DOI:10.26104/IVK.2023.45.557

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ КЫРГЫЗСТАНА, № 4, 2023

ХИМИЯ ИЛИМДЕРИ
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ
CHEMICAL SCIENCES

Омоева Ж.С., Алтыбаева Д.Т., Алдашукуров Ы.А.

БИВАЛЕНТТИК МЕТАЛЛДАРДЫН ЖАНА ЖЕЗ СУЛЬФАТЫНЫН РОЛУ
(адабиятка сереп)

Омоева Ж.С., Алтыбаева Д.Т., Алдашукуров Ы.А.

РОЛЬ БИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СУЛЬФАТА МЕДИ
(литературный обзор)

Zh. Omoeva, D. Altybaeva, Y. Aldashukurov

ROLE OF BIVALENT METALS AND COPPER SULPHATE
(literature review)

УДК: 547-38

Адабияттарды талдоо – эки валенттүү металлдар жана анын бирикмелери өзүнүн уникалдуу физикалык жана химиялык касиеттеринен улам өнөр жайдын түрдүү тармактарында кеңири колдонула баштаганын көрсөттү. Макалада ошондой эле эки валенттүү металлдардын кээ бир канааттандырарлык эмес физикалык жана химиялык касиеттери (механикалык бекемдик, термикалык туруктуулук, ферменттерге туруктуулук ж.б.) аныкталган. Ошондуктан коллагенди модификациялоо ар кандай материалдарды алуу процессинде зарыл. Металлдарды камтыган полимердик комплекстер биологиялык системаларда бардык жерде кездешет жана алардын уникалдуу структуралары ар түрдүү биологиялык касиеттерди камсыз кылат. Коллагендин мольдеги аминокислота бирдиктеринин санын теориялык жактан негиздүү аныктоону изилдөөдө, бир бирдиктин орточо молекулалык массасы бир бирдиктин молекулалык массасынын продуктуларынын масса үлүшү боюнча суммасы катары эсептелет, бул эритмелерди аралаштырууда жез (II) сульфатынан жана коллагенден комплекстүү кошулма CuSO4 түзүлөт: коллаген. Адабияттарды талдоонун жүрүшүндө баштапкы заттардын катыштарынын кеңири диапазондорунда синтезделген комплекстин курамы тийиштүү деңгээлде өзгөрбөй тургандыгы, ал эми комплекстүү кошулмалардын курамынын өзгөрүү диапазону кенен эмес экендиги аныкталган. Эскертүү: Металл иондору менен пептиддердин өз ара аракеттенүүсү көптөгөн биологиялык процесстердеги металл иондорунун маанилүү ролуна жана ар кандай тармактарда потенциалдуу колдонууга байланыштуу кызыгууну жаратты. Пептиддердин конформациялык өзгөрүүлөрү металл иондору менен байланыш мүнөзүнө жараша болот. Калий аспартатын колдонуу менен эки валенттүү металлдардын комплекстүү бирикмелерин синтездөөдө көйгөйлөр аныкталды, бул химиялык байланыштын табиятын түшүнүүгө мүмкүндүк берген кечиктирилгис милдет.

Негизги сөздөр: *эки валенттүү металлдар, жез, сульфат, термикалык туруктуулук, коллаген, эритме, комплекстүү бирикмелер, иондор, пептиддер.*

Обширный разбор литературного материала показал, что бивалентные металлы и её соединения благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам нашли широкое применение в различных областях промышленности. В статье также определены некоторые не удовлетворительные физические и химические свойства бивалентных металлов (механическая прочность, термостабильность, устойчивость к ферменту и т.д.). Следовательно, необходима модификация коллагена в процессе получения различных материалов. Металлосодержащие полимерные комплексы повсеместно распространены в биологических системах, а их уникальные структуры обеспечивают разнообразные биологические свойства. При изучении теоретически обоснованы определении количества аминокислотных звеньев коллагена в молях, средняя молекулярная масса одного звена рассчитана как сумма произведений молекулярной массы одного звена на его массовую долю показывают, что при смешивании растворов сульфата меди (II) и коллагена образуется комплексное соединение CuSO4: коллаген. В ходе литературного анализа определены, что в широком диапазоне соотношений исходных веществ состав синтезированного комплекса изменяется не адекватно, диапазон изменения состава комплексного соединения не широкий. отмечает ввзаимодействие между ионами металлов и пептидами вызвало интерес из-за важной роли ионов металлов во многих биологических процессах и потенциального применения в различных областях. Конформационные изменения пептидов зависят от характера связывания с ионами металлов. Выявлены проблебы синтеза комплексных соединений бивалентных металлов с использованием аспаргината калия, которое является актуальной задачей, позволяющей развивать представление о природе химической связи.

Ключевые слова: *бивалентные металлы, медь, сульфат, термостабильность, коллаген, раствор, комплексные соединения, ионы, пептиды.*

An extensive analysis of the literary material showed that bivalent metals and its compounds, due to their unique physical and chemical properties, have found wide application in various fields of industry. The article also identifies some unsatisfactory physical and chemical properties of bivalent metals (mechanical strength, thermal stability, enzyme resistance, etc.). Therefore, modification of collagen is necessary in the process of obtaining various materials. Metal-containing polymer complexes are ubiquitous in biological systems, and their unique structures provide diverse biological properties. When studying the theoretically justified determination of the number of amino acid units of collagen in moles, the average molecular weight of one unit is calculated as the sum of the products of the molecular mass of one unit by its mass fraction, showing that when mixing solutions of copper (II) sulfate and collagen, a complex compound CuSO4 is formed: collagen. During the literature analysis, it was determined that in a wide range of ratios of the starting substances, the composition of the synthesized complex does not change adequately, and the range of changes in the composition of the complex compound is not wide. Notes: The

DOI:10.26104/IVK.2023.45.557

interaction between metal ions and peptides has attracted interest due to the important role of metal ions in many biological processes and potential applications in various fields. Conformational changes of peptides depend on the nature of binding with metal ions. Problems have been identified in the synthesis of complex compounds of bivalent metals using potassium aspartate, which is an urgent task that allows us to develop an understanding of the nature of the chemical bond.

Key words: *bivalent metals, copper, sulfate, thermal stability, collagen, solution, complex compounds, ions, peptides.*

Илимий иштин максаты: жез сульфат комплекстеринин синтезин, курамын жана микроструктурасын аныктоону жана анын колдонулушун изилдөө болуп саналат.

Уникалдуу физикалык жана химиялык касиеттеринен улам эки валенттүү металлдардын комплекстүү бирикмелери өнөр жайдын ар түрдүү тармактарында кеңири колдонула баштаган [1, 12-б.].

Киришүү. Көптөгөн эмгектерде эки валенттүү металлдар эң маанилүү кошулмалардын бири экени баса белгиленет. Көп учурда башка кошулмаларды өндүрүү үчүн баштапкы материал катары кызмат кылат. Жез сульфаты бар эки валенттүү металлдар жакшы кургаткыч болуп саналат жана этанолду кургатуу (абсолютташтыруу), газдарды (анын ичинде абаны) кургатуу жана нымдуулуктун көрсөткүчү катары колдонсо болот.

Жез сульфатынын пентагидратынын кристаллдарын өстүрүүнүн жеңилдиги жана алардын суусуз түрүнөн кескин айырмасы мектептеги билим берүүдө колдонулары далилденген [2, 42-67-бб.].

Машина куруууда жез сульфаты кол менен белгилөөдөн мурун металл тетиктерин боёо үчүн колдонулат деген мисалдар адабиятта баяндалган [3, 34-51-бб.].

Кээ бир маалыматтарга ылайык, курулушта жез сульфатынын суудагы эритмеси агып кетүүнүн таасирин нейтралдаштыруу, дат тактарын жок кылуу, ошондой эле кирпичтен, бетондон жана шыбаланган беттерден туздун секрециясын кетирүү жана жыгачтын чирип кетүүсүн алдын алуу үчүн антисептик жана фунгициддик каражат колдонулат [4, 127-129-бб.].

Ю.В. Карякин (1974) өзүнүн эмгектеринде жез сульфатынын айыл чарбасында антисептик, фунгицид жана жез-күкүрттүү жер семирткич катары ролу жөнүндө айтат [5, 577-б.].

Дэвид Р. (1993) дарактардын жараларын дезинфекциялоо үчүн 1% эритме (10 л га 100 г) колдонуларын, аны мурда тазаланган бузулган жерлерге сүйкөй турганын көрсөттү. Помидор менен картошканын кеч күйгүзүүсүнө каршы көчөттөр 0,2% эритмеси менен (10 л га 20 г) оорунун алгачкы белгилеринде, ошондой эле оорунун коркунучу болгондо (мисалы, нымдуу жерде) алдын алуу үчүн чачылат, нымдуу аба ырайы) [6, 5-18-бб.].

Набиев Н. (2017) топуракты дезинфекциялоо жана күкүрт менен жездин жетишсиздигин (10 л үчүн 5 г) толтуруу үчүн жез сульфатынын эритмеси менен сугарыларын баса белгилейт. Бирок, жез сульфаты көбүрөөк Бордо аралашмасынын курамында колдонулат – негизги жез сульфаты CuSO4•3Cu (OH)2 грибоктук ооруларга жана жүзүм филлоксерасына каршы.

Бул максаттар үчүн жез (II) сульфаты чекене соодада бар [7, 2470-б.].

Суу сактагычтардагы суунун гүлдөшүнө каршы күрөшүү үчүн жез сульфаты менен химиялык тазалоо да колдонулат [8, 214-б.].

Минералдык боёктордун минералдык боёкторду өндүрүү үчүн, медицинада, жез жалатуу үчүн электролиттик ванналардын компоненттеринин бири катары жана башкалар жана ацетат буласын өндүрүүдө ийрип эритмелердин курамында колдонулушу жөнүндө маалыматтар адабиятта келтирилген. А.В. Савиновскихтин эмгектери боюнча [9, 61-81-бб.].

Ал тамак-аш өнөр жайында E519 тамак-аш кошумчасы катары катталган. Түстү бекитүүчү жана консервант катары колдонулат [10, 378-381-бб.].

Күнүмдүк турмушта суу каптагандан кийин шыптын дат тактарын кетирүү үчүн колдонулат [11, 194-б.].

Түстүү металл сыныктарын сатып алуу пункттарында жез сульфатынын эритмеси алюминий эритмелериндеги жана дат баспас болоттун курамындагы цинк, марганец жана магнийди аныктоо үчүн колдонулат. Бул металлдар табылганда кызыл тактар пайда болот.

Xinhua Liu (2019) маалыматы боюнча, акыркы он жылдыктарда коллаген биоматериалдары өзүнүн эң сонун касиеттеринен улам өзгөчө көңүл бурулууда, мисалы, төмөнкү иммуногендүүлүк, биоажыралуу, биологиялык шайкештик, гидрофилдүүлүк, кайра иштетүүнүн жеңилдиги ж.б. [12, 1509-б.].

Бирок коллагендин кээ бир канааттандырарлык эмес физикалык жана химиялык касиеттери да бар (механикалык күч, термикалык туруктуулук, ферменттерге туруктуулук ж.б.). Ошондуктан коллагенди модификациялоо ар кандай материалдарды алуу процессинде зарыл. Металдарды камтыган полимердик комплекстер биологиялык системаларда бардык жерде кездешет жана алардын уникалдуу структуралары Хосе Монси V (2009) изилдөөлөрүндө белгиленген ар түрдүү биологиялык касиеттерди камсыз кылат [13, 3778-б.].

Жөнөкөй ыкманы колдонуу менен табигый булактан бир нече компоненттерди же иерархияларды айкалыштыруу материалдарды иштеп чыгууда жана колдонууда прекурсор катары иштей алат. Хром (III) комплекси бар коллаген жипчелүү матрицага негизделген металлорганикалык бирикмелердин биосистемасы алынган [14, 120-128-бб.].

DOI:10.26104/IVK.2023.45.557

Көптөгөн изилдөөлөр, пайда болгон комплекс теридеги коллагендин ички конформациясын жана анын жипчелеринин морфологиясын сактап, жакшыртылган суу өткөрбөйт жана дем алуу жөндөмдүүлүгүн көрсөткөнүн баса белгилейт. Комплекстин структурасы менен интегралдык касиеттеринин ортосундагы байланышты аныктоо акылдуу протеиндик материалдардын прогрессине өбөлгө түзөт. Металл иондору белоктордун термикалык туруктуулугуна таасирин тийгизип, алардын ачылууга туруктуулугун жогорулатат же азайтат [15, 87-96-бб.].

Tabbì G. (2019) металл иондорунун жана пептиддердин ортосундагы өз ара аракеттенүү металл иондорунун көптөгөн биологиялык процесстердеги маанилүү ролу жана ар түрдүү тармактардагы потенциалдуу колдонмолору үчүн кызыгууну жаратканын белгилейт. Пептиддердин конформациялык өзгөрүүлөрү металл иондору менен байланыш мүнөзүнө жараша болот [16, 562-б.].

Жез бир нече биологиялык процесстерге катышып, белок заттары менен комплекстерди түзөт [17, 2092-б.]. Ракка каршы эки агенттин алып жүрүүчүсү катары жез-биоактивдүү сөөктөрдүн координациялык комплекси колдонулган [18, 51-62-бб.].

McPherson A (2017) эмгектери коллаген мембраналары алтын жана нуклеиндик кислота комплекстери менен айкалышып, көздүн кабыгын калыбына келтирүүчү материал катары кызмат кылып, көздүн кабыгын тез калыбына келтирип, тыртыктын пайда болушун эффективдүү токтото аларын көрсөтөт [19, 17-50-бб.].

Белоктордун металл иондору менен комплекстеринин пайда болушу алардын кристаллдашуусуна өбөлгө түзөт жана макромолекулярдык кристаллдашуудагы жетишкендиктер акыркы жылдарда практикалык, колдонууга оңой скрининг комплекттеринин пайда болушунун жана лабораториялык робототехниканы колдонуунун аркасында тездик менен өстү, дейт Хосе Монси V [20, 3785-б.].

Ошентип, гетероатомду камтыган полимерлердин, анын ичинде белоктордун комплекстүү бирикмелери ар кандай тармактарда, өзгөчө медицинада абдан маанилүү болуп жатат. Коллаген материалдары текстиль өнөр жайында да колдонулат. Коллагенден жипчелерди түзөрү белгилүү [21, 4231-б.], кыртыш инженериясында колдонулушу [22, 31-б.] нанобөлүкчөлөр үчүн негиз катары [23, 655-664-бб.].

Рафиков А.С. (2020) диаметри 30дан 50 мкмге чейинки тешиктүү көмүртек булалары нымдуу жол менен алынганын баса белгилейт [24, 17-36-бб.]. коллаген материалдарды калыптандыруу. Коллаген эритмеси материалга өлчөмдүү туруктуулукту жана отко туруктуулукту берүү үчүн композициянын бир бөлүгү катары, токуу алдында пахта жиптерин өлчөмдөө жана отко чыдамдуу тазалоо үчүн да колдонулат [25, 47-49-бб.].

Химиялык реакцияларды, анын ичинде белоктун макромолекулалары менен металл иондорунун комплексин синтездөө үчүн коллаген эритмесин электролиттерден бошотуу керек. Бул максатта Садикова Д.Б. et al (2021) диализатордогу сууну эки саат сайын алмаштыруу менен коллаген эритмесин диализдеген. Жез тузунун жана коллагендин ар кандай катыштарындагы комплекстүү бирикмелердин синтези алардын курамына алдын ала баа берүүгө мүмкүндүк берген [26, 69-76-бб.].

Э. Соренсон (2020) жана авторлоштор тарабынан жүргүзүлгөн изилдөөлөр мольдеги коллагендин аминокислота бирдиктеринин санын аныктоону изилдөөдө бир бирдиктин орточо молекулалык салмагы бир молекуланын молекулалык массасынын продуктуларынын суммасы катары эсептелет. Бирдиги жана анын массалык үлүшү жез (II) сульфатынын жана коллагендин эритмелерин аралаштырганда комплекстүү кошулма $CuSO4$ түзүлөөрүн көрсөтөт: коллаген. Баштапкы заттардын катышынын кеңири диапазонунда синтезделген комплекстин курамы тийиштүү деңгээлде өзгөрбөйт, комплекстүү кошулмалардын курамынын өзгөрүү диапазону кенен эмес [27, 120-128-бб.].

Xinhua Liu (2019) баштапкы аралашмадагы коллагендин көлөмүнүн көбөйүшү менен комплекстүү кошулманын түшүмү төмөндөйт деп эсептейт. Коллагендин көп болушу менен анын бир бөлүгү комплекстүү түзүлүшкө катышпайт жана чөктүрөт [28, 1509-б.].

Сунуш кылган И.Л. Schlossberg (20201) электрондук акцепторлору коллагендин кычкылтек жана азот атомдору, ошондой эле суунун кычкылтек атомдору болгон татаал кошулма формуласы. Синтезделген комплекс $CuSO4$: коллаген пахта жана кебез-полиэстер кездемелери үчүн туруктуу боёк катары колдонулушу мүмкүн [29, 16-19-бб.].

Корутунду. Адабий материалды кеңири талдоо жез жана анын бирикмелери өзүнүн уникалдуу физикалык жана химиялык касиеттеринен улам өнөр жайдын түрдүү тармактарында кеңири колдонула баштаганын көрсөттү. Бул жагынан калий аспартаты бар жездин комплекстүү бирикмелери жөнүндө адабияттарда эч кандай маалымат жок, калий аспартатын пайдалануу менен жез комплекстүү бирикмелерин синтездөө үчүн оптималдуу шарттарды изилдөө жана иштеп чыгуу – жаратылышты түшүнүүгө мүмкүндүк берүүчү актуалдуу маселе. Алардагы химиялык байланыш, координация жана пайда болгон кошулмалардын термикалык туруктуулугу.

DOI:10.26104/IVK.2023.45.557

Адабияттар:

1. Холикова Л.Р. Комплексные соединения меди (II) с производными 1,3,4-тиадиазола и парааминобензосульфамида. // Тема диссертации и автореферата по ВАК РФ 02.00.01, кандидат химических наук Холикова Лутфия Розиковна 2000. - Душанбе, 2000. – С. 12.
2. Кнунянц И.Л. / Меди сульфат // Химическая энциклопедия / Гл. ред. И.Л. Кнунянц, Н.С. Зефиров. - М.: Советская энциклопедия, 1990. - Т. 3. - ISBN 5-85270-008-8.
3. Оводов. В.С. Сельскохозяйственное водоснабжение и обводнение. - М.: Колос, 1984.
4. Полянский Н.А. Очистка соединений меди от примесей. Приготовление сульфата меди высокой чистоты // Полянский Н.А., Кожевник С.Н. / Сборник лабораторных работ. - Норильск, 1998.
5. Карякин Ю.В. Чистые химические реактивы. // Карякин Ю.В. Руководтво по лабораторному приготовлению неорганических препаратов. - 2-е изд. - М.-Л., 1947. - С. 343. - 577 с.
6. David R. Lide, Jr. Basic laboratory and industrial chemicals: a CRC quick reference handbook (англ.) - CRC Press, 1993. - ISBN 978-0-8493-4498-5.
7. Nabiev N., Md. Raju A., Rafikov A., Quan H. Extraction of collagen from cattle skin and synthesis of collagen-based flame retardant composition and introduction into cellulosic textile material by graft copolymerization. // Asian J. of Chem. 2017. V.29 (11). P. 2470-2475.
8. Оводов. В.С. Сельскохозяйственное водоснабжение и обводнение. - М.: Колос, 1984. - С. 214.
9. Савиновских А.В. Использование сульфата меди для получения биостойких растительных пластиков. // Савиновских А.В., Артёмов А.В., Шкуро А.Е., Бурындин В.Г., Ершова А.С., Васильева А.А. Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2020. - №3. - С. 61-81.
10. Тураев З. Растворимость сульфата меди в ортофосфорной кислоте в процессе получения микроудобрений. // Тураев З., Шамшидинов И.Т., Усманов И.И. В сборнике: Вклад университетской аграрной науки в инновационное развитие агропромышленного комплекса. Материалы 70-й Межд. научно-практич. конференции. - 2019. - С. 378-381.
11. Cupric sulfate Архивная копия от 12 августа 2014 на Wayback Machine. US National Institutes of Health.
12. Xinhua Liu, Chi Zheng, Xiaomin Luo, Xuechuan Wang, Huie Jiang. Recent advances of collagen-based biomaterials: Multi-hierarchical structure, modification and biomedical applications // Materials Science and Engineering: C, 2019, Volume 99. P. 1509-1522.
13. Jose Moncy V., Thomas Vinoy, Dean Derrick R., Nyairo Elijah. Fabrication and I Characterization of aligned nanofibrous PLGA/Collagen blends as of pone tissue scaffolds // Polymer. 2009. №15. P. 3778-3785.
14. Sorenson, A.E., P.M. Schaeffer. A new bivalent fluorescent fusion protein for differential Cu (II) and Zn (II) ion detection in aqueous solution // Analytica Chimica Acta, 2020 March, Volume 11018. P.120-128.
15. Ziye Liu, Siyun Chen, Fangfang Qiao, Xinhao Zhang. Interaction of peptide backbones and transition metal ions: 1. an IM-MS and DFT study of the binding pattern, structure and fragmentation of Pd (II) / Ni (II)-Polyalanine complexes // International Journal of Mass Spectrometry, 2019, Volume 438. P. 87-96.
16. Tabbì G., Magrì A., Rizzarelli E. The copper (II) binding centres of carbonic anhydrase are differently affected by reductants that ensure the redox intracellular environment //Journal of Inorganic Biochemistry, 2019, Volume 199. Номер статьи 110759.
17. Sharma S., Mittal D., Verma A.K., Roy I. Copper-Gallic Acid Nanoscale Metal-Organic Framework for Combined Drug Delivery and Photodynamic Therapy. // ACS Applied Bio Materials, 2019, Volume 2, Issue 5. P. 2092-2101.
18. Zhao X., Song W., Chen Y., Liu S., Ren L. Collagen-based materials combined with microRNA for repairing cornea wounds and inhibiting scar formation. // Biomaterials Science, 2019, Volume 7, Issue 1. P. 51-62.
19. McPherson A. Protein crystallization // Methods in Molecular Biology, 2017, Volume 1607. P. 17-50.
20. Jose Moncy V., Thomas Vinoy, Dean Derrick R., Nyairo Elijah. Fabrication and I Characterization of aligned nanofibrous PLGA/Collagen blends as of pone tissue scaffolds. // Polymer. 2009. №15. P. 3778-3785.
21. Song J., Zhang P., Cheng L., Liao Y., Xu B., Bao R., Wang W., Liu W. Nano-silver in situ hybridized collagen scaf- folds for regeneration of infected full-thickness burn skin. // J. of materials chemistry. 2015. V.B3 (20). P. 4231-4241.
22. Шлоссберг И.Л. Способ получения сульфата меди. // Шлоссберг И.Л. Авторское свидетельство SU 48279 A1, 31.08.1936. Заявка № 178265 от 14.10.1935.
23. Vedhanayagam M., Nidhin M., Duraipandy N., Naresh N.D., Jaganathan G., Ranganathan M., Kiran M.S., Narayan S., Nair B.U., Sreeram K.J. Role of nanoparticle size in self-assemble processes of collagen for tissue engineering application // Inter. J. of Biological Macromol. 2017. V.99. P. 655-664.
24. Rafikov A.S., Khakimova M.Sh., Fayzullayeva D.A., Reyimov A.F. Microstructure, morphology and strength of cotton yarns sized by collagen solution // Cellulose. 2020. V.27 (17). P. 10369-10384. DOI 10.1007 / s10570-020-03450-w.
25. Karimov S.Kh., Rafikov A.S., Ibragimov A.T., Askarov M.A. (2015) A Reinforced Film of Graft Copolymers of Collagen and Acrylates // Inter. Polymer Sci. and Technology. V. 42(4). P. 47-49.
26. Садикова Д.Б. /Получение и состав комплексов сульфата меди (ii) с коллагеном// Садикова Д.Б.,
27. Рафиков А.С., Абдусаматова Д.О., Кадирова Н.Р. Universum: химия и биология. 2021. № 4 (82). С. 69-76.
28. Sorenson, A.E., P.M. Schaeffer. A new bivalent fluorescent fusion protein for differential Cu (II) and Zn (II) ion detection in aqueous solution // Analytica Chimica Acta, 2020 March, Volume 11018. P.120-128.
29. Xinhua Liu, Chi Zheng, Xiaomin Luo, Xuechuan Wang, Huie Jiang. Recent advances of collagen-based biomaterials: Multi-hierarchical structure, modification and biomedical applications // Materials Science and Engineering: C, 2019, Volume 99. P. 1509-1522.
30. Шлоссберг И.Л. Способ получения сульфата меди. // Шлоссберг И.Л. Авторское свидетельство SU 48279 A1, 31.08.1936. Заявка №178265 от 14.10.1935.