infections, or contributing to autoimmune diseases.

Endocrine disruption is another concern as certain chemicals incorporated into plastic, such as phthalates and bisphenols, are known endocrine disruptors. Bioavailable plastic can act as carriers for these chemicals, enhancing their delivery to internal organs and disrupting hormonal balance.

Neurological impacts are potentially significant as particles smaller than 200 nm can cross the BBB leading to neuroinflammation, neuronal damage, and cognitive dysfunction. Cardiovascular effects are also possible, as particles entering the bloodstream can induce vascular inflammation and other cardiovascular problems.

Reproductive toxicity is a concern because bioavailable plastic can accumulate in reproductive organs, potentially affecting fertility and reproductive development. Disruption of hormonal balance also contributes to reproductive toxicity. Additionally, barriers that protect genetic information, such as the testicular and ovarian barriers, can be compromised by bioavailable plastic which can penetrate and potentially harm genetic material within reproductive cells.

Lastly, the persistence of bioavailable plastic in the body can lead to bioaccumulation and chronic toxicity, with long-term exposure potentially resulting in the gradual development of chronic diseases.

Physicochemical properties of plastics, lipophilicity.

Characterizing the physicochemical properties of plastics presents a complex and multifaceted challenge. This complexity arises from the significant dependence of these properties on monomer chemical structure, polymerization methods, and the sample's size and age.

The following properties are commonly considered: chemical structure, density, strength, flexibility, heat resistance, and transparency. When plastic is reduced to nanoscale dimensions, its properties can undergo significant changes due to quantum and surface effects, both of which become increasingly prominent at such scales [88]. These nanoscale transformations can affect all of the aforementioned physicochemical properties of plastics [89]. However, one property remains constant: the fundamental chemical structure dictated by the parent monomer. For the primary contributors to plastic pollution – PE, PP, PVC, and PS – both the monomers and their polymeric forms retain a key characteristic shared by all aliphatic compounds: hydrophobicity or lipophilicity. The lipophilicity of aliphatic plastics, a property rooted in their chemical structure, is a pivotal yet often overlooked characteristic in the literature. From a chemistry standpoint,

this intrinsic feature is arguably the most critical aspect that defines plastics, transcending particle size and shape. Lipophilicity, or the tendency of these plastics to interact with and dissolve in nonpolar, lipid-like environments, is not merely a mundane trait – it provides both explanatory and predictive power to understand and anticipate the behavior of plastics across a wide range of contexts.

For instance, hydrophobic deep eutectic solvents (HDESs, Fig. 2) have been demonstrated to be effective agents for the liquid–liquid extraction of PS particles ranging from 100 to 1,000 nm in size, from both freshwater and brine. HDES systems formulated with 1:2 or 1:1 molar ratios of tetrabutylammonium bromide and decanoic acid, or tetraoctylammonium bromide and decanoic acid, have achieved remarkable efficiency with nearly complete (98.4%) removal of nanoplastics in a single extraction step [90].

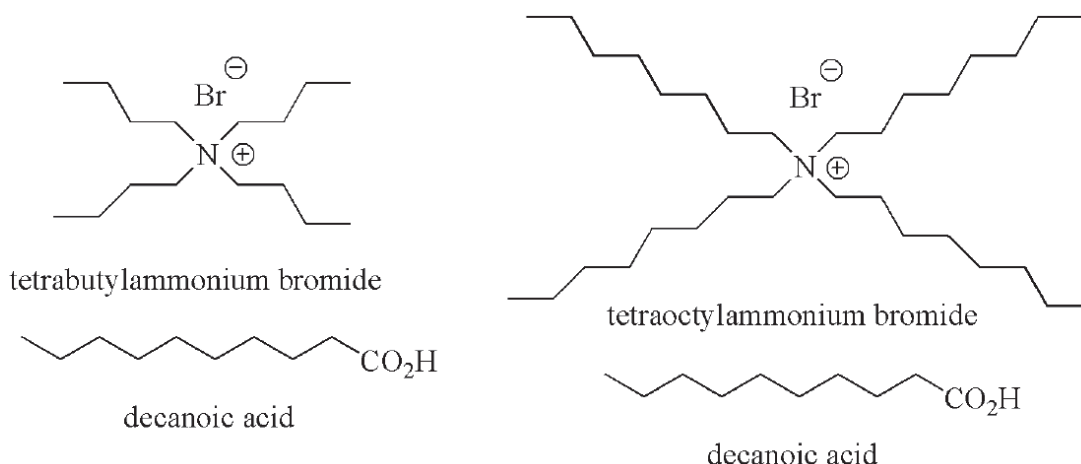


Fig. 2. Structures of HDES systems used for the extraction of PS nanoparticles.

The study underscores that aliphatic plastics possess strong lipophilic properties, a fundamental trait rooted in their chemical structure.

This property enables their preferential interaction with nonpolar, lipid-like environments over polar ones like water. The efficient extraction of

PS particles from water by HDESs highlights the practical implications of this lipophilicity, which explains the bioaccumulation of plastics in lipid-rich tissues like adipose tissue in humans and animals. Such an understanding advances theoretical insights into the behavior of plastics and paves the way for strategies to mitigate their environmental and health impacts.

The lipophilicity of aliphatic plastics also influences their behavior as carriers of pollutants, affecting their interactions with organic matter, membranes, and lipids. This explains their persistence and degradation patterns in aquatic and terrestrial ecosystems where their hydrophobic nature favors affinities with lipid-rich organisms over polar environments. By emphasizing lipophilicity as a defining property, researchers can predict the ecological footprint and bioaccumulative potential of plastics, offering critical insights for environmental policies and plastic pollution mitigation.

Plastic bioaccumulation in adipose tissue – documented in both humans and animals – is a pressing concern [91–95]. Adipose tissue, being lipid-rich, readily attracts hydrophobic substances like microplastics, nanoplastics, and chemical additives such as bisphenols and phthalates. These compounds, often classified as obesogens [96], disrupt endocrine function and metabolism, contributing to weight gain and storage disorders. Their accumulation is linked to oxidative stress, chronic inflammation, and even accelerated aging, with additional risks for morbidities such as insulin resistance, cardiovascular diseases, and impaired cellular repair mechanisms. These disruptions can affect energy storage and utilization in organisms, further compromising health and survival.

The persistence of plastics in adipose tissue highlights their role as reservoirs for toxic substances that degrade slowly, releasing pollutants over time. This raises concerns about their long-term health impacts on individual organisms and ecosystems. Addressing these risks is critical to mitigating the broader implications of plastic pollution.

Foods rich in fatty tissue, like salo, a cured pork fat delicacy central to some Eastern European diets, may pose similar risks due to the bioaccumulation of hydrophobic pollutants. Fatty parts of animals and fish act as reservoirs for microplastics, persistent organic pollutants (POPs), and heavy metals such as mercury [97–100]. Regular consumption of such foods, especially from contaminated sources, can contribute to oxidative stress, inflammation, and accelerated aging. While salo holds deep cultural and culinary importance, it is essential to consider sourcing it from less-contaminated environments and consuming it in moderation to reduce health risks.

By understanding the bioaccumulation of plastics in fatty tissues, from environmental persistence to dietary implications, researchers and policymakers can develop targeted strategies to address the global challenges of plastic pollution while promoting informed dietary choices and safeguarding public health.

Bioavailable plastic, exogenic fatty acids, and the brain.

The human brain is approximately 60% fat, making it one of the fattiest organs in the body [101]. This high fat content plays a crucial role in brain function as it helps form the myelin sheath that insulates neurons, facilitates communication between cells, and supports the structural integrity of the brain's membranes.

Research suggests that the fats in our brains, particularly in the neocortex, played a crucial role in the evolution of human intelligence. The variety of fat molecules found in the human neocortex, the brain region responsible for advanced cognitive functions such as language, evolved at an exceptionally fast rate after the human–ape split [102, 103].

Approximately 20–30% of the brain's total weight is composed of myelin, a crucial component that functions as insulation around nerve fibers, much like the coating around electrical wires [104]. By reducing electrical

resistance and minimizing signal loss, myelin enables nerve impulses (action potentials) to travel rapidly and efficiently along axons. This high-speed signal transmission is vital for fundamental processes such as movement, sensation, and cognition. Structurally, myelin is a complex mixture of lipids (fats) and proteins, with lipids making up about 70–80% of its composition [105]. These lipids are essential for maintaining the integrity and functionality of the myelin sheath [106]. Fig. 3 illustrates the structures of the major fatty acids involved in the synthesis of myelin.

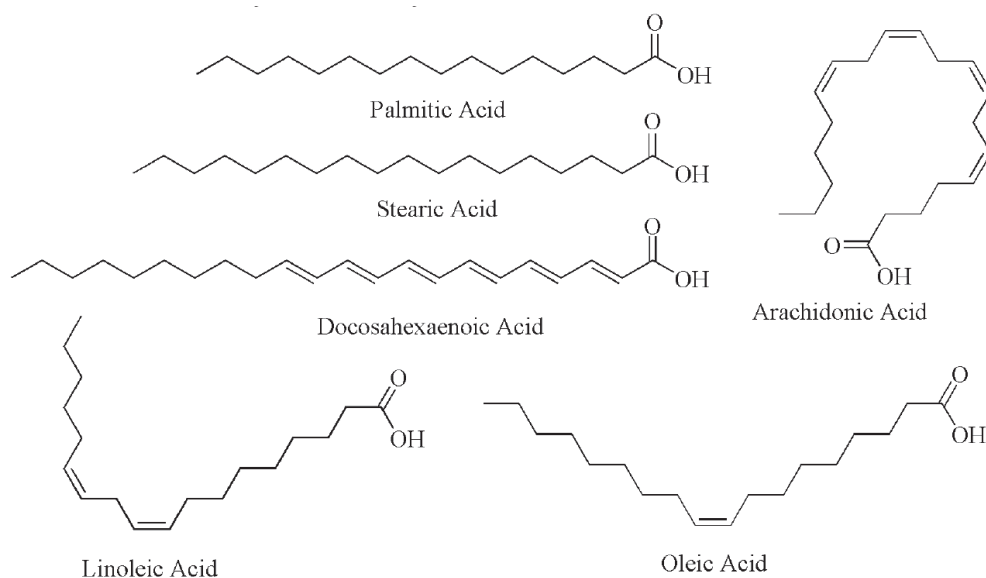


Fig. 3. Structures of the major fatty acids involved in the synthesis of myelin.

Oleic acid is a mono-unsaturated fatty acid that contributes to the fluidity and stability of myelin membranes; palmitic acid is a saturated fatty acid that plays a role in the structural integrity of myelin; stearic acid is another saturated fatty acid important for maintaining the compactness of myelin; arachidonic acid is a polyunsaturated fatty acid involved in signaling and maintaining membrane dynamics;

docosahexaenoic acid is an omega-3 fatty acid essential for neural development and myelin repair; while linoleic acid is an omega-6 fatty acid that supports the synthesis of other essential lipids in myelin [107]. These fatty acids are further assembled into phospholipids and glycolipids (Fig. 4) which serve as key building blocks of cell membranes and myelin sheaths [108].

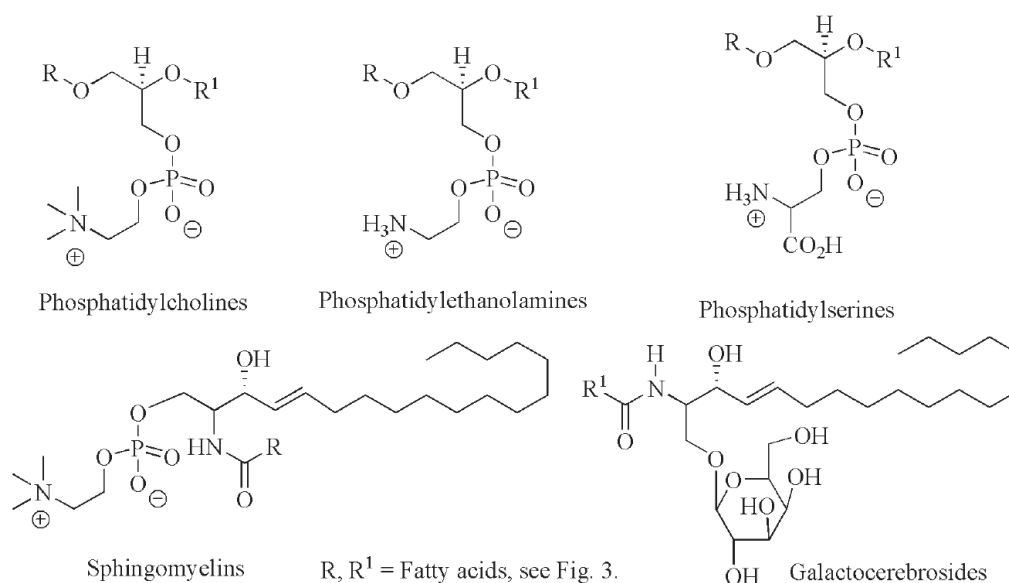


Fig. 4. Essential building blocks of cell membranes and myelin sheaths.

The accumulation of nanoplastics in the brains of various species, including humans, has been thoroughly documented and raises significant concerns. Studies show that the brain, due to its high fat content, serves as the most prevalent site for plastic deposition within the body. Comparisons of plastic amounts in the brain and other organs of the same individual highlight this striking propensity. This bioaccumulation has severe consequences as it has been linked to numerous neurodegenerative diseases [82, 109–114]. A recent study on decedent brains revealed that the largest relative proportions of plastic were found in individuals diagnosed with dementia, suggesting a potential correlation between plastic accumulation and cognitive disorders [115]. The mechanisms underlying the effects of nanoplastics on the brain remain unclear but are likely multifaceted. One hypothesis posits that nanoplastics trigger oxidative stress and immune responses, leading to elevated levels of inflammatory mediators. This cascade

reduces the expression and function of regulatory proteins while increasing inhibitory protein expression. Such disruptions result in lipid peroxidation, DNA damage, misfolded protein accumulation, activation of apoptosis pathways, and neuroinflammation [23, 110]. Another explanation considers the possibility that nanoplastics suppress the expression of neurotransmitter-related genes and reduce antioxidant enzyme activity despite increased expression of proteins involved in oxidative stress in specific brain regions and neural cells. This interference disrupts the production and function of proteins crucial for neural development and the structural plasticity of the central nervous system [110,111].

However, an alternative hypothesis to consider is rooted in the foundational principles of organic chemistry. Plastics, which exhibit strength and rigidity at the macroscale, undergo a remarkable transformation as their size diminishes. As the size of these materials is reduced, they become increasingly flexible

and deformable, a phenomenon that is well documented [116,117]. This size reduction induces heightened instability in their crystalline structures, rendering the materials more susceptible to deformation and fracture under lower stress levels. Additionally, the significant surface-to-volume ratio characteristic of nanoplastics can lead to pronounced shifts in mechanical properties, including reductions in hardness and strength [118, 119]. Once nanoplastics reach a certain diminutive size, it can be argued that, despite retaining a similar chemical composition, the defining properties of the original plastic may be fundamentally altered or entirely lost. This raises a critical question, at what lower size limit can particles still be classified as nanoplastics? We also propose the importance of distinguishing between plastics as polymers and the degraded byproducts of their breakdown, i.e. oligomers that carry functional groups formed through the cleavage of C–C and C–H bonds in the parent polymer. Establishing such a conceptual framework could help clarify the evolving nature of plastics and their transformations across different scales.

Research indicates that PP particles in the 10–30 nm range can induce oxidative stress, reduce acetylcholinesterase activity, and promote α -synuclein aggregation [120]. These effects are linked to severe neurological outcomes, including cognitive decline, memory deficiency, Alzheimer's disease [121–123], and Parkinson's disease [124–127]. Considering that endogenous fatty acids and phospholipids measure between 1–4 nm, and that phospholipids naturally organize into bilayers – forming a typical membrane thickness of approximately 10 nm – we propose that the threshold distinguishing nanoplastics from oligomers

should be set at around 10 nm. This distinction would provide a meaningful framework for understanding their biological and toxicological impacts.

Solvation-assisted desorption of approximately 10 nm PE oligomers is theoretically feasible within fatty tissue, a lipophilic matrix comprised primarily of triglycerides, phospholipids, and other lipophilic macromolecules. The translocation of, for example, PE oligomers from a surface into fatty tissue is thermodynamically favored, driven by the shift from a constrained, surface-bound state to a fully solvated environment. When adsorbed on a surface, the oligomer experiences limited, directional van der Waals interactions resulting in a comparatively unstable energetic state. Conversely, within fatty tissue at the human body temperature of $\sim 37^\circ\text{C}$, the oligomer engages in omnidirectional interactions with surrounding lipids leading to a significant enthalpy gain and a substantial increase in entropy, thus lowering its Gibbs' free energy. The entropy factor is particularly crucial as the increased freedom of movement in the solvated state significantly contributes to overall thermodynamic favorability. This transition, while spontaneous due to the favorable thermodynamic profile, necessitates overcoming an activation energy barrier, primarily the energy required to disrupt the surface constraint and initiate solvation. Therefore, while the process is not a zero-change event, the combined influence of the enthalpy gain, the substantial increase in entropy, and the physiological temperature within the human body provides a potent driving force for the oligomer's release and dissolution in the lipophilic matrix of fatty tissue.

From an organic chemistry perspective, some of these oligomers as part of plastics'

end-of-life products, are homologs of endogenous fatty acids like palmitic, stearic, oleic, and linoleic acids. These endogenous fatty acids are prevalent in membranes and the myelin sheath where they contribute to the synthesis of phospholipids and other lipophilic macromolecules.

Due to known enzyme promiscuity [128–130], plastic-derived exogenous fatty acids can be utilized in the biosynthesis of phosphor- and glycolipids and subsequently incorporated into membranes and myelin sheaths. Specifically, enzymes such as acyl-CoA synthetases [131], glycerol-3-phosphate acyltransferases [132], lysophosphatidylcholine acyltransferases [133], and sphingosine N-acyltransferases [134] may take up these exogenous fatty acids as substrates, thus altering the lipid composition of cellular structures. In particular, this could affect membrane fluidity, stability, and function, potentially disrupting cellular processes.

The incorporation of exogenous fatty acids into myelin, particularly within the brain, has the potential to significantly impact myelin turnover and remodeling [135]. Given myelin's highly specialized structure and composition, finely tuned to support neural function, even subtle variations in fatty acid characteristics, such as chain length, saturation, or functional groups, could disrupt its precisely tuned properties [136]. Thus, disruption by incorporation of exogenous fatty acids may compromise myelin's structural integrity and insulating properties, subsequently affecting axonal conduction and neural signaling. Furthermore, the dynamic nature of myelin lipid turnover suggests that exogenous fatty acids could alter the rates of lipid synthesis, degradation, and recycling. For instance, increased susceptibility to oxidation in these exogenous fatty acids might

accelerate lipid turnover due to oxidative damage, while inefficient integration could slow the process. Myelin remodeling, crucial for development, learning, and repair, relies on specific lipid availability; suboptimal exogenous fatty acids could hinder this process, affecting brain plasticity and recovery [137]. While some exogenous fatty acids, such as certain omega-3 analogs, may exhibit neuroprotective effects, the overall impact of replacing endogenous fatty acids depends on their specific properties. Consequently, these replacements could either integrate seamlessly or disrupt the delicate balance essential for myelin's structure and function, further research to elucidate these complex dynamics and their implications for neural health is necessitated.

Additives, leaching, and hormonal dysfunction.

Plastics, beyond their synthetic polymer base, commonly incorporate a diverse array of additives and fillers/reinforcements to enhance performance characteristics. These include antioxidants, stabilizers, plasticizers such as bisphenol A and phthalates, flame retardants, colorants, inorganic particles, and organic and inorganic fibers. Furthermore, residual functionalized monomers and oligomers of the starting materials are frequently present within the plastic matrix [138–140].

Quantifying the number of additives employed in plastics is challenging due to the breadth and dynamic nature of the industry. However, available data indicates that thousands of chemicals are utilized in plastic production with studies suggesting figures exceeding 10,000 [139]. Notably, the availability and quality of safety data for these chemicals are highly variable. The complex and often opaque composition of plastics further hinders

accurate quantification [141]. Consequently, while a definitive number remains elusive, it is evident that a substantial proportion of these chemicals lack adequate safety data, underscoring the complexity of this issue and its potential detrimental effects on both the environment and human health [32, 33, 142–144].

The leaching of additive chemicals from plastics into the human body represents a significant health concern with pathways including ingestion, dermal absorption, inhalation, and medical device exposure. Within food systems, additives migrate from plastic packaging and utensils, particularly under conditions of heat, acidity, or prolonged contact with fatty substances, leading to ingestion and systemic exposure [145–147]. Similarly, dermal contact with plasticized products facilitates the absorption of additives through the skin, a process exacerbated prolonged exposure. Inhalation of volatile additives and micro-/nanoplastics from indoor environments and heated plastics provides another route of entry, while the use of plastic medical devices introduces direct exposure to internal tissues and fluids. Environmental contamination by micro-/nanoplastics

further contributes to ingestion and inhalation exposures. The extent of leaching is influenced by factors such as temperature, pH, food/liquid composition, contact time, plastic type, and additive characteristics. Consequently, the potential for endocrine disruption, reproductive toxicity, and other adverse health effects necessitates further research into the complex dynamics of additive leaching and its implications for human health [148–150].

Due to their widespread use in plastics and resins and demonstrated endocrine-disrupting properties, bisphenols A, S, and F (Fig. 5) are among the most prevalent and concerning bisphenols for potential adverse human health effects [151].

Bisphenols exert their endocrine-disrupting effects through multiple mechanisms, including acting as estrogen receptor agonists, mimicking endogenous estrogens or behaving as antagonists, or blocking estrogen as well as interfering with other hormone receptors, disrupting enzyme activity, inducing epigenetic modifications, or causing oxidative stress and inflammation thereby disrupting normal hormonal signaling and cellular function [152].

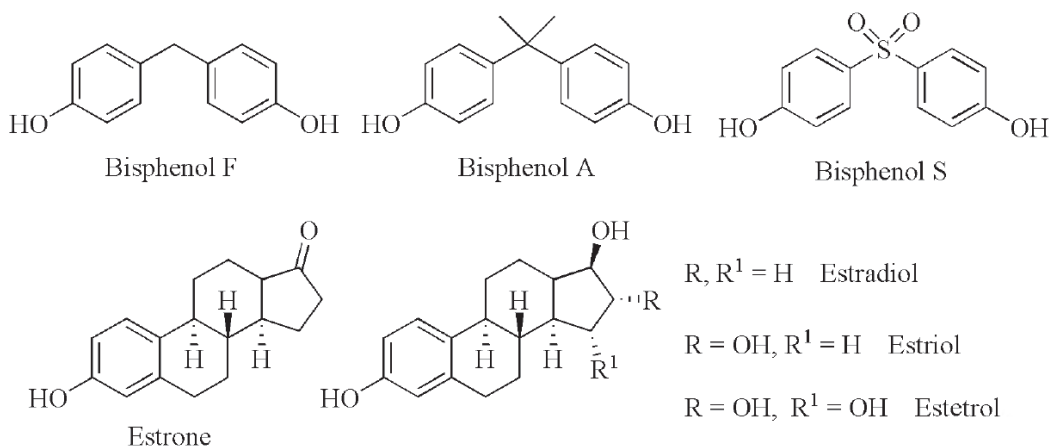


Fig. 5. Chemical structures of the most prevalent bisphenols and major endogenous estrogens.

Literature data indicates that bisphenol exposure can impact both male and female fetuses and infants, with effects varying significantly due to the sex-specific roles of hormones during development [153–155]. Both sexes are extremely vulnerable to developmental and biological impacts due to the sensitivity of hormonal balance during the early stages of life.

In males, prenatal and early postnatal exposure to bisphenols has been shown to disrupt the development of the male reproductive system, leading to reduced sperm count and impaired sperm motility. This disruption arises from bisphenols' interference with testosterone production and function, which is critical for spermatogenesis, and these effects are attributed to their endocrine-disrupting properties. Exposure to bisphenols can also cause hormonal imbalances, manifesting as reduced testosterone levels and changes in secondary sexual characteristics, described as “emasculating” effects that are linked to bisphenols' interactions with androgen receptors. Additionally, altered anogenital distance (AGD), a sexually dimorphic trait influenced by prenatal androgen levels, may be shortened in male infants exposed to bisphenols, suggesting disrupted androgen signaling during critical developmental periods. Moreover, prenatal bisphenol exposure has been associated with abnormal prostate gland development, potentially increasing the risk of prostate-related health issues in adulthood, likely due to disruptions in hormonal pathways during prostate formation [156–158].

In females, bisphenol exposure can interfere with estrogen signaling and affect ovarian development, egg maturation, and the formation of the reproductive tract. Such disruptions potentially result in long-term reproductive

health problems. Prenatal bisphenol exposure may also accelerate puberty, resulting in early menarche and associated health concerns, and it may negatively affect fertility, increasing the risk of conditions such as polycystic ovary syndrome. Although less studied, it is hypothesized that bisphenols could alter the estrogen-androgen balance, potentially increasing musculature in females due to disrupted hormonal signaling. Furthermore, since bisphenols' interference with estrogen pathways may impair ovarian development and egg maturation, this can potentially result in infertility. Bisphenol exposure is decisive if it coincides with sensitive developmental windows and the effects of bisphenols can be enduring and potentially span multiple generations. Further research is required to fully understand the complex and multifaceted effects of bisphenol exposure on human development [159–161].

Phthalates, like bisphenols, are endocrine-disrupting chemicals, but their effects differ slightly in scope and mechanism. While both can interfere with hormonal processes, phthalates are particularly known for their anti-androgenic effects, i.e. they block or reduce the action of male hormones like testosterone [162–164].

Phthalates (Fig. 6) generally need to have a lipophilic aliphatic part in addition to their aromatic ring and carbonyl groups to function as effective endocrine disruptors, including their anti-androgenic activity. The lipophilic aliphatic chains, such as ethyl, hexyl, butyl, or benzyl groups, contribute to the hydrophobic nature of phthalates, allowing them to easily interact with lipid-rich environments like cell membranes. This property is critical for their ability to penetrate biological systems and bind to hormone receptors or disrupt enzyme

function. The aromatic ring, as well as contributing to chemical stability, also contributes to interaction with specific molecular targets, e.g. in binding to receptor sites or enzymes involved in hormonal signaling. The carbonyls of the ester groups are essential for chemical reactivity and contribute to the ability of phthalates to interact with biological molecules such as proteins, receptors, or enzymes involved in endocrine system regulation. While these

structural elements make phthalates highly effective as plasticizers, they also enable the endocrine-disrupting properties [165,166] and the combination of these structural elements allows phthalates to interfere with hormonal balance and signaling in various ways despite phthalates being structurally different from natural hormones like testosterone and estrogen [167].

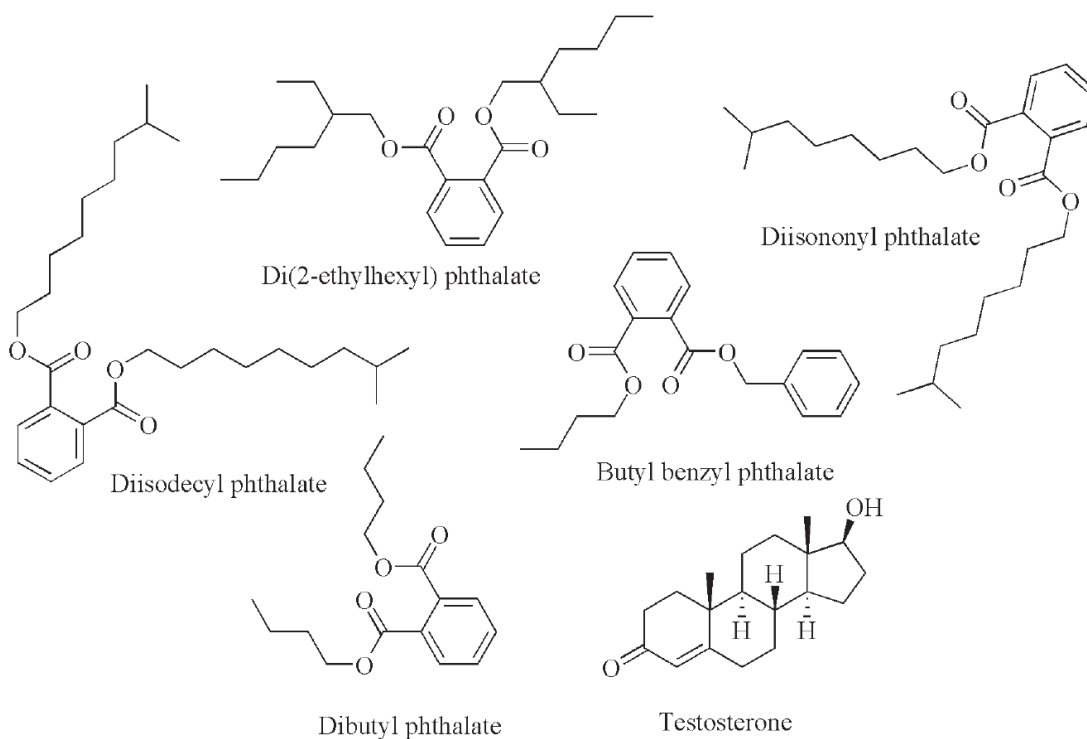


Fig. 6. Chemical structures of most prevalent *ortho*-phthalates and the androgen testosterone.

In male babies, prenatal exposure to phthalates has been linked to disrupted development of the male reproductive system. This includes reduced testosterone levels, altered AGD, and potential impacts on testicular descent and penile development. Such changes may lead to fertility issues later in life including reduced

sperm count and motility. The anti-androgenic properties of phthalates are a key factor in these effects [168–170]. In female babies, phthalates can disrupt estrogen signaling, potentially affecting ovarian development and reproductive tract formation. [171–173]. While less studied, there is evidence suggesting that phthalates

may also influence the timing of puberty and increase the risk of reproductive health issues, such as reduced fertility or hormonal imbalances [174–176]. Overall, while both bisphenols and phthalates disrupt hormonal systems, phthalates are more strongly associated with anti-androgenic effects, whereas bisphenols often mimic estrogen. Of particular note, the timing and level of exposure to these leached additives are critical in determining the severity of their impacts. Phthalates primarily act as anti-androgens, i.e. they interfere with male hormones like testosterone rather than mimicking estrogen directly. Unlike bisphenols, which have a phenol group that allows them to mimic estrogen, phthalates lack this structural feature. However, phthalates can still disrupt hormonal signaling by binding to hormone receptors or altering hormone production. Interestingly, some studies suggest that phthalates may have weak estrogenic activity under certain conditions, but their primary mode of action is through blocking androgen receptors and reducing testosterone synthesis [177]. This is why their effects are often more pronounced in disrupting male reproductive development such as altering AGD and impairing testicular function.

In contrast to testosterone, a steroid hormone with a four-ring structure, phthalates are simple diesters of phthalic acid. Phthalates exert their endocrine-disrupting effects primarily by interfering with androgen signaling rather than mimicking testosterone [178] to which they are structural dissimilar and are potent anti-androgens [179]. and their disruption of the endocrine system is due to their ability to inhibit testosterone function and production. *ortho*-Phthalates require a combination of structural features to effectively interact with

biological systems. These include a lipophilic aliphatic part, an aromatic ring, and a carbonyl group. The lipophilic aliphatic chains enhance their hydrophobic nature, allowing them to interact with lipid-rich environments, such as cell membranes, facilitating their entry into biological systems. The aromatic ring contributes to their chemical stability and interaction with molecular targets such as hormone receptors and enzymes involved in hormonal signaling. The carbonyl of the ester functionalities is essential for their reactivity, allowing them to interact with biological molecules involved in endocrine processes. Phthalates also act by mechanisms such as androgen receptor interference whereby they block the binding of testosterone and other androgens to their receptors inhibiting normal androgen signaling pathways critical for reproductive development [180]. They can inhibit testosterone synthesis by disrupting enzymes involved in its production leading to reduced testosterone levels. Additionally, phthalates alter the expression of genes regulated by testosterone, affecting the development of androgen-dependent tissues [181]. These structural and functional characteristics explain their potent anti-androgenic activity and ability to disrupt male reproductive development, such as reducing anogenital distance, impairing testicular development, and altering secondary sexual characteristics. While phthalates differ greatly in structure from testosterone, their anti-androgenic effects arise from their ability to block and inhibit the hormonal processes regulated by androgens [182,183]. So, while phthalates don't mimic estrogen in the same way bisphenols do, they are potent endocrine disruptors with their own unique mechanisms of action.

CONCLUSIONS. The range of health problems associated with plastic, as outlined in this article, is far from exhaustive. Ongoing research continues to uncover new areas of concern and expand upon previously identified issues related to plastic exposure. Among the most alarming findings is the emerging evidence of a potential connection between plastic exposure and premature cognitive decline in older adults, potentially contributing to the onset or worsening of neurodegenerative diseases, including those linked to dementia. Moreover, chemicals leached from plastics, particularly endocrine disruptors, have been shown to cause hormonal imbalances, which may lead to the masculinization of female development and the feminization of male development. If left unaddressed, these impacts could culminate in a significant and largely unanticipated environmental health crisis.

This Perspective took a chemistry-based approach to enhance our understanding, explanation, and prediction of certain aspects of plastic-related health issues. Specifically, we introduced the concept of *bioavailable plastic* for plastic particles smaller than 2.5 μm capable of penetrating biological barriers. By examining the physicochemical properties of bioavailable plastic, it becomes evident that lipophilicity is the key property underpinning bioavailable plastic distribution within the human body and other organisms. We emphasize that plastics tend to accumulate in adipose tissues, including visceral and subcutaneous fat as well as the brain. Furthermore, we propose a mechanism of solvation-assisted desorption whereby oligomeric molecules released from plastics in fatty tissues generate mono- and dicarboxylic acids that mimic endogenous fatty acids. These exogenous fatty acids can integrate into the biosyn-

thesis of phospholipids and glycolipids becoming part of cell membranes and myelin sheaths. These considerations may inspire meaningful research aimed at improving protection for neurological health in an increasingly plastic-laden environment; until then, the broader implications of such integration remain a significant concern. Understanding the mechanistic links between environmental exposure to bioavailable plastic and central nervous system disorders could pave the way for transformative policy changes and preventive measures aimed at safeguarding the health of future generations.

Although plastic is ubiquitous in our environment, nevertheless one can take proactive steps to reduce exposure and minimize potential health risks. One key recommendation is to limit the consumption of fatty animal products, particularly pig fat, known as *salo*. While *salo* holds significant cultural and culinary value, it appears to be one of the primary reservoirs for plastic particles smaller than 200 nm, i.e. it is a reservoir for bioavailable plastic. These particles are capable of penetrating biological barriers in humans. To mitigate risks, *salo* should be consumed in mindful moderation unless it is sourced from animals raised and produced in plastic-free environments. One simple and effective way to reduce microplastic intake is by switching from bottled water to filtered tap water, which can decrease annual microplastic consumption from 90,000 particles to just 4,000. Other key sources of microplastic intake include the use of plastic tea bags and improper food storage and heating. Plastic tea bags release nanoparticles during brewing, so opting for loose-leaf tea or tea bags made from natural materials is advisable. Heating food in plastic containers, especially in the microwave, can release substantial amounts of micro- and

nanoplastics. Using glass, ceramic, or stainless steel containers for storing and heating food can help avoid this issue. Additionally, choosing clothing made from natural fibers and using laundry bags designed to catch microfibers can reduce the release of microplastics during washing. Reducing reliance on single-use plastics, being mindful of personal care products that contain microbeads, and engaging in regular physical activities that promote sweating can also help minimize microplastic exposure as sweating can help cleanse the body of plastics that have already been ingested. Indeed, any activity that promotes sweating and not just physical exercise such as sauna sessions may aid in the elimination of bioavailable plastic. And while researchers are still investigating this process, the initial findings do suggest that sweating could play a significant role in helping the body expel these unwanted particles. By incorporating these practices into daily routines, one can help protect oneself from the potential health risks associated with microplastics. Lastly, staying informed about the latest research, educating others, and advocating for policies that promote sustainable materials and practices are crucial steps in reducing plastic pollution and protecting public health. By adopting these measures, we can minimize our exposure to microplastics and contribute to a healthier environment for ourselves and for future generations to come.



We gratefully acknowledge the financial support from IKERBASQUE, Basque Foundation for Science (for Soloshonok). The authors acknowledge the assistance of Microsoft Copilot and Google Gemini for their support with Ukrainian translation.

БІОДОСТУПНИЙ ПЛАСТИК: ВІД КОГНІТИВНОГО ЗАНЕПАДУ У СТАРШИХ ЛЮДЕЙ ДО ГОРМОНАЛЬНИХ ЗБОЇВ У МОЛОДШИХ

**Дзяньлінь Хань¹, Аліція Взорек²,
Карел Д. Кліка³, Таїзо Оно⁴,
Вадим А. Солошонок^{*5,6}**

1 Цзянсу, Центр співінновацій ефективного оброблення та використання лісових ресурсів, Хімічний факультет, Лісотехнічний університет Нанкіна, Нанкін 210037, Китай;

2 Хімічний інститут, Університет Яна Кохановського в Кельці, вул. Університетська 7, 25–406 Кельце, Польща;

3 Центр досліджень і розроблень, Archer Daniels Midland, 1001 N Brush College Rd., Декатур, ІЛ 62521, США

4 Національний інститут передової науки та технологій (AIST),

2266–98, Анагахора, Шімошідамі, район Моріяма, Нагоя, 463–8560, Японія;

5 Відділ органічної хімії I, Хімічний факультет, Університет Країни Басків UPV/EHU, Paseo Manuel Lardizábal 3, 20018 Сан-Себастьян, Іспанія;

*6 ІКЕРБАСКЕ, Баскська наукова фундація, вул. Марія Діас де Харо 3, Площа Бізкая, 48013 Більбао, Іспанія
email: vadimsoloshonok@gmail.com*

Присвята. Присвячується Кейсі та Каллі Мінз, відважним борцям за науку та здоров'я, за їхню натхненну діяльність у сфері переосмислення здорового способу життя та розширення можливостей людей контролювати власну метаболічну долю.

Мікро/нанопластики являють собою повсюдний екологічний забруднювач із потенційними негативними наслідками для всіх живих організмів. Постійні дослідження виявляють нові та розширюють існуючі занепокоєння щодо впливу пластику. Зокрема, з'являються докази зв'язку між впливом пластику та передчасним когнітивним занепадом у літніх людей, що потенційно сприяє розвитку або загостренню нейродегенеративних захворювань, пов'язаних із деменцією. Крім цього, хімічні речовини, отримані з пластику, є особливо руйнівними в ендокринному плані і пов'язані з гормональними порушеннями, що потенційно призводить до маскулізації розвитку жінок та фемінізації розвитку чоловіків. Якщо ці наслідки не будуть пом'якшені, вони можуть спричинити значну та непередбачену екологічну кризу здоров'я.

У цій перспективній статті використано хімічний підхід для роз'яснення питань, пов'язаних зі здоров'ям, які виникають через пластик, вводячи поняття «біодоступний пластик» – це частинки розміром менше 2,5 мікронів, здатні проникати через біологічні бар'єри. Ми підкреслюємо ліпофільність як ключову фізико-хімічну властивість, що визначає розподіл цих частинок в організмах, наголошуючи на їхньому накопиченні в жировій тканині, включаючи мозок. Крім цього, ми пропонуємо механізм сольватаційно-асистованої десорбції, за яким олігомерні молекули, що вивільняються з пластику в жирових тканинах, утворюють моно- та дикарбонові кислоти, що імітують ендогенні жирні кислоти. Ці екзогенні жирні кислоти можуть інтегруватися в біосинтез фосфоліпідів та гліколіпідів, стаючи компонентами клітинних мембран та мієлінових оболонок. Ці міркування повинні стимулювати досліджен-

ня, спрямовані на захист неврологічного здоров'я в умовах все більш насиченого пластиком середовища, хоча ширші наслідки цієї інтеграції викликають значне занепокоєння. Механістичне розуміння зв'язку між впливом біодоступного пластику та розладами центральної нервової системи (ЦНС) є вирішальним для інформування трансформаційних політичних змін та профілактичних заходів, спрямованих на захист здоров'я майбутніх поколінь. Щоб надати читачам дієві стратегії для зменшення впливу пластику, ми пропонуємо кілька рекомендацій. Зокрема, рекомендовано обмежити споживання жирних продуктів тваринного походження, особливо свинячого сала. Хоча сало є культурно значущим продуктом, воно, напевно, є основним резервуаром біодоступних частинок пластику, особливо розміром менше 200 нм. Ці наночастинки, через їхню здатність проникати через біологічні бар'єри людини, становлять значний ризик. Цей огляд має на меті підкреслити критичну необхідність комплексних досліджень довгострокових наслідків мікропластику для здоров'я людини, висвітлюючи його повсюдне поширення та потенційні приховані небезпеки.

Ключові слова: біодоступний пластик, мікро-нанопластики, екологічні забруднювачі, екологічна криза здоров'я, системне забруднення, розподіл розмірів частинок, проникнення через біологічні бар'єри, когнітивний занепад, нейротоксичність, пластикові добавки, бісфеноли, фталати, гормональні порушення, ендокринна система, ліпофільність, ліпідо-опосередкований транспорт, накопичення в жировій тканині, сало (український солений жир), сольватаційно-асистована десорбція, ендогенні/екзогенні жирні кислоти.

REFERENCES

- [1] Meikle J.L. American plastic: a cultural history. Rutgers University Press; 1995.
- [2] Abrahms-Kavunenko S. Toward an anthropology of plastics. *J. Material Culture*. 2023. **28**(1): 3–23.
doi.org/10.1177/13591835211106.
- [3] Blaszczyk R.L. From invention to metaphor: plastics and American culture. *American Quarterly*. 1997. **49**(3): 640–649.
doi.org/10.1353/aq.1997.0024.
- [4] Dokl M., Copot A., Krajnc D. *et al.* Global projections of plastic use, end-of-life fate and potential changes in consumption, reduction, recycling and replacement with bioplastics to 2050. *Sustainable Production and Consumption*. 2024. **51**: 498–518.
doi.org/10.1016/j.spc.2024.09.025.
- [5] Urrutia-Pereira M., Camargos P.A., Solé D. Microplastics: the hidden danger. *J. Pediatrics*. 2024. **14**: 10–17.
doi.org/10.1016/j.jpeds.2024.10.004.
- [6] Meikle J.L. Material doubts: the consequences of plastic. *Environmental History*. 1997. **2**(3): 278–300.
doi.org/10.2307/3985351.
- [7] North E.J., Halden R.U. Plastics and environmental health: the road ahead. *Reviews Environmental Health*. 2013. **28**(1): 1–8.
doi.org/10.1515/reveh-2012-0030.
- [8] Lang T., Jelić F., Wechselberger C. From Cradle to Grave: Microplastics – A Dangerous Legacy for Future Generations. *Environments*. 2024. **11**(12): 263.
doi.org/10.3390/environments11120263.
- [9] Nielsen T.D., Hasselbalch J., Holmberg K., Stripple J. Politics and the plastic crisis: A review throughout the plastic life cycle. *Wiley Interdiscip. Rev.: Energy Environment*. 2020. **9**(1): e360.
doi.org/10.1002/wene.360.
- [10] Lithner D., Larsson Å., Dave G. Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Science Total Environment*. 2011. **409**(18): 3309–3324.
doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.038.
- [11] Kibria M.G., Masuk N.I., Safayet R. *et al.* Plastic waste: challenges and opportunities to mitigate pollution and effective management. *Internat. J Environmental Research*. 2023. **17**(1): 20.
doi: 10.1007/s41742-023-00507-z.
- [12] Aves A.R., Revell L.E., Gaw, S. *et al.* First Evidence of Microplastics in Antarctic Snow. *Cryosphere* 2022. **16**(6): 2127–2145.
DOI: 10.5194/tc-16-2127-2022
- [13] Bergmann M., Collard F., Fabres J. *et al.* Plastic Pollution in the Arctic. *Nat. Rev. Earth Environ*. 2022. **3**(5): 323–337.
DOI: 10.1038/s43017-022-00279-8.
- [14] Zhang Y., Gao T., Kang S. *et al.* Cryosphere as a temporal sink and source of microplastics in the Arctic region. *Geoscience Frontiers*. 2023. **14**(4): 101566.
doi.org/10.1016/j.gsf.2023.101566.
- [15] Abel S.M., Wu F., Primpke S. *et al.* Journey to the deep: plastic pollution in the hadal of deep-sea trenches. *Environmental Pollution*. 2023. **333**: 122078.
doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122078.
- [16] Napper I.E., Davies B.F.R., Clifford H. *et al.* Reaching New Heights in Plastic Pollution - Preliminary Findings of Microplastics on Mount Everest. *One Earth*. 2020. **3**(5): 621–630.
DOI: 10.1016/j.oneear.2020.10.020.
- [17] Chen Y., Jing S., Wang Y. *et al.* Quantification and characterization of fine plastic particles as considerable components in atmospheric fine particles. *Environmental Science Technol*. 2024. **58**(10): 4691–703.
doi.org/10.1021/acs.est.3c06832.
- [18] Brandon J.A., Jones W., Ohman M.D. Multi-decadal increase in plastic particles in coastal ocean sediments. *Science Advances*. 2019. **5**(9): eaax0587.
DOI: 10.1126/sciadv.aax05.
- [19] Martin C., Young C.A., Valluzzi L., Duarte C.M. Ocean sediments as the global sink for marine micro-and mesoplastics. *Limnol. Oceanogr. Lett*. 2022. **7**(3): 235–243.

- doi.org/10.1002/lol2.10257.
- [20] Cressey D. The plastic ocean. *Nature*. 2016. **536**(7616): 263–265.
doi.org/10.1038/536263a.
- [21] Wayman C., Niemann H. The fate of plastic in the ocean environment—a minireview. *Environmental Science: Processes Impacts*. 2021. **23**(2): 198–212.
DOI: 10.1039/D0EM00446D.
- [22] Amato-Lourenço L.F., Carvalho-Oliveira R., Júnior G.R. *et al.* Presence of airborne microplastics in human lung tissue. *J. Hazard. Mater.* 2021. **416**: 126124.
doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126124.
- [23] Feng Y., Tu C., Li R. *et al.* A systematic review of the impacts of exposure to micro- and nano-plastics on human tissue accumulation and health. *Eco-Environment Health*. 2023. **2**(4): 195–207.
doi.org/10.1016/j.eehl.2023.08.002.
- [24] Aristizabal M., Jiménez-Orrego K.V., Caicedo-León M.D. *et al.* Microplastics in dermatology: Potential effects on skin homeostasis. *Journal of Cosmetic Dermatology*. 2024. **23**(3): 766–772.
doi.org/10.1111/jocd.16167.
- [25] Yee M.S., Hii L.W., Looi C.K. *et al.* Impact of microplastics and nanoplastics on human health. *Nanomaterials*. 2021. **11**(2): 496.
doi.org/10.3390/nano11020496.
- [26] Li P., Liu J. Micro (nano) plastics in the human body: sources, occurrences, fates, and health risks. *Environmental Science Technol.* 2024. **58**(7): 3065–3078.
doi.org/10.1021/acs.est.3c08902.
- [27] Gopinath P.M., Parvathi V.D., Yoghalakshmi N. *et al.* Plastic particles in medicine: A systematic review of exposure and effects to human health. *Chemosphere*. 2022. **303**: 135227.
Doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.135227.
- [28] Vethaak A.D., Legler J. Microplastics and human health. *Science*. 2021. **371**(6530): 672–674.
DOI: 10.1126/science.abe5041.
- [29] Wang Y.L., Lee Y.H., Chiu I.J. *et al.* Potent impact of plastic nanomaterials and micromaterials on the food chain and human health. *Int. J. Mol. Science*. 2020. **21**(5): 1727.
doi.org/10.3390/ijms21051727.
- [30] Woo H., Seo K., Choi Y. *et al.* Methods of analyzing micro-sized plastics in the environment. *Applied Sciences*. 2021. **11**(22): 10640.
doi.org/10.3390/app112210640.
- [31] Lindeque P.K., Cole M., Coppock R.L. *et al.* Are we underestimating microplastic abundance in the marine environment? A comparison of microplastic capture with nets of different mesh-size. *Environmen. Pollution*. 2020. **265**: 114721.
doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114721.
- [32] Meeker J.D., Sathyanarayana S., Swan S.H. Phthalates and other additives in plastics: human exposure and associated health outcomes. *Philosoph. Trans. Royal Soc. B: Biolog. Sciences*. 2009. **364**(1526): 2097–113.
doi.org/10.1098/rstb.2008.0268.
- [33] Chen Y., Chen Q., Zhang Q. *et al.* An overview of chemical additives on (micro) plastic fibers: occurrence, release, and health risks. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 2022. **260**(1): 22.
Doi: org/10.1007/s44169-022-00023-9.
- [34] Vincoff S., Schlepner B., Santos J. *et al.* The known and unknown: Investigating the carcinogenic potential of plastic additives. *Environ. Science Tech.* 2024. **58**(24): 10445–10457.
doi.org/10.1021/acs.est.3c06840.
- [35] Chamas A., Moon H., Zheng J. *et al.* Degradation rates of plastics in the environment. *ACS Sustain. Chem. Engin.* 2020. **8**(9): 3494–3511.
doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635.
- [36] Bermúdez J.R., Swarzenski P.W. A microplastic size classification scheme aligned with universal plankton survey methods. *Methods X*. 2021. **8**: 101516.
doi.org/10.1016/j.mex.2021.101516.
- [37] Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Adv.* 2017. **3**(7): e1700782.
DOI: 10.1126/sciadv.1700782.
- [38] Nakajima-Kambe T., Shigeno-Akutsu Y., Nomura N. *et al.* Microbial degradation of polyurethane, polyester polyurethanes and polyether polyurethanes. *Appl. Microbiol. Biotech.*

1999. **51**: 134–140.
doi.org/10.1007/s002530051373.
- [39] Liu J., He J, Xue R., Xu B. *et al.* Biodegradation and up-cycling of polyurethanes: Progress, challenges, and prospects. *Biotech. Adv.* 2021. **48**: 107730.
doi.org/10.1016/j.biotechadv.2021.107730.
- [40] Stukowski A., Arsenlis A. On the elastic–plastic decomposition of crystal deformation at the atomic scale. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2012. **20**(3): 035012.
DOI 10.1088/0965-0393/20/3/035012.
- [41] Singh B., Sharma N. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Deg. Stability.* 2008. **93**(3): 561–584.
doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008.
- [42] Larsen H.A., Drickamer H.G. Mechanical degradation and cross linking of polymers by plastic deformation at high pressure. *J. Phys. Chem.* 1957. **61**(12): 1643–1646.
doi.org/10.1021/j150558a019.
- [43] Ravishankar K., Ramesh P.S., Sadhasivam B., Raghavachari D. Wear-induced mechanical degradation of plastics by low-energy wet-grinding. *Polymer Degrad. Stab.* 2018. **158**: 212–219.
doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.10.026.
- [44] Xu F., Wang B., Yang D. Thermal degradation of typical plastics under high heating rate conditions by TG-FTIR: Pyrolysis behaviors and kinetic analysis. *Energy Conversion Manag.* 2018. **171**: 1106–1115.
doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.047.
- [45] Das P., Tiwari P. Thermal degradation kinetics of plastics and model selection. *Thermochim. Acta.* 2017. **654**: 191–202.
doi.org/10.1016/j.tca.2017.06.001.
- [46] Sun J., Zheng H., Xiang H. *et al.* The surface degradation and release of microplastics from plastic films studied by UV radiation and mechanical abrasion. *Science Total Envir.* 2022. **838**: 156369.
doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156369.
- [47] Doğan M. Ultraviolet light accelerates the degradation of polyethylene plastics. *Micros. Res. Technique.* 2021. **84**(11): 2774–2783.
doi.org/10.1002/jemt.23838.
- [48] Taghavi N., Zhuang W.Q., Baroutian S. Enhanced biodegradation of non-biodegradable plastics by UV radiation: Part 1. *J Environ. Chem. Engin.* 2021. **9**(6): 106464.
doi.org/10.1016/j.jece.2021.106464.
- [49] Elsayy M.A., Kim K.H., Park J.W., Deep A. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017. **79**: 1346–1352.
doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.143.
- [50] Sivan A. New perspectives in plastic biodegradation. *Current Opin. Biotech.* 2011. **22**(3): 422–426. doi.org/10.1016/j.copbio.2011.01.013.
- [51] Mortezaeikia V., Tavakoli O., Khodaparasti M.S. A review on kinetic study approach for pyrolysis of plastic wastes using thermogravimetric analysis. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2021. **160**: 105340.
doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105340.
- [52] Han Y., Wei M., Shi X. *et al.* Effects of tensile stress and soil burial on mechanical and chemical degradation potential of agricultural plastic films. *Sustainability.* 2020. **12**(19): 7985.
doi.org/10.3390/su12197985.
- [53] Corcoran P.L., Biesinger M.C., Grifi M. Plastics and beaches: a degrading relationship. *Marine Pollut. Bull.* 2009. **58**(1): 80–84.
doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.08.022.
- [54] Bullard J.E., Zhou Z., Davis S., Fowler S. Breakdown and modification of microplastic beads by aeolian abrasion. *Environ. Science Tech.* 2022. **57**(1): 76–84.
doi.org/10.1021/acs.est.2c05396.
- [55] Geddes W.C. Mechanism of PVC degradation. *Rubber Chem. Tech.* 1967. **40**(1): 177–216.
doi.org/10.5254/1.3539041.
- [56] Persico P., Ambrogi V., Acierno D., Carfagna C. Processability and mechanical properties of commercial PVC plastisols containing low-environmental-impact plasticizers. *J. Vinyl Add. Tech.* 2009. **15**(3): 139–146.
doi.org/10.1002/vnl.20187.

- [57] Min K., Cuiffi J.D., Mathers R.T. Ranking environmental degradation trends of plastic marine debris based on physical properties and molecular structure. *Nature Commun.* 2020. **11**(1): 727.
doi.org/10.1038/s41467-020-14538-z.
- [58] Chamas A., Moon H., Zheng J. *et al.* Degradation rates of plastics in the environment. *ACS Sustain. Chem. Engineer.* 2020. **8**(9): 3494–3511.
doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635.
- [59] Lambert S., Wagner M. Characterisation of nanoplastics during the degradation of polystyrene. *Chemosphere.* 2016. **145**: 265.
doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.11.078.
- [60] Ter Halle A., Ladirat L., Gendre X. *et al.* Understanding the fragmentation pattern of marine plastic debris. *Environ. Science Technol.* 2016. **50**(11): 5668–5675.
doi.org/10.1021/acs.est.6b00594.
- [61] Roweczyk L., Dazzi A., Deniset-Besseau A. *et al.* Microstructure characterization of oceanic polyethylene debris. *Environ. Science Technol.* 2020. **54**(7): 4102–4109.
doi.org/10.1021/acs.est.9b07061.
- [62] Prunier J., Maurice L., Perez E. *et al.* Trace metals in polyethylene debris from the North Atlantic subtropical gyre. *Environ. Pollut.* 2019. **245**: 371–379.
doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.043.
- [63] Kye H., Yoon Y., Hwang T.M. Changes in physical and chemical properties of microplastics by ozonation. *Process Safety Environ. Protec.* 2024. **192**: 1062–1072.
doi.org/10.1016/j.psep.2024.10.044.
- [64] Ryan P.G., Moore C.J., Van Franeker J.A., Moloney C.L. Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. *Philosoph. Trans. Royal Soc. B: Biol. Scien.* 2009. **364**(1526): 1999–2012.
doi.org/10.1098/rstb.2008.0207.
- [65] Costa M.F., Ivar do Sul J.A., Silva-Cavalcanti J.S. *et al.* On the importance of size of plastic fragments and pellets on the strandline: a snapshot of a Brazilian beach. *Environ. Monitor. Asses.* 2010. **168**: 299–304.
doi.org/10.1007/s10661-009-1113-4.
- [66] Koelmans A.A., Besseling E., Shim W.J. Nanoplastics in the aquatic environment. Critical review. *Marine Anthropol. Litter.* 2015. 325–340.
doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_12.
- [67] Moore C.J. Synthetic polymers in the marine environment: a rapidly increasing, long-term threat. *Environ. Res.* 2008. **108**(2): 131–139.
doi.org/10.1016/j.envres.2008.07.025.
- [68] Browne M.A., Galloway T., Thompson R. Microplastic – an emerging contaminant of potential concern? *Integ. Environ. Asses. Manag.* 2007. **3**(4): 559–561.
doi.org/10.1002/ieam.5630030411.
- [69] Desforges J.P., Galbraith M., Dangerfield N., Ross P.S. Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the NE Pac. *Ocean. Marine Pollut. Bull.* 2014. **79**(1–2): 94–99.
doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.12.035.
- [70] Wagner M., Scherer C., Alvarez-Muñoz D. *et al.* Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know. *Environ. Scien. Eur.* 2014. **26**: 1–9.
doi.org/10.1186/s12302-014-0012-7.
- [71] Fang C., Luo Y., Naidu R. Microplastics and nanoplastics analysis: options, imaging, advancements and challenges. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2023. **166**: 117158.
doi.org/10.1016/j.trac.2023.117158.
- [72] Gigault J., Ter Halle A., Baudrimont M. *et al.* Current opinion: what is a nanoplastic? *Environ. Pollut.* 2018. **235**: 1030–1034.
doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.024.
- [73] Tucker W.G. An overview of PM2.5 sources and control strategies. *Fuel Process. Technol.* 2000. **65**: 379–392.
doi.org/10.1016/S0378-3820(99)00105-8.
- [74] Xing Y.F., Xu Y.H., Shi M.H., Lian Y.X. The impact of PM2.5 on the human respiratory system. *J. Thoracic Disease.* 2016. **8**(1): E69.
doi: 10.3978/j.issn.2072-1439.2016.01.19.
- [75] Lim C.H., Ryu J., Choi Y. *et al.* Understanding global PM2.5 concentrations and their drivers in recent decades (1998–2016). *Environ. Int.* 2020. **144**: 106011.
doi.org/10.1016/j.envint.2020.106011.

- [76] Apte J.S., Marshall J.D., Cohen A.J., Brauer M. Addressing global mortality from ambient PM_{2.5}. *Environ. Science Tech.* 2015. **49**(13): 8057–8066. doi.org/10.1021/acs.est.5b01236.
- [77] Wu C.H., Dang T.T., Mutuku J.K. *et al.* Evaluation of PM_{2.5} bound microplastics and plastic additives in several cities in Taiwan: Spatial distribution and human health risk. *Science Total Environ.* 2025. **959**: 178213. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.178213.
- [78] Huang Z., Weng Y., Shen Q. *et al.* Nano- and micro-polystyrene plastics interfered the gut barrier function mediated by exosomal miRNAs in rats. *Environ. Pollut.* 2023. **335**: 122275. doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122275.
- [79] Dzierżyński E., Gawlik P.J., Puźniak D. *et al.* Microplastics in the human body: Exposure, detection, and risk of carcinogenesis: A state-of-the-art review. *Cancers.* 2024. **16**(21): 3703. doi.org/10.3390/cancers16213703.
- [80] Hamilton R.D., Foss A.J., Leach L. Establishment of a human in vitro model of the outer blood–retinal barrier. *J. Anat.* 2007. **211**(6): 707–716. doi.org/10.1111/j.1469-7580.2007.00812.x.
- [81] Peng Y., He Q. Reproductive toxicity and related mechanisms of micro (nano) plastics in terrestrial mammals: Review of current evidence. *Ecotoxicol. Environ. Safety.* 2024. **279**: 116505. doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.116505.
- [82] Bai C.L., Wang D., Luan Y.L. *et al.* A review on micro- and nanoplastics in humans: Implication for their translocation of barriers and potential health effects. *Chemosphere.* 2024. 142424. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142424.
- [83] Jiang J., Shu Z., Qiu L. Adverse effects and potential mechanisms of polystyrene microplastics (PS-MPs) on the blood–testis barrier. *Environ. Geochem. Health.* 2024. **46**(7): 238. doi.org/10.1007/s10653-024-02033-z.
- [84] Kim Y.H., Kim E., Moon B. *et al.* Polystyrene Nanoplastics (50 nm) Exposure Induce P-Glycoprotein Affect at the Blood–Brain Barrier and Blood–CSF Barrier Cells. *Preprints* 2024. doi: 10.20944/preprints202411.2088.v1.
- [85] Zhang W., Mehta A., Tong Z. *et al.* Development of polymeric nanoparticles for blood–brain barrier transfer—strategies and challenges. *Adv. Scien.* 2021. **8**(10): 2003937. doi.org/10.1002/advs.202003937.
- [86] Kopatz V., Wen K., Kovács T. *et al.* Micro- and nanoplastics breach the blood–brain barrier (BBB): Biomolecular corona's role revealed. *Nanomaterials.* 2023 **13**(8): 1404. doi.org/10.3390/nano13081404.
- [87] Prüst M., Meijer J., Westerink R.H. The plastic brain: neurotoxicity of micro- and nanoplastics. *Particle Fibre Toxicol.* 2020. **17**: 1–6. doi.org/10.1186/s12989-020-00358-y.
- [88] Roduner E. Size matters: Why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.* 2006. **35**: 583. doi.org/10.1039/b502142c.
- [89] Hanachi P., Khoshnamvand M., Walker T.R., Hamidian A.H. Nano sized polystyrene plastics toxicity to microalgae *Chlorella vulgaris*: Toxicity mitigation using humic acid. *Aquatic Toxicol.* 2022. **245**: 106123. doi.org/10.1016/j.aquatox.2022.106123.
- [90] Ishtaweera P., Ray C.L., Filley W. *et al.* Nanoplastics Extraction from Water by Hydrophobic Deep Eutectic Solvents. *ACS Appl. Engin. Materials.* 2024. **2**(6): 1460–1466. doi.org/10.1021/acsanm.4c00159.
- [91] Jackson E., Shoemaker R., Larian N., Cassis L. Adipose tissue as a site of toxin accumulation. *Comprehens. Physiol.* 2017. **7**(4): 1085. doi: 10.1002/cphy.c160038.
- [92] Rolle-Kampczyk U., Gebauer S., Haange S.B. *et al.* Accumulation of distinct persistent organic pollutants is associated with adipose tissue inflammation. *Science Total Environ.* 2020. **748**: 142458. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142458.
- [93] Du J., Hu Y., Hou M. *et al.* Combined effects of high-fat diet and polystyrene microplastic exposure on microplastic bioaccumulation and lipid metabolism in zebrafish. *Fish Shellfish Immunol.* 2023 **137**: 108803. doi.org/10.1016/j.fsi.2023.108803.

- [94] Guerrero M.C., Aragona M., Porcino C. *et al.* Micro and nano plastics distribution in fish as model organisms: histopathology, blood response and bioaccumulation in different organs. *Appl. Sci.* 2021. **11**(13): 5768. doi.org/10.3390/app11135768.
- [95] Moon H., Jeong D., Choi J.W. *et al.* Microplastic exposure linked to accelerated aging and impaired adipogenesis in fat cells. *Scien. Reports.* 2024. **14**(1): 23920. doi.org/10.1038/s41598-024-74892-6.
- [96] Heindel J.J., Lustig R.H., Howard S., Corkey B.E. Obesogens: a unifying theory for the global rise in obesity. *Int. J. Obesity.* 2024. **48**(4): 449–460. doi.org/10.1038/s41366-024-01460-3.
- [97] Polder A., Savinova T.N., Tkachev A. *et al.* Levels and patterns of Persistent Organic Pollutants (POPs) in selected food items from Northwest Russia (1998–2002) and implications for dietary exposure. *Scien. Total Environ.* 2010. **408**(22): 5352–5361. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.036.
- [98] Shen H., Henkelmann B., Rambeck W.A. *et al.* Physiologically based persistent organic pollutant accumulation in pig tissues and their edible safety differences: an in vivo study. *Food Chem.* 2012. **132**(4): 1830–5. doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.12.015.
- [99] Domingo J.L. Concentrations of environmental organic contaminants in meat and meat products and human dietary exposure: A review. *Food Chem. Toxicol.* 2017. **107**: 20–26. doi.org/10.1016/j.fct.2017.06.032.
- [100] Guo W., Pan B., Sakiah S. *et al.* Persistent organic pollutants in food: contamination sources, health effects and detection methods. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2019. **16**(22): 4361. doi.org/10.3390/ijerph16224361.
- [101] O'Brien J.S., Sampson E.L. Lipid composition of the normal human brain: gray matter, white matter, and myelin. *J. Lipid Res.* 1965. **6**(4): 537–544. DOI: 10.1016/S0022-2275(20)39619-X.
- [102] Alfano A. Big role for fat in brain evolution. *Scien. Am. Mind.* 2015. **26**(4): 715–717. Doi:10.1038/scientificamericanmind0715-17.
- [103] Guo R., Yang K., Liu Y. Explaining the human and cultural puzzles: A new development theory. *Technol. Forecast. Soc. Change.* 2020. **155**: 119971. doi.org/10.1016/j.techfore.2020.119971.
- [104] Boullerne A.I. The history of myelin. *Experim. Neurol.* 2016. **283**: 431–445. doi.org/10.1016/j.expneurol.2016.06.005.
- [105] Stadelmann C., Timmler S., Barrantes-Freer A., Simons M. Myelin in the central nervous system: structure, function, and pathology. *Physiol. Rev.* 2019. **99**(3): 1381–1431. doi.org/10.1152/physrev.00031.2018.
- [106] Kister A, Kister I. Overview of myelin, major myelin lipids, and myelin-associated proteins. *Frontiers Chem.* 2023. **10**:1041961. doi.org/10.3389/fchem.2022.1041961.
- [107] Spector A.A. Essentiality of fatty acids. *Lipids.* 1999. **34**(1): 1–3. doi.org/10.1007/BF02562220.
- [108] Eibl H. Phospholipids as functional constituents of biomembranes. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 1984. **23**(4): 257–271. doi.org/10.1002/anie.198402573.
- [109] Xie J., Sun Y., Ma Y. *et al.* Blood-brain barrier damage accelerates the accumulation of micro-and nanoplastics in the human central nervous system. *J. Hazar. Mat.* 2024. **480**: 136028. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.136028.
- [110] Zheng Y., Xu S., Liu J., Liu Z. The effects of micro-and nanoplastic on the central nervous system: A New Threat to Humanity? *Toxicol.* 2024. 153799. doi.org/10.1016/j.tox.2024.153799.
- [111] Moiniafshari K., Zanut A., Tapparo A. *et al.* A Perspective on the Potential Impact of Microplastics and Nanoplastics on the Human Central Nervous System. *Environ. Sci.: Nano.* 2025. DOI: 10.1039/D4EN01017E.
- [112] Ganan-Calvo A.M. Human bioaccumulation of micro-and nanoplastics is primarily determined by the organs' vascular volume.

- medRxiv*. 2024. 2010.
doi: doi.org/10.1101/2024.10.01.24314502.
- [113] Krishnan K. A systematic review on the impact of micro-nanoplastics exposure on human health and diseases. *Biointerface Res. Appl. Chem.* 202. **13**(4): 1–2.
doi.org/10.33263/BRIAC134.381.
- [114] González-Caballero M.C., de Alba González M., Torres-Ruiz M. *et al.* Internalization and toxicity of polystyrene nanoplastics on immortalized human neural stem cells. *Chemosphere*. 2024. **355**: 141815.
doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141815.
- [115] Nihart A.J., Garcia M.A., El Hayek E. *et al.* Bioaccumulation of microplastics in decedent human brains. *Nature Med.* 2025. **3**: 1–6.
doi.org/10.1038/s41591-024-03453-1.
- [116] Guo X., Wang J. Sorption of antibiotics onto aged microplastics in freshwater and seawater. *Marine Poll. Bull.* 2019. **149**: 110511.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110511>.
- [117] Grossman R.F., Lutz Jr J.T., editors. Polymer modifiers and additives. CRC press; 2000 Nov 8.
- [118] Tallec K., Blard O., González-Fernández C. *et al.* Surface functionalization determines behavior of nanoplastic solutions in model aquatic environments. *Chemosphere*. 2019. **225**: 639–646.
doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.077.
- [119] Ter Halle A., Ghiglione J.F. Nanoplastics: A complex, polluting Terra incognita. *Environ. Scien. Tech.* 2021. **55**: 14466–14469.
doi.org/10.1021/acs.est.1c04142.
- [120] Yang G., Gong C., Zheng X. *et al.* Early clues and molecular mechanism involved in neurodegenerative diseases induced in immature mice by combined exposure to polypropylene microplastics and DEHP. *Environ. Poll.* 2023. **336**: 122406.
doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122406.
- [121] Zhu Y., Wu Y., Shi L. *et al.* Association of plastic exposure with cognitive function among Chinese older adults. *J. Alzheimer's Disease*. 2024. **101**(3): 1015–1025.
doi.org/10.3233/JAD-240746.
- [122] Wang G., Lin Y., Shen H. Exposure to polystyrene microplastics promotes the progression of cognitive impairment in Alzheimer's disease: association with induction of microglial pyroptosis. *Molec. Neurobiol.* 2024. **61**(2): 900–907.
doi.org/10.1007/s12035-023-03625-z.
- [123] Gou X., Fu Y., Li J. *et al.* Impact of nanoplastics on Alzheimer's disease: Enhanced amyloid- β peptide aggregation and augmented neurotoxicity. *J. Hazar. Mat.* 2024 **465**: 133518.
doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.133518.
- [124] Jeong A., Park S.J., Lee E.J., Kim K.W. Nanoplastics exacerbate Parkinson's disease symptoms in *C. elegans* and human cells. *J. Hazar. Mat.* 2024. **465**: 133289.
doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.133289.
- [125] Liu Z., Sokratian A., Duda A.M. *et al.* Anionic nanoplastic contaminants promote Parkinson's disease-associated α -synuclein aggregation. *Scien. Adv.* 2023. **9**(46): 8716.
DOI: 10.1126/sciadv.adi8716.
- [126] Liang B., Huang Y., Zhong Y. *et al.* Brain single-nucleus transcriptomics highlights that polystyrene nanoplastics potentially induce Parkinson's disease-like neurodegeneration by causing energy metabolism disorders in mice. *J. Hazar. Mat.* 2022. **430**: 128459.
doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128459.
- [127] Abdulrahman A. Investigating the link between microplastic exposure (benzyl butyl phthalate) and neurodegenerative diseases using high-performance computational toxicology. *Toxicol. Res.* 2025. **14**(1): 211.
doi.org/10.1093/toxres/tfae211.
- [128] Hult K., Berglund P. Enzyme promiscuity: mechanism and applications. *Trends Biotechnol.* 2007. **25**(5): 231–238.
DOI: 10.1016/j.tibtech.2007.03.002.
- [129] Tawfik O.K. Enzyme promiscuity: a mechanistic and evolutionary perspective. *Ann. Rev. Biochem.* 2010. **79**(1): 471–505.
doi.org/10.1146/annurev-biochem-030409-143718.

- [130] Copley S.D. Shining a light on enzyme promiscuity. *Curr. Opin. Struct. Biol.* 2017. **47**: 167–75.
doi.org/10.1016/j.sbi.2017.11.001.
- [131] Digel M., Ehehalt R., Stremmel W., Füllekrug J. Acyl-CoA synthetases: fatty acid uptake and metabolic channeling. *Molec. Cell. Biochem.* 2009. **326**: 23–8.
doi.org/10.1007/s11010-008-0003-3.
- [132] Gimeno R.E., Cao J. Thematic review series: glycerolipids. Mammalian glycerol-3-phosphate acyltransferases: new genes for an old activity. *J. Lipid Res.* 2008. **49**(10): 2079–88.
doi.org/10.1194/jlr.R800013-JLR200.
- [133] Harayama T., Shindou H., Shimizu T. Biosynthesis of phosphatidylcholine by human lysophosphatidylcholine acyltransferase 1. *J Lipid Res.* 2009. **50**(9): 1824–1831.
DOI: 10.1194/jlr.M800500-JLR200.
- [134] Rahman I.A., Tsuboi K., Uyama T., Ueda N. New players in the fatty acyl ethanolamide metabolism. *Pharmacol. Res.* 2014. **86**: 1–10.
doi.org/10.1016/j.phrs.2014.04.001.
- [135] Williamson J.M., Lyons D.A. Myelin dynamics throughout life: an ever-changing landscape? *Front. Cell. Neuroscien.* 2018. **12**: 424.
doi.org/10.3389/fncel.2018.00424.
- [136] Osso L.A., Hughes E.G. Dynamics of mature myelin. *Nature Neuroscien.* 2024. **27**(8): 1449–1461.
doi.org/10.1038/s41593-024-01642-2.
- [137] Chang K.J., Redmond S.A., Chan J.R. Remodeling myelination: implications for mechanisms of neural plasticity. *Nature Neuroscien.* 2016. **19**(2): 190–197.
doi.org/10.1038/nn.4200.
- [138] Coleman E.A. Plastics additives. In: *Applied Plastics Engineering Handbook 2017* Jan 1 (pp. 489–500). William Andrew Publishing.
- [139] Pritchard G. Plastics additives: an AZ reference. Springer Science & Business Media; 2012 Dec 6.
- [140] Beach E.S., Weeks B.R., Stern R., Anastas P.T. Plastics additives and green chemistry. *Pure Appl. Chem.* 2013. **85**(8): 1611–1624.
doi.org/10.1351/PAC-CON-12-08-08.
- [141] Pfaendner R. How will additives shape the future of plastics? *Polymer Degrad. Stab.* 2006. **91**(9): 2249–2256.
doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.10.017
- [142] Deanin R.D. Additives in plastics. *Environ. Health Perspec.* 1975. **11**: 35–9.
doi.org/10.1289/ehp.75113.
- [143] Kumar P. Role of plastics on human health. *Ind. J. Pediat.* 2018. **85**(5): 384–389.
doi.org/10.1007/s12098-017-2595-7.
- [144] Halden R.U. Plastics and health risks. *Ann. Rev. Pub. Health.* 2010. **31**(1): 179–194.
doi.org/10.1146/annurev.publhealth.012809.103714.
- [145] Koelmans A.A., Besseling E., Foekema E.M. Leaching of plastic additives to marine organisms. *Environ. Poll.* 2014. **187**: 49–54.
doi.org/10.1016/j.envpol.2013.12.013.
- [146] Luo H., Liu C., He D. *et al.* Effects of aging on environmental behavior of plastic additives: Migration, leaching, and ecotoxicity. *Scien. Total Environ.* 2022. **849**: 157951.
doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157951
- [147] Bridson J.H., Gaugler E.C., Smith D.A. *et al.* Leaching and extraction of additives from plastic pollution to inform environmental risk: a multidisciplinary review of analytical approaches. *J. Hazar. Mat.* 2021. **414**: 125571.
doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125571.
- [148] Suhrhoff T.J., Scholz-Böttcher B.M. Qualitative impact of salinity, UV radiation and turbulence on leaching of organic plastic additives from four common plastics – A lab experiment. *Marine Poll. Bull.* 2016. **102**(1): 84–94.
doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.11.054.
- [149] Bridson J.H., Abbel R., Smith D.A. *et al.* Impact of accelerated weathering on the leaching kinetics of stabiliser additives from microplastics. *J. Hazar. Mat.* 2023. **459**: 132303.
doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132303.
- [150] Andradý A.L., Rajapakse N. Additives and chemicals in plastics. *Hazar. Chem. Associ. Plastics Marine Environ.* 2019. 1–7.
doi.org/10.1007/698_2016_124.

- [151] Gao D., Junaid M., Chen X. *et al.* Interaction of micro (nano) plastics and bisphenols in the environment: A recent perspective on adsorption mechanisms, influencing factors and ecotoxic impacts. *Trends Anal. Chem.* 2023. **165**: 117132. doi.org/10.1016/j.trac.2023.117132.
- [152] Matsushima A., Liu X., Okada H. *et al.* Bisphenol AF is a full agonist for the estrogen receptor ER α but a highly specific antagonist for ER β . *Environ. Health Perspec.* 2010. **118**(9): 1267–1272. doi.org/10.1289/ehp.09018.
- [153] Jing J., Pu Y., Gingrich J., Veiga-Lopez A. Gestational exposure to bisphenol A and bisphenol S leads to fetal skeletal muscle hypertrophy independent of sex. *Toxicol. Scien.* 2019. **172**(2): 292–302. doi.org/10.1093/toxsci/kfz198.
- [154] Pu Y., Gingrich J.D., Steibel J.P., Veiga-Lopez A. Sex-specific modulation of fetal adipogenesis by gestational bisphenol A and bisphenol S exposure. *Endocrinol.* 2017. **158**(11): 3844–3858. doi.org/10.1210/en.2017-00615.
- [155] N'Tumba-Byn T., Moison D., Lacroix M. *et al.* Differential effects of bisphenol A and diethylstilbestrol on human, rat and mouse fetal leydig cell function. *PloS one.* 2012. **7**(12): e51579. doi.org/10.1371/journal.pone.0051579.
- [156] Hart R.J. The impact of prenatal exposure to bisphenol A on male reproductive function. *Front. Endocrinol.* 2020. **11**: 320. doi.org/10.3389/fendo.2020.00320.
- [157] Lukasiewicz M., Czerniecki J., Ponikwicka-Tyszko D. *et al.* Placenta is capable of protecting the male fetus from exposure to environmental bisphenol A. *Exposure Health.* 2021. **13**: 1–4. doi.org/10.1007/s12403-020-00358-5.
- [158] Fisher B.G., Thankamony A., Mendiola J. *et al.* Maternal serum concentrations of bisphenol A and propyl paraben in early pregnancy are associated with male infant genital development. *Human Reprod.* 2020. **35**(4): 913–928. doi.org/10.1093/humrep/deaa045.
- [159] Mikołajewska K., Stragierowicz J., Gromadzińska J. Bisphenol A–Application, sources of exposure and potential risks in infants, children and pregnant women. *Int. J. Occup. Med. Environ. Health.* 2015. **28**(2): 209–241. DOI:10.13075/ijomeh.1896.00343.
- [160] Fouyet S., Olivier E., Leproux P. *et al.* Bisphenol A, bisphenol F, and bisphenol S: the bad and the ugly. Where is the good? *Life.* 2021. **11**(4): 314. doi.org/10.3390/life11040314.
- [161] Pivonello C., Muscogiuri G., Nardone A. *et al.* Bisphenol A: an emerging threat to female fertility. *Reprod. Biol. Endocrinol.* 2020. **18**: 1–33. doi.org/10.1186/s12958-019-0558-8.
- [162] Huang P.C., Kuo P.L., Chou Y.Y. *et al.* Association between prenatal exposure to phthalates and the health of newborns. *Environ. Int.* 2009. **35**(1): 14–20. doi.org/10.1016/j.envint.2008.05.012.
- [163] Lottrup G., Andersson A.M., Leffers H. *et al.* Possible impact of phthalates on infant reproductive health. *Int. J. Androl.* 2006. **29**(1): 172–80. doi.org/10.1111/j.1365-2605.2005.00642.x.
- [164] Frederiksen H., Skakkebaek N.E., Andersson A.M. Metabolism of phthalates in humans. *Molec. Nutrit. Food Res.* 2007. **51**(7): 899–911. doi.org/10.1002/mnfr.200600243.
- [165] Qureshi M.S., Yusoff A.R., Wirzal M.D. *et al.* Methods for the determination of endocrine-disrupting phthalate esters. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2016. **46**(2): 146–159. doi.org/10.1080/10408347.2015.1004157.
- [166] Ahn C., Jeung E.B. Endocrine-disrupting chemicals and disease endpoints. *Int. J. Molec. Scien.* 2023. **24**(6): 5342. doi.org/10.3390/ijms24065342.
- [167] Sheikh I.A., Turki R.F., Abuzenadah A.M. *et al.* Endocrine disruption: computational perspectives on human sex hormone-binding globulin and phthalate plasticizers. *PloS one.*

2016. **11**(3): e0151444.
doi.org/10.1371/journal.pone.0151444.
- [168] Swan S.H., Sathyanarayana S., Barrett E.S. *et al.* First trimester phthalate exposure and anogenital distance in newborns. *Human Reprod.* 2015. **30**(4): 963–972.
doi.org/10.1093/humrep/deu363.
- [169] Swan S.H., Main K.M., Liu F. *et al.* Decrease in anogenital distance among male infants with prenatal phthalate exposure. *Environ. Health Perspec.* 2005. **113**(8): 1056–61.
doi.org/10.1289/ehp.8100.
- [170] Swan S.H., Kristensen D.M. Anogenital distance: a marker of steroidal endocrine disruption. *Andrology.* 2018. **30**(1): 963b72.
doi.org/10.1016/B978-0-12-801238-3.64379-9.
- [171] Hannon P.R., Flaws J.A. The effects of phthalates on the ovary. *Front. Endocrinol.* 2015. **6**: 8.
doi.org/10.3389/fendo.2015.00008.
- [172] Panagiotou E.M., Ojasalo V., Damdimopoulou P. Phthalates, ovarian function and fertility in adulthood. *Best Practice Res. Clin. Endocrinol. Metabolism.* 2021. **35**(5): 101552.
doi.org/10.1016/j.beem.2021.101552.
- [173] Basso C.G., de Araújo-Ramos A.T., Martino-Andrade A.J. Exposure to phthalates and female reproductive health: A literature review. *Reprod. Toxicol.* 2022. **109**: 61–79.
doi.org/10.1016/j.reprotox.2022.02.006.
- [174] Poursafa P., Ataei E., Kelishadi R. A systematic review on the effects of environmental exposure to some organohalogenes and phthalates on early puberty. *J. Res. Med. Scien.* 2015. **20**(6): 613–618.
DOI: 10.4103/1735-1995.165971.
- [175] Chou Y.Y., Huang P.C., Lee C.C. *et al.* Phthalate exposure in girls during early puberty. *J. Pediatr. Endocrinol. Metabolism.* 2009. **22**(1): 69–78.
doi.org/10.1515/JPEM.2009.22.1.69.
- [176] Lomenick J.P., Calafat A.M., Castro M.S. *et al.* Phthalate exposure and precocious puberty in females. *J. Pediatr.* 2010. **156**(2): 221–5.
doi.org/10.1016/j.jpeds.2009.09.047.
- [177] Harris C.A., Henttu P., Parker M.G., Sumpter J.P. The estrogenic activity of phthalate esters in vitro. *Environ. Health Perspec.* 1997. **105**(8): 802–811.
doi.org/10.1289/ehp.97105802.
- [178] Zhao Y., Li X.N., Zhang H. *et al.* Phthalate-induced testosterone/androgen receptor pathway disorder on spermatogenesis and antagonism of lycopene. *J. Hazar. Mat.* 2022. **439**: 129689.
doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129689.
- [179] Fisher J.S. Environmental anti-androgens and male reproductive health: focus on phthalates and testicular dysgenesis syndrome. *Reproduction.* 2004. **127**(3): 305–15.
doi.org/10.1530/rep.1.00025.
- [180] Beg M.A., Sheikh I.A. Endocrine disruption: structural interactions of androgen receptor against Di (2-ethylhexyl) phthalate and its metabolites. *Toxics.* 2020. **8**(4): 115.
doi.org/10.3390/toxics8040115.
- [181] Desdoits-Lethimonier C., Albert O., Le Bizec B. *et al.* Human testis steroidogenesis is inhibited by phthalates. *Human Reprod.* 2012. **27**(5): 1451–9.
doi.org/10.1093/humrep/des069.
- [182] Xiao-feng Z., Nai-qiang Q., Jing Z. *et al.* Di (n-butyl) phthalate inhibits testosterone synthesis through a glucocorticoid-mediated pathway in rats. *Int. J. Toxicol.* 2009. **28**(5): 448–56.
doi.org/10.1177/1091581809342596.
- [183] Lambrot R., Muczynski V., Lécureuil C. *et al.* Phthalates impair germ cell development in the human fetal testis in vitro without change in testosterone production. *Environ. Health Perspec.* 2009. **117**(1): 32–37.
doi.org/10.1289/ehp.11146

Стаття надійшла 05.04.2025.