

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
AKADEMİK M.NAĞİYEV adına
KATALİZ VƏ QEYRİ-ÜZVİ KİMYA İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

NURANƏ NƏHMƏD QIZI MƏLİKOVƏ

YARIMKEÇİRİCİ
KATALAZ-MİMETİK SENSOR

2316.01 – «Kimyəvi kinetika və kataliz»

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim olunmuş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

BAKİ– 2018

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun “Biomimetik sensorlar və azot-1 oksidlə oksidləşmə” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

Akademik,
kimya üzrə elmlər doktoru, professor
Tofiq Murtuza oğlu Nağıyev

Rəsmi opponentlər:

kimya üzrə elmlər doktoru, professor
Etibar Hümmət oğlu İsmayilov

fizika üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Nazim Zahid oğlu Həsənov

Aparıcı təşkilat: Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
("Neft-kimya texnologiyası və sənaye ekologiyası" kafedrası)

Dissertasiyanın müdafiəsi "_____" 2018-ci il tarixdə saat ____ Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdindəki D 01.021 – Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Az 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113.
E-mail: kqki@kqki.science.az

Dissertasiya işi ilə Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat "_____" 2018-cu ildə göndərilmişdir.

**D 01.021 Dissertasiya Şurasının
elmi katibi k.ü.f.d., b.e.i.**

S.Ə. Əliyeva

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

İşin aktuallığı: Müasir biotexnologiyanın sürətlə inkişaf edən sahələrindən biri lazımi xüsusiyyətlərə malik məqsədli biosensorların sintezidir. Bu sahənin perspektiv istiqaməti işçi elementləri fermentlər olan yüksək həssaslığa malik biosensorların və ya onların mimetiklərinin yaradılmasıdır.

Yüksək həssaslığa malik, dəqiq və ekspress analiz metodlarının işlənilib-hazırlanması daim böyük maraq doğurur. Onların arasında, biosensorlar lider mövqelərdən birini tutur, çünki immobilizasiya olunmuş fermentin öz substratına qarşı spesifikliyi substratın tərkibinin mürəkkəbliyinə baxmayaraq obyektin özündə birbaşa ölçmələrə imkan verir və həmçinin ilkin nümunə götürmədən analiz, vaxta qənaət edir.

Hal-hazırda hidrogen peroksidin təyini üçün modifikasiya olunmuş elektrodlu biosensorlar mövcuddur ki, onların vasitəsi ilə hidrogen peroksidin oksigenlə reduksiyası reaksiyasına əsaslanmış selektiv təyini mümkündür.

Bir çox hallarda ferment biosensorların özünəməxsus çatışmamazlıqları var: qiymətinin bahalıq, xarici mühitin təsirinə qarşı yüksək həssaslıq, çox pilləli təyinat, qısa müddətli işləmə qabiliyyəti və s. Biosensorlara xas olan bir çox çatışmamazlıqların aradan qaldırılması biomimetik katalizatorlardan istifadə etməklə daha geniş imkanlara malik biomimetik analoqların yaradılması ilə mümkündür.

Bu baxımdan yarımkeçiricilər əsasında bir sıra texnoloji üstünlüklərə malik biomimetik sensorların yaradılması aktualdır. Belə biomimetik sensorlar asan əldə olunmağı, apparatur və metodik dizayn sadəliyi, həssaslıq, seçicilik, ekspresslik və qənaətbəxşlik, eləcə də uyğun bioanalitik cihazların miniaturlaşması imkanları ilə xarakterizə olunur.

Dissertasiya işi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun tədqiqat işlərinin planına uyğun olaraq həyata keçirilib. Mövzu: 4.2 Mərhələ II (2014-2017). (Dövlət qeydiyyatı №0111 Az 2082).

2014-cü ildə iş gənc alim və mütəxəssislər müsabiqəsinin qalibi və "akademik Murtuza Nağıyev" adına mükafata layiq görülüb.

2015-ci ildə İnstitutun elmi-tədqiqat işi üzrə ən mühüm nəticələr siyahısındadır.

İşin məqsədi. Biomimetik smart material (dəmir tetrafenilporfirin) və yarımqeçirici əsasında işlənib hazırlanmış və stabilliyi, yüksək həssaslığı, təkrar istifadəsi, həmçinin H_2O_2 -in suda və su-spirt məhlulunda cüzi qatılıqlarını geniş diapazonda təyin edə bilməsi, eyni zamanda suda ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) etil spirtinin mikro-miqdarını ölçməsi ilə xarakterizə olunan biomimetik sensorun konstruksiyası üçün katalaz tipli biomimetik elektrodun hazırlanmasından ibarətdir.

İşin elmi yeniliyi. Smart biomimetik material və yarımqeçirici əsasında, katalaz tipli biomimetik sensor üçün yeni işlənib-hazırlanmış biomimetik elektrod $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ spirtinin cüzi qatılıqlarının suda aşkar edilməsində istifadə oluna bilər. Sintez olunmuş biomimetik elektrodların fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri öyrənilmişdir. Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, işlənib-hazırlanmış katalaz-imitasion sensor öz bio-analoqlarından fərqli bir sıra texnoloji üstünlüklərə malikdir: hazırlanmasının ucuz başa gəlməsi, fəaliyyətinin uzun müddətli olması, yüksək həssaslıq, sabillik və təkrar istifadə.

İşin praktiki əhəmiyyəti. Katalaz-mimetik sensor üçün yaradılmış model elektrod effektiv praktiki istifadəyə təqdim oluna bilər.

Peroksidaz aktivliyinin praktiki tədqiqi əsasında bu katalaz-mimetik sensor modeli aprobeasiya olunub: suda $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -ın cüzi qatılıqlarını müəyyən etmək imkanı göstərilmişdir. İşlənib-hazırlanmış biomimetik sensor öz unikal xüsusiyyətlərinə görə tez bir zamanda istehsalatda tətbiq oluna bilər, həmçinin tibbi diaqnostikada və kimya sənayesində istifadə oluna bilər.

İşin aprobeasiyası. Dissertasiyanın əsas materialları aşağıdakı konfranslarda qeyd edilmiş və müzakirə edilmişdir:

Biosensors-2010, 20th Anniversary World Congress on Biosensors (26-28 may 2010, Glaskow, UK); Innovating for the Future ANQVE ICCE 2012, Inter. Congress of Chem. Engineering. (Seville, Spain 24-27

June); Akademik M.F.Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları. (Bakı, 2013); "Nature Inspires, Chemistry Engineers" 2nd International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials (October 15-17, 2014 Nice, France); 1st International Scientific Conference of young scientists and specialists. Book of Abstracts (15-16 October, 2014, Baku, Azerbaijan); Dedicated to the 92nd Anniversary of the National leader of Azerbaijan, Heydar Aliyev III International scientific conference of young researchers. Qafqaz University (17-18, April 2015, Baku, Azerbaijan); 34th International Conference on Solution Chemistry (2015, 30th August-3rd September, Prague, Czech Republic); ECCE10+ECAB3+EPIC5 (September 27th – October 1th, 2015, Nice, France); International Multidisciplinary Forum ASW-2015 (02-04 November, 2015, Baku/Azerbaijan); Symposium on progress in chemical technology and biotechnology (27-31 august, 2016, Praque, Chech Republic); "Nature Inspires, Chemistry Engineers" 3rd International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials (October 16-19, 2016, Nice, France); M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransının materialları (15-16 noyabr, Bakı-2016).

Dissertasiyanın əsas məzmunu 17 elmi əsərdə dərc olunmuşdur, bunlardan 6 məqalə, 10 tezis, o cümlədən 1 AZR patentidir.

Dissertasiyanın həcmi və quruluşu: Dissertasiya işi 161 səhifə kompyüter mətnindən, girişdən, beş fəsildən, nəticədən, 55 şəkildən, 7 cədvəl və istinad edilmiş 215 adda ədəbiyyat siyahısından ibarətdir.

Girişdə seçilmiş tədqiqat mövzularının vacibliyi əsaslandırılmışdır, dissertasiya işinin məqsədi və əsas vəzifələri, elmi yenilik, işin praktiki əhəmiyyəti müəyyənləşdirilmişdir, əsas elmi qaydalar və dissertasiya işinin fərdi fəsillərinin əsas məzmunu qısaca təsvir edilmişdir.

Birinci fəsildə bioloji və kimyəvi maddələr əsasında sensorlara aid işlər və onların müzakirəsinə həsr edilmiş ədəbiyyat xülasəsi şərh olunmuşdur.

İkinci fəsildə eksperimental qurğu, materiallar və biomimetik sensorların hazırlanması üsulu təsvir edilmişdir.

Üçüncü fəsildə hazırlanmış biomimetik sensorların katalaz aktivliyinin eksperimental tədqiqinin nəticələri verilmişdir. Bu sensorların fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri göstərilmişdir.

Dördüncü fəsil $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ katalaz mimetik sensor modelinin peroksidaz aktivliyinin tədqiqinə həsr olunmuşdur; burada fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri öyrənilmiş və yüksək həssaslıq və stabilliyə malik biomimetik sensorun $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ spirtinin suda cüzi qatılıqlarının təyin edilməsi imkanı göstərilmişdir.

Beşinci fəsildə eksperimental tədqiqatların nəticələrinin müzakirələri verilmişdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Tədqiqat metodları və materialları

Biomimetik sensorların hazırlanması üçün H_2O_2 -ə qarşı neytral olan materiallardan (Pb , Ag , SiO_2) istifadə olunmuşdur. Eyni zamanda bir sıra müxtəlif yapışdırıcı maddələrdən də istifadə olunmuşdur ki, onlar müsbət effekt verməmişdir.

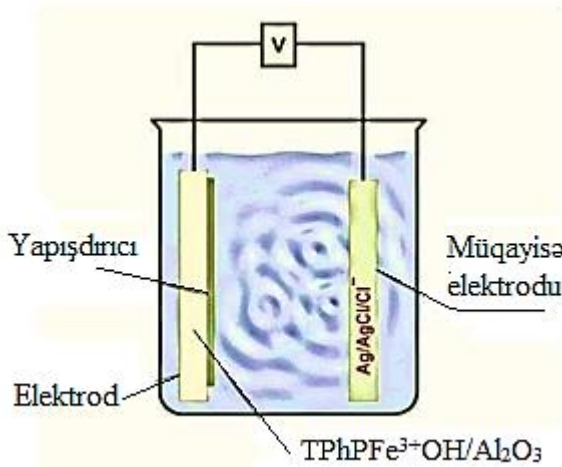
Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, hazırlanmış biomimetik sensorlar sulu məhlulda H_2O_2 -in kiçik qatılıqlarını aşkar edir. Lakin biomimetik sensorun katalaz aktivliyinin öyrənilməsi zamanı onun birdəfəlik istifadəsi səmərəli olmur (smart materialın elektrodla qopmasına görə). Buna görə də tərəfimizdən smart materialın elektrodla kontaktı və fiksasiyası (təsbiti) üçün yeni effektiv metodun axtarışları davam etdirilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, gümüş pastanın istifadəsi zamanı smart material elektrodun səthinə möhkəm fiksasiya olunmuşdur. Bundan başqa hazırlanmış bioimitator uzun müddət işləmiş və aktivliyini itirməmişdir.

Sonrakı tədqiqatlar hal-hazırda bioelektronikada geniş praktik tətbiqini tapmış bəsit maddələrdən, ilk növbədə silisium, germanium və tellurdan (Si , Ge , Te) istifadə olunmaqla davam etdirilmişdir. Texnolojiliyi və ucuz olması səbəbindən silisium (Si) bio- və kimyəvi sensorların yaradılması üçün əsas materiallardan biri hesab olunur. Silisium (Si) lövhə üzərinə yapışdırma metodu ilə alüminium oksid üzərinə adsorbsiya olunmuş dəmir tetrafenilporfirin ($\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$) çəkilmişdir.

Hazırlanmış biomimetik sensorların fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərinin tədqiqi üçün işçi smart material kimi dəmir tetrafenilporfirin və həmin maddəsindən istifadə olunmuşdur.

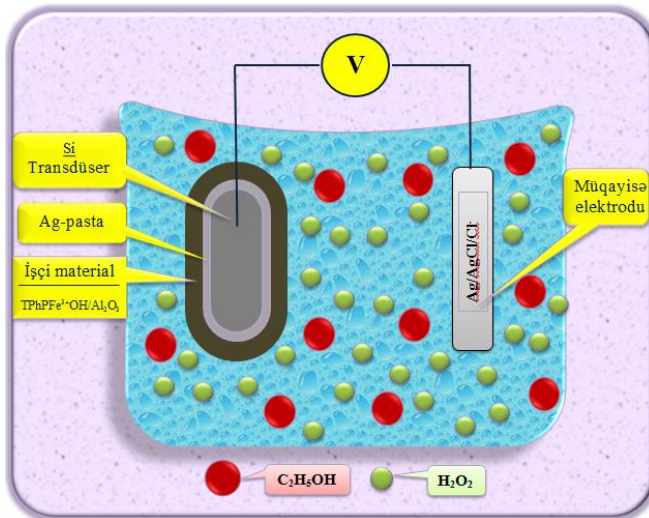
Transdüser, üzərinə “Aldrich Chem. Co.” firmasının dəmir tetrafenilporfirini və xırdalanmış Al_2O_3 üzərinə adsorbsiya olunmuş “Stream

Chemical Inc” firmasının hemin smart materialları çəkilmiş və ölçüsü 0,3x0,3 sm, 0,6x0,6 sm olan yarımkeçirici lövhələrdən ibarətdir



Şək.1 Elektrokimyəvi hücrə

Biomimetik sensorun sintezi məlum metodika ilə həyata keçirilmişdir: yumrudibli kolbaya dəmir tetrafenilporfirin və benzol yerləşdirilir. Bir



Şək.2 İnfografika

sutka ərzində qarışdırılmaqla dəmir tetrafenilporfirin bircinsli kütlə halına gələnə qədər həll edilir. Sonra FEK spektrofotometrinin köməyi ilə hazırlanmış məhlulun ilkin göstəriciləri çəkilmişdir. Bu məhlula mufel peçində 120⁰C-də qurudulmuş Al₂O₃ əlavə olunur və bu yolla dəmir tetrafenilporfirin Al₂O₃ üzərinə adsorbsiya olunur. Tam adsorbsiya 4 gündən sonra müşahidə olunur. Adsorbsiyadan sonra məhlulun göstəriciləri çəkilmiş və fərqi əsasən Al₂O₃ üzərinə adsorbsiya olunmuş dəmir tetrafenilporfirinin miqdarı müəyyən olunmuşdur. Bundan sonra yuxarıda qeyd olunan metodika əsasında hazır kütlə – TPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ yarımkəçiricinin üzərinə yerləşdirilir.

Eyni adsorbsiya üsulu ilə hemin tərkibli biomimetik sensor alınmışdır. Hemin tərkibli biomimetik sensorun sintezi məlum metodika əsasında həyata keçirilmişdir: hemin 3 həcm spirt, bir həcm su və bir neçə damla ammoniyakdan ibarət su-spirt məhlulunda şlifli qabda pH=9 mühitində həll edilmişdir. Sonra qabın içinə xırdalanmış Al₂O₃ yerləşdirilmiş və yelləncəyin köməkliyi ilə (adsorbsiyanı sürətləndirmək üçün) hemin adsorbsiya edilmişdir.

Tədqiqatlar elektrokimyəvi hücrədə aparılmışdır (şək.1). Biomimetik elektrodların katalaz və peroksidaz aktivliyi potensiometrlik metodla müəyyən olunmuşdur. Qurğunun elektrod hissəsi müqayisə elektrodundan (Ag/AgCl/Cl⁻) və bizim hazırladığımız biomimetik elektrodan, hücrədən və “B7-21A” universal voltmetrindən ibarətdir.

Potensiometrlik tədqiqatları infoqrafika təsvirində göstərmək olar (şək.2): müəyyən miqdar bidistillə suyu ilə doldurulmuş (fon məhlulu) hücrədə elementin e.h.q. (E)-si ölçülür, sonra müxtəlif miqdarlarda H₂O₂ (katalaz reaksiyada 2H₂O₂→2H₂O+O₂) və ya hidrogen peroksid və etil spirtinin cüzi qatılıqlarını (peroksidaz reaksiyada C₂H₅OH+H₂O₂→CH₃CHO+2H₂O) əlavə etməklə məhlulun e.h.q. (E)-in dəyişməsi qeyd olunur. Bidistillə suyunda elementin e.h.q. standart (E₀) qəbul edilmişdir, məhlulların iştirakında hücrənin e.h.q. isə məhlulların e.h.q.-in fərqinə əsasən müəyyən olunur; ΔE=E₀-E.

Bütün ölçmələr maqnit qarışdırıcı ilə fasiləsiz qarışdırılma şəraitində aparılmışdır.

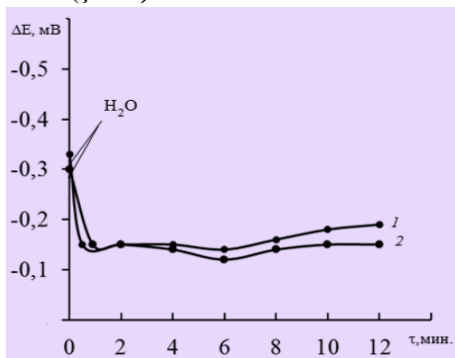
Tədqiqatlar elektrokimyəvi sistemdə aparılmışdır. Biomimetik sensor smart materialların (bioimitatorların) yarımkəçirici lövhə - transdüser üzərinə yapışdırılması ilə hazırlanmışdır. Yapışdırıcı material kimi gümüş pastadan istifadə olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, gümüş pasta H₂O₂ –in su və spirt-su məhluluna nəzərən praktiki olaraq inerti. H₂O₂ –in

parçalanması məhlulların pH-ın ölçülməsi (pH-tester ATCRO HS) və xromatoqrafik metodlarla təyin edilmişdir (xromatoqraf JIXM-80).

Gümüş pasta ilə Si-elektroduna immobilizə olunmuş dəmirporfirin tərkibli bioimitatorun katalaz aktivliyinin tədqiqi

Transdüser kimi Pb və işçi element kimi $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ smart materialından istifadə olunduğu biomimetik sensorun fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərinin tədqiqi zamanı gümüş pastadan ilk dəfə yapışdırıcı material kimi (smart material və transdüser arasında kontakt yaratmaq üçün) tərəfimizdən istifadə olunmuşdur. Pb sensor, tranzistor, triod, diodların və s. istehsalında istifadə olunur. Bundan başqa Pb oksidləri biosensorların hazırlanmasında da istifadə olunur.

Biomimetik sensorun katalaz aktivliyinin tədqiqi nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, Pb elektrod $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ilə birlikdə suda hidrogen peroksidin 10^{-8} kütlə% qədər çox kiçik qatılıqlarını aşkarlamağa imkan verir (şəkl.3).



Şəkl.3 $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pb}$ elektrodu üçün H_2O_2 -in aşağı qatılıqlarında sistemin e.h.q.-un zamanandan asılı olaraq dəyişməsi. $T=22^\circ\text{C}$.

1. $\text{CH}_2\text{O}_2=10^{-6}$ kütl.%;

2. $\text{CH}_2\text{O}_2=10^{-8}$ kütl.%,

Aparılmış bu uğurlu tədqiqat işləri katalaz tipli biomimetik sensorlar sahəsində axtarışlarımızı davam etməyə imkan yaratmışdır.

Transdüser kimi yarımkəçiricilərdən istifadə böyük praktiki maraq kəsb edir. Tədqiqat üçün transdüserlər kimi biosensorların, kimyəvi detektorların sintezində, radiotexnikada və s. geniş istifadə olunan yarımkəçiricilər (Si, Te, Ge) seçilmişdir.

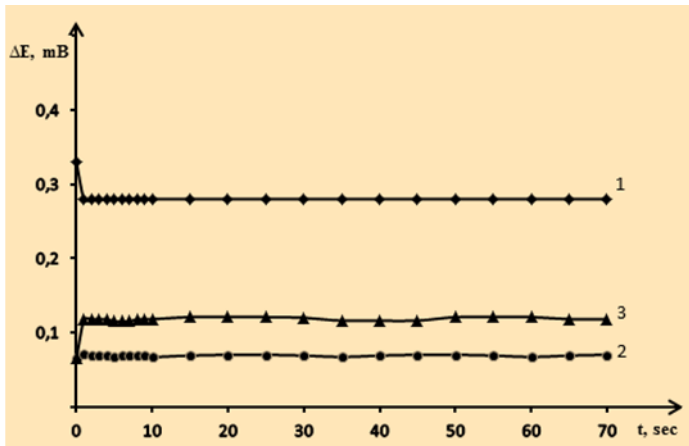
Sulu məhlullarda hidrogen peroksidin çox cüzi qatılıqlarının təyini üçün daha sadə və istifadəsi daha səmərəli olan ekspress və yüksək həssaslığa malik potensiometrik biomimetik sensorlar işlənib-hazırlamışdır.

Biomimetik sensorun katalaz aktivliyinin tədqiqi üçün əvvəlcə yarımkeçiricilərdən bioelektronikada geniş istifadə olunan silisium seçilmişdir.

Təcrübələrdə istifadə olunan silisium 0,6x0,6 sm ölçüdə lövhə şəklində olmuşdur. “D2 Phaser” (“Bruker”, Almaniya) rentgendifraktometrinin məlumatlarına əsasən istifadə olunan silisiumun tərkibində heç bir qarışıq olmamışdır.

4-cü şəkildə Si-elektrodunun imitatorsuz (əyri 1) və Si-elektrodunun gümüş pasta ilə imitatorsuz (əyri 2, 3) katalaz aktivliyi haqqında təcrübi məlumatlar əks olunmuşdur.

4-cü şəkildə 1-3-cü əyrilərindən görünür ki, hər iki halda sistemə hidrogen peroksidin əlavə olunması zamanı əvvəlcə sistemin potensialının (bu zaman potensialın qiyməti müsbət olur) cüzi dəyişməsi baş verir (Si-elektrodunun biomimetik ilə potensialının qiyməti mənfi olur). 2-saniyədən sonra tarazlaşmış bərabər səth təbəqəsi əmələ gəlir və Si-elektrodu və Si-elektrodu+gümüş pasta sərhədində potensial praktiki olaraq dəyişmir. Bu onu göstərir ki, Si-elektrodu və Si-elektrodu+gümüş pasta praktiki olaraq hidrogen-peroksidi parçalamır. 80-ci saniyəyə qədər məhlulun pH-nın turş mühitdə (0,1 kütlə % H_2O_2 üçün 3,90 və 10^{-6} kütlə % H_2O_2 üçün 4,63) qalması buna sübutdur.



Şək.4 H_2O_2 -in aşağı qatılığlarında sistemin e.h.q.-un zamandan asılı olaraq dəyişməsi: $T=22^{\circ}C$

1 – Si-elektrodu imitatorsuz

2 – Si-elektrodu gümüş pasta ilə imitatorsuz $CH_2O_2= 10^{-6}$ küt.%

3 – Si- elektrodu gümüş pasta ilə imitatorsuz $CH_2O_2= 0,1$ küt.%

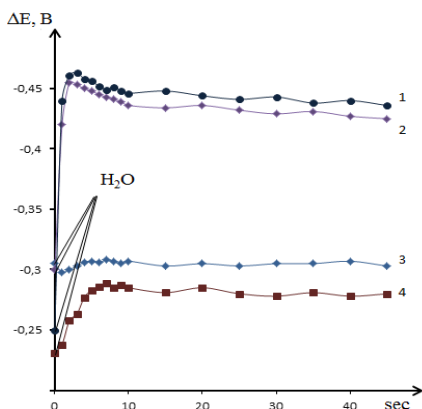
Biomimetik sensorların unikal xüsusiyyətlərindən biri onların təyin olunan maddələrin ən aşağı qatılıqlarına qarşı yüksək həssaslığıdır, yəni həssaslıq həddidir.

Bununla əlaqədar olaraq təkmilləşmiş biomimetik sensorun (TPhPFe³⁺OH/Al₂O₃/Si) H₂O₂-in nə qədər aşağı qatılıqlarını aşkarlamağa imkan verdiyini, yəni həssaslıq həddinin təyini üçün təcrübələrin aparılması bizim üçün böyük maraq kəsb etmişdir.

Təcrübi tədqiqatların növbəti mərhələsi smart materialın Si-elektrod üzərinə immobilizə olunmasına və sulu məhlulda hidrogen peroksidin çox aşağı (iz) qatılıqlarının təyin olunmasına həsr olunmuşdur.

Hidrogen peroksidin müxtəlif qatılıqlarında aparılmış təcrübələrin nəticələri 5-ci şəkildə verilmişdir. 5-ci şəkildən görünür ki, sistemdə hidrogen peroksidin mövcudluğu ΔE potensialının dəyişməsinə gətirib çıxarır, bununla belə H₂O₂-in qatılığının 10⁻⁶-dan 1 küt.%-ə qədər artması zamanı elektrokimyəvi potensialın qiymətində sıçrayış müşahidə olunur (şək.5, əyri1-4).

1-4 əyrilərini nəzərdən keçirən zaman asanlıqla görünür ki, bir neçə saniyədən sonra bütün əyrilər maksimuma çatır. Sonra biomimetik sensor/H₂O₂//Ag/AgCl/Cl⁻ sistemində elektrokimyəvi potensial H₂O₂ tam parçalanana qədər dəyişməkdə davam edir. Biomimetik sensorun katalaz aktivliyinin tədqiqi üçün H₂O₂-in 1%-li sulu məhlulundan istifadə edilməsi zamanı (şəkil 5, əyri 1) 3-cü saniyədə sistemin e.h.q.-nin maksimum qiyməti (-0,461) müşahidə olunur. Sonra sistemin e.h.q. 10-cu saniyədə (-0,447) qiymətinə qədər azalır və dəyişməkdə davam edir. Artıq 25-ci dəqiqədə sistemin e.h.q. sabitləşir (şəkildə göstərilməyib), bu isə katalaz reaksiyasının bitdiyini göstərir. Məhlulun pH-nın qiyməti 3.0-dən (H₂O₂ –



Şək.5 TPhPFe³⁺OH/Al₂O₃//Si biomimetik elektrodu üçün H₂O₂-in aşağı qatılıqlarında sistemin e.h.q.-un zamandan asılı olaraq dəyişməsi. T=22⁰C.

TPhPFe³⁺OH miqdarı =0,025mq.

1. CH₂O₂ = 1 küt.%;
3. CH₂O₂ = 10⁻⁶ küt.%.
2. CH₂O₂ = 0,5 küt.%;
4. CH₂O₂ = 10⁻⁴ küt.%.

in 1%-li sulu məhlulun pH-nın ilkin qiyməti) 5.21-ə qədər artır və təxminən fon məhlulun pH-a (6,4) çatır. Bu fakt reaksiya mühitində H_2O_2 -in qatılığının azalması ilə izah olunur.

Praktiki olaraq eyni mənzərə 0.5%-li H_2O_2 məhlulunun istifadəsi zamanı da müşahidə olunur (əyri 2). Sistemin e.h.q.-nin maksimum qiyməti (-0,455), 3-cü saniyədə fiksasiya olunur, 10-cu saniyədə (-0,431) qiymətinə qədər azalır. Sistemin e.h.q.-nin 25-ci dəqiqədə sabit qalır (şəkildə göstərilməyib). pH-ın qiyməti 3.27-dən 5,45-ə qədər artır. Bu halda pH-n qiymətinin belə dəyişməsi reaksiya mühitində H_2O_2 -in qatılığının azalması ilə izah olunur.

İşlənib-hazırlanmış biomimetik sensor H_2O_2 -in sulu məhlulunda çox kiçik qatılıqlarının müəyyən olunmasında yüksək həssaslığının təyini ilə bağlı təcrübi məlumatlar 5-ci şəkildə verilmişdir (əyri 3, 4). 3-cü əyri (H_2O_2 -in 10^{-6} %-li qatılığı) və 4-cü əyri (H_2O_2 -in 10^{-4} %-li qatılığı) bir neçə saniyədən (2-5 san) sonra ΔE -nin maksimal qiymətinə çatır və dəyişməkdə davam edir. 50-ci saniyədən başlayaraq sistemin e.h.q. sabitləşir, bu isə katalaz reaksiyasının bitdiyini göstərir. Məhlulun pH-nın yoxlanması bunu sübut edir:

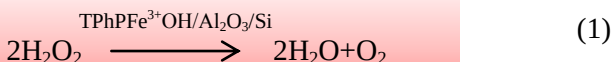
- əyri 3 (H_2O_2 -in 10^{-6} %-li qatılığı) pH-ın ilkin qiyməti 4.63, pH-ın son qiyməti 6.3;

- əyri 4 (H_2O_2 -in 10^{-4} %-li qatılığı) pH-ın ilkin qiyməti 4.33, pH-ın son qiyməti 6.4.

Bu onunla əlaqədardır ki, bu zaman ərzində sistemdə H_2O_2 -in qatılığı azalır, katalaz reaksiyasının elektrokimyəvi potensial əyriləri suyun potensialının qiymətinə yaxınlaşır.

Məlumdur ki, hidrogen peroksid zəif ikiəsaslı turşudur. Ona görə də biomimetik sensorun katalaz aktivliyi nəticəsində hidrogen peroksid məhlulunun pH-ı həm katalaz reaksiyaları (1) üzrə, həm də elektrokimyəvi reaksiya (2) nəticəsində dəyişir:

Katalaz reaksiya



Elektrokimyəvi reaksiya

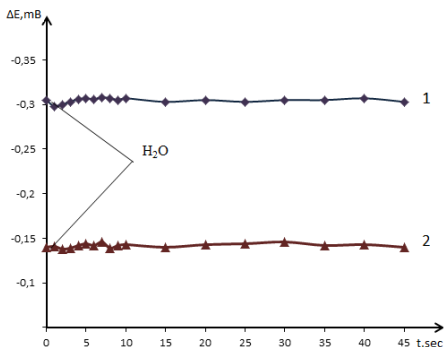


Əgər göstərilən reaksiyalar biomimetik sensora müəyyən yer tutursa, sonda H_2O_2 məhlulunun pH-ı bidistillə suyun pH-nın qiymətinə bərabər olmalıdır.

Əslində sistemin pH-n dəyişilmə dinamikasını (5-ci şəkildə bütün ayrılır) izləməklə müəyyən olunmuşdur ki, müəyyən zaman ərzində məhlulun pH-ı bidistillə olunmuş suyun pH-a yaxınlaşır.

Beləliklə Si-elektrodu və smart $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ biomimetik katalizatorlardan hazırlanmış biomimetik sensorun katalaz aktivliyinin potensiometrlik tədqiqatlarının nəticələri göstərir ki, işlənilib-hazırlanmış biomimetik sensor sulu məhlulda H_2O_2 -in çox kiçik qatılıqlarını 10^{-6} kütl.% həssaslıq həddində aşkarlamağa imkan verir.

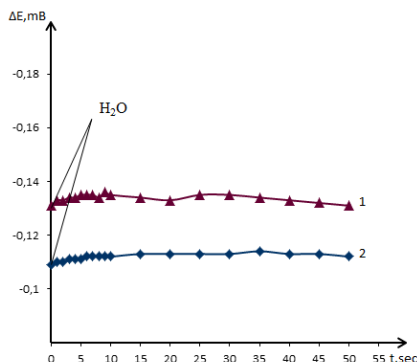
Eyni zamanda potensiometrlik metodla reaksiya mühitinin temperaturunun və smart materialın $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}$ miqdarının biomimetik sensorun katalaz aktivliyinə təsiri öyrənilmişdir. Katalaz aktivliyinin öyrənilməsi üçün H_2O_2 -in son dərəcə kiçik qatılığından (10^{-6} kütl.%) istifadə olunmuşdur. Təcrübi tədqiqatların nəticələri 6 və 7-ci şəkildə əks



Şəkil 6 $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$ biomimetik elektrodu üçün H_2O_2 -in aşağı qatılığında sistemin e.h.q.-un zamandan asılı olaraq dəyişməsi. $T=22^\circ\text{C}$. $\text{CH}_2\text{O}_2= 10^{-6}$ kütl.%.
1. (Si=0,6x0,6 sm).
 $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}$ miqdarı = 0,025mq.
2. (Si=0,3x0,3sm).
 $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}$ miqdarı = 0,012mq.

olunmuşdur. Smart materialın müxtəlif qatılıqlarında elektrokimyəvi potensialın müşahidə olunan sıçrayışları eyni xarakter daşıyır (şəkil 6, əyri 1,2). Tərkibində 0,025mq $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}$ smart material saxlayan biomimetik sensor (əyri 1) üçün bu göstərici (-0,305) olur. Tərkibində 0,012mq $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}$ smart material saxlayan biomimetik sensorada potensialın ilkin qiyməti dəyişir və (-0,14) təşkil edir. Reaksiya mühitinin temperaturunun 40°C -ə qədər dəyişməsi ayrılərin xarakterini dəyişmir (şəkil 7, əyri 1 və 2), elektrod potensialının qiymətlərində əks olunur.

Tərkibində 0,025mq TPhPFe³⁺OH smart material saxlayan biomimetik sensor (əyri 1) üçün bu göstərici (-0,131) təşkil edir. Tərkibində 0,012 mq TPhPFe³⁺OH smart material saxlayan biomimetik sensorda potensialın ilkin qiyməti dəyişir və (-0,109) təşkil edir.



Şəkil.7 TPhPFe³⁺OH/Al₂O₃//Si biomimetik elektrodu üçün H₂O₂-in aşağı qatılığında sistemin e.h.q.-un zamandan asılı olaraq dəyişməsi. C_{H₂O₂}=10⁻⁶küt.%. T=40°C.
1.(Si=0,6x0,6 sm). TPhPFe³⁺OH miqdarı =0,025mq.
2.(Si=0,3x0,3sm). TPhPFe³⁺OH miqdarı =0,012mq.

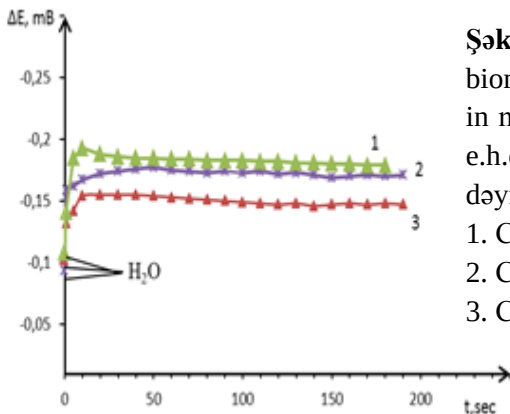
Təcrübi tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, TPhPFe³⁺OH smart materialının miqdarı və temperatur dəyişməsi biomimetik sensorun katalaz aktivliyinə təsir etmir. Həssaslıq həddi 10⁻⁶ küt.% H₂O₂ təşkil edir.

Gümüş pasta ilə Te-elektroduna immobilizə olunmuş dəmirporfirin tərkibli bioimitatorun katalaz aktivliyinin tədqiqi

Sulu məhlullarda H₂O₂-in son dərəcə kiçik qatılıqlarının aşkarlanması üçün aparılan sonrakı təcrübələrdə radiotexnikada, kimyəvi detektorların hazırlanmasında Si-dan heç də az tətbiq olunmayan Te yarımkeçiricisindən istifadə olunmuşdur. Yuxarıda təsvir olunan metodika əsasında TPhPFe³⁺OH/Al₂O₃/Te tərkibli biomimetik sensor hazırlanmışdır. 8-ci şəkildə sulu məhlulda H₂O₂-in müxtəlif qatılıqlarında (0,1%, 0,5%, 1%) dəmirporfirin tərkibli biomimetik sensorun potensiometrik tədqiqatlarının nəticələri verilmişdir.

Şəkil 8-dən göründüyü kimi, elektrokimyəvi sistemdə müxtəlif qatılıqlarda H₂O₂-in olması hər üç halda başlanğıcda (1 saniyədən az) sistemin potensialının kəskin dəyişməsinə gətirib çıxarır. Potensialın bu cür dəyişməsi ilk növbədə sensor-məhlul sərhədində yeni səth təbəqəsinin

əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Müəyyən vaxtdan sonra sistemdə eyni bərabər səth təbəqəsi müəyyənləşir və biomimetik sensor-məhlul sərhədində potensialın qiyməti 190-cı saniyədə stabilləşir. Hər üç halda potensialın qiymətinin azalması praktiki olaraq dəyişməz qalır.



Şəkl.8 TPhPFe³⁺OH/Al₂O₃//Te biomimetik elektrodu üçün H₂O₂-in müxtəlif qatılıqlarında sistemin e.h.q.-un zamandan asılı dəyişməsi. T=22⁰C.

1. CH₂O₂ = 1 küt.%;
2. CH₂O₂ = 0,5 küt.%;
3. CH₂O₂ = 0,1 küt.%

Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində aşkar olunmuşdur ki, TPhPFe³⁺/Al₂O₃//Te biomimetik sensorun həssaslığı 0,1küt.% H₂O₂ təşkil edir.

Katalaz biomimetik sensorun tədqiqi əsasında müəyyən edilmişdir ki, TPhPFe³⁺OH aktiv kütləli Te-elektrodu H₂O₂-in sulu məhlulda 10⁻⁴, 10⁻⁶ küt.% miqdarında cüzi qatılıqlarını təyin etməyə imkan yaradır.

Tədqiqatlarımız biomimetik sensorun hazırlanması üçün effektiv yarımkeçiricinin axtarışları ilə bağlıdır ki, bu da tədqiqat işinin əsas məsələsidir. Bu məsələlərin həlli çərçivəsində tərəfimizdən daha geniş yayılmış Ge yarımkeçiricisindən istifadə olunmuşdur. Ge diod, triod, kristallik detektorlar və duzləndiricilərin hazırlanmasında istifadə olunur.

Lakin Ge-dan lövhə kimi istifadə olunması zamanı aşkar olunmuşdur ki, sistemə H₂O₂-in əlavə olunması zamanı Ge-un həll olması baş verir. Buna görə də Ge-un istifadəsi ilə bağlı tədqiqatlar dayandırılmışdır.

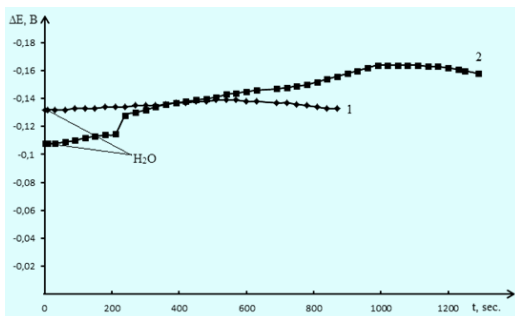
Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, transdüser kimi istifadə olunan 3 yarımkeçiricidən (Si, Te, Ge) ən effektiv olanı silisiumdur.

Beləliklə dəmirporfirin kompleksi əsasında oksidləşməyə davamlı katalaz tipli biomimetik sensor sintez olunmuşdur. Sintez olunmuş biomi-

metik sensor sadə və ucuz yarımkeçirici Si-dur.

Sintez olunmuş və aktiv kütləsi - $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}$ 0.012mq və 0.025mq olan biomimetik sensor sulu məhlulda H_2O_2 -in qatılığına 10^{-6} küt.% həssaslıq həddinə malik olur. Biomimetik elektrod uzun müddət oksidləşdirici (H_2O_2) və yaxud da intermediatların təsirindən aktivliyini itirmir.

Təcrübələrin sonrakı seriyaları hemin tərkibli biomimetik sensorun köməyi ilə sulu məhlulda H_2O_2 -in son dərəcə kiçik qatılıqlarının



Şəkl.9. Hemin/ Al_2O_3 /Si elektrodu üçün H_2O_2 -in aşağı qatılığlarında sistemin e.h.q.-un zamandan asılı olaraq dəyişməsi. $T=22^\circ\text{C}$.
1. 10^{-6} küt.%.
2. 10^{-4} küt.%.

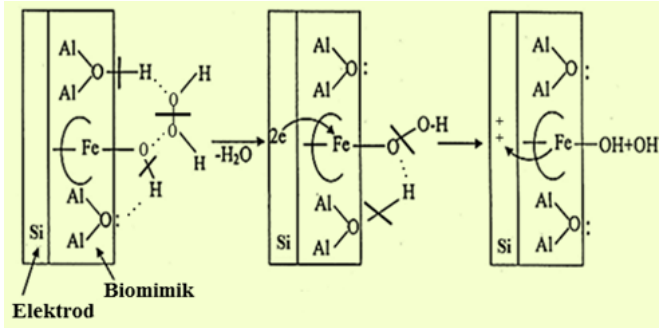
(10^{-4} küt.% H_2O_2 10^{-6} küt.% H_2O_2) aşkarlanmasına həsr olunmuşdur.

Hemin tərkibli biomimetik elektrod ilə aparılan təcrübələrin nəticələri (şəkl.9.) göstərir ki, elektrokimyəvi potensialın qiyməti (10^{-4} küt.% H_2O_2) zamandan asılı olaraq çox cüzi dəyişir (-0,108-dan -0,115-ə), sonra 240-cı saniyədə elektrokimyəvi potensialın kəskin sıçrayışı (-0,115-dən -0,128-ə) müşahidə olunur və tədricən artaraq 990-cı saniyədə (-0,164) qiyməti alır. 1250-ci saniyədən başlayaraq elektrokimyəvi potensialın qiyməti azalır və (-0,133) qiymətinə çatır. Məhlulun bir qədər bulanıqlığı qeydə alınır. Bu elektrodun səthindən heminin yuyulması ilə əlaqədardır. Buna görə də növbəti hemin tərkibli biomimetik elektrodun hazırlanması zamanı hər dəfə onun səthindən istifadə olunmuş mimetik qaşınılmış və gümüş pastanın köməyi ilə onun yeni porsiyası yapışdırılmışdır. H_2O_2 -in son dərəcə kiçik qatılıqlarının təyini üzrə təcrübi nəticələr şəkil 9, əyri 2-də verilmişdir.

Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, hemin tərkibli biomimetik sensor H_2O_2 -in son dərəcə kiçik qatılıqlarını aşkarlayır.

Həssaslıq həddi 10^{-6} küt.% H_2O_2 olur. Lakin işlənib-hazırlanmış hemin/ Al_2O_3 /Si biomimetik elektrodu çox tez aktivliyini itirir.

Şək.10-da katalaz biomimetik elektrodun elektrokatalitik şəraitdə işinin ehtimal olunan mexanizmi göstərilmişdir.

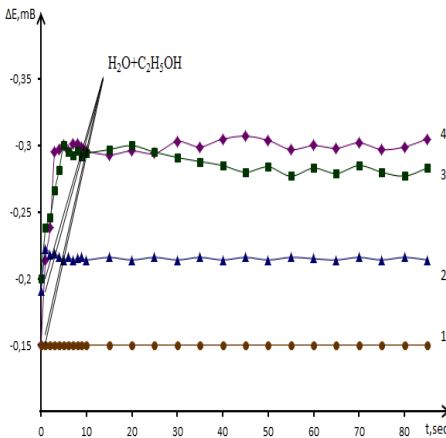


Şək.10. Katalaz biomimetik elektrodun elektrokatalitik şəraitdə işinin ehtimal olunan mexanizmi

TPH PF_3^{3+} OH/ Al_2O_3 /Si biomimetik sensorun su-spirt məhlulunda fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərinin tədqiqi

İşlənib-hazırlanmış biomimetik sensorun katalaz aktivliyinin öyrənilməsi üçün tədqiqatlar su-spirt məhlulunda H_2O_2 -in son dərəcə kiçik qatılıqlarının aşkarlanması üçün davam etdirilmişdir.

Bu təcrübələrdə istifadə olunan biomimetik sensorun aktiv kütləsi -



Şək.11 TPH PF_3^{3+} OH/ Al_2O_3 /Si biomimetik elektrodu üçün su-spirt məhlulunda H_2O_2 -in aşağı qatılıqlarında sistemin e.h.q.-un zamandan asılı olaraq dəyişməsi. (Si=0,6x0,6sm). T=22°C. C_2H_5OH sabit qatılığı =0,5küt.%. TPH PF_3^{3+} OH miqdarı = 0,025 mq.

1. $H_2O+C_2H_5OH=0,5$ küt.%
2. $CH_2O_2=10^{-4}$ küt.%.
3. $CH_2O_2=0,5$ küt.%.
4. $CH_2O_2=0,1$ küt.%.

TPhPFe³⁺OH 0.025 mq miqdarındadır.

11 və 12-ci şəkillərdə H₂O₂-in müxtəlif qatılıqlarında aparılmış təcrübələrin nəticələri verilmişdir. Suda etanolun miqdarı sabit olmuşdur və 0.5 kütlə % və 0.1 kütlə % təşkil etmişdir.

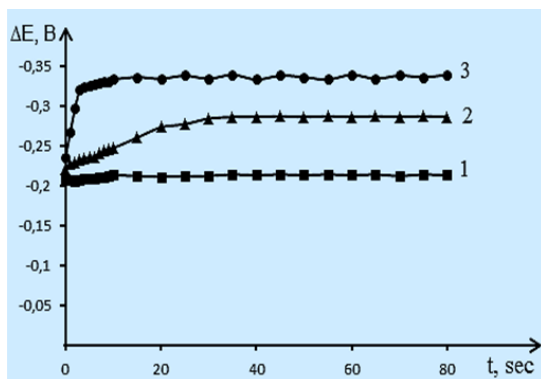
11-ci şəkildə 2, 3, 4 əyrilərini nəzərdən keçirən zaman bir neçə saniyəyə əyrilərin maksimuma çatdıqlarını müşahidə etmək çətin deyil. Sonra biomimetik sensor/H₂O₂//Ag/AgCl/Cl⁻ sistemində elektrokimyəvi potensial dəyişməkdə davam edir.

Bu fakt katalaz raksiyasının getməsi ilə izah olunur.

Tetrafenilporfirin tərkibli biomimetik sensor tərkibində 0.1küt.% spirt saxlayan su-spirt məhlulunda H₂O₂-in bütün qatılıqlarında daha yüksək aktivlik göstərir.

12-ci şəkildə 1-3 əyrilərini nəzərdən keçirən zaman aydın görünür ki, bütün təcrübə boyu elektrokimyəvi potensial dəyişməkdə davam edir və zaman keçdikcə onun qiyməti əhəmiyyətli dərəcədə azalır. Görünür bu reaksiya sistemində H₂O₂-in qatılığının azalması ilə əlaqədardır.

Bundan başqa tədqiq olunan elektrokimyəvi sistemdə katalaz



Şək.12 TPhPFe³⁺OH/Al₂O₃//Si biomimetik elektrodu üçün su-spirt məhlulunda H₂O₂-in aşağı qatılıqlarında sistemin e.h.q.-un zamandan asılı olaraq dəyişməsi. (Si=0,6x0,6sm). T=22°C

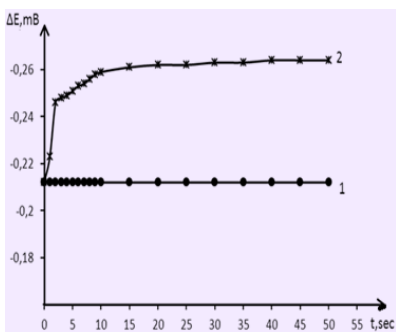
C₂H₅OH sabit qatılığı =0,1küt.%. TPhPFe³⁺OH miqdarı = 0,025 mq.

1. 99,9 küt. % H₂O, 0,1 küt.% C₂H₅OH + H₂O₂ 10⁻³ küt.%;

2. 99,9 küt. % H₂O, 0,1 küt.% C₂H₅OH + H₂O₂ 10⁻² küt.%;

3. 99,9 küt. % H₂O, 0,1 küt.% C₂H₅OH + H₂O₂ 0,1 küt.%;

reaksiyası ilə sinxron olaraq peroksidaz reaksiyası gedir. Bu koherent-sinxron reaksiyalar öz aralarında hər iki mərhələdə əmələ gələn ümumi aktiv aralıq birləşmə $TPhPFe^{3+}OOH/Al_2O_3$ vasitəsilə qarşılıqlı təsirdə olurlar.



Şəkl.13 $TPhPFe^{3+}OH/Al_2O_3/Si$ sensor üçün $C_2H_5OH=10^{-4}$ küt.% qatılığında sistemin e.h.q.-un zamandan asılı olaraq dəyişməsi. $T=22^{\circ}C$.

$TPhPFe^{3+}OH$ miqdarı = 0,025 mq.

1.Bidistillə suyu + 10^{-4} küt.% C_2H_5OH ;

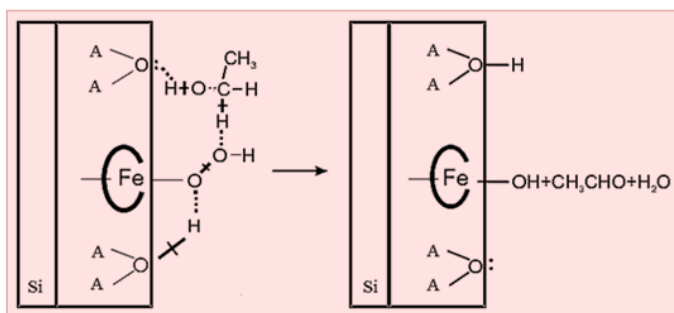
2. 10^{-4} küt.% C_2H_5OH $CH_2O_2=0,1$ küt.%;

Bu məsələnin aydınlaşdırılması üçün 10^{-4} küt.% C_2H_5OH (sabit qatılıq) və 0,1-dən 10^{-4} küt.%-ə qədər H_2O_2 -in sulu məhlulundan ibarət reaksiya mühitində biomimetik sensorun katalaz aktivliyinin potensiometrik tədqiqi üçün xüsusi təcrübələr qoyulmuşdur.

Beləliklə müəyyən olunmuşdur ki, işlənib-hazırlanmış biomimetik sensor yüksək həssaslıq göstərir və sulu məhlulda C_2H_5OH -in ən aşağı qatılığını 10^{-4} küt.% aşkarlamağa imkan verir.

Katalaz reaksiyanın ehtimal olunan mexanizminə oxşar peroksidaz reaksiyanın mexanizmi şəkl.14-də təsvir edilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, biometik elektrodun aktiv mərkəzinə ötürülən proton reaksiya mühitinin həcmindəki H^+ ilə əvəz oluna bilər.



Şəkl.14. Peroksidaz mimetik elektrodun elektrokatalitik şəraitdə işinin ehtimal olunan mexanizmi

NƏTİCƏLƏR

1. Smart biomimetik material (dəmir tetrafenilporfirin) və Si- yarımkeçirici əsasında işlənilib hazırlanmış biomimetik sensor uzunmüddətli stabilliyi, yüksək həssaslığı, təkrar istifadəsi və H_2O_2 -in son dərəcə kiçik qatılıqlarının su və su-spirt məhlullarında təyini diapazonunun geniş imkanı ilə xarakterizə olunur.
2. Müəyyən olunmuşdur ki, smart materialın transdüser ilə kontaktı üçün effektiv vasitə gümüş pastadır.
3. Sintez olunmuş $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$ katalaz biomimetik sensor dəyişən rejimdə aktivlik göstərir və sulu məhlulda 10^{-6} kütlə % həssaslıq həddində H_2O_2 -in son dərəcə kiçik qatılıqlarını aşkarlamağa imkan verir.
4. İşlənilib-hazırlanmış $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$ biomimetik sensor tədqiq olunan elektrokimyəvi sistemdə, su-spirt məhlulunda H_2O_2 -ə qarşı 10^{-4} kütlə % həssaslıq həddinə malik olur.
5. Katalaz biomimetik sensorunun peroksidaz aktivliyinə aprobeşiyası zamanı müəyyən olunmuşdur ki, Si-elektrodu $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}$ ilə yüksək həssaslığa malikdir və sulu məhlulda etil spirtinin 10^{-4} kütl. %-ni aşkarlamağa imkan verir.
6. Biomimetik elektrodun səthində gedən katalaz və peroksidaz reaksiyalarının daha çox ehtimal olunan mexanizmi verilmişdir.
7. Sintez olunmuş biomimetik sensor oksidləşdirici və ya onun intermediatlarının təsiri altında uzun müddət (6 aydan çox) aktivliyini saxlayır.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı işlərdə əks olunmuşdur:

1. Nagiev T.M., Gurbanova L., Malikova N.N. Peroxidase mimetic sensor. /Biosensors 2010. 20th Anniversary World Congress on Biosensors 26-28 may 2010, Glaskow, UK P3.2.092
2. Nagiev T.M., Gurbanova L., Sardarli N.A., Malikova N.N. Catalase Mimetic Sensor. /Innovating for the Future ANQVE ICCE 2012, Inter. Congress of Chem Engineering. Seville (Spain) 24-27 June Oral sec. T14-005
3. Нагиев Т.М., Меликова Н.Н. Биомиметические сенсоры для определения пероксида водорода в водном растворе. /Akademik

- M.F.Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları. 1 cild. Bakı, 2013. s.52-54
4. Malikova N.N., Ali-zadeh N.I., Nagiev T.M. Catalase-biomimetic sensor on base of electrochemical electrode TPhPFe(III)/Al₂O₃/Pb. "Nature Inspires, Chemistry Engineers" 2nd International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials October 15-17, 2014 Nice, France, p.348 SMARTTECH-OR 208.
 5. Меликова Н.Н. Исследование каталазной активности TPhPFe(III)/Al₂O₃/Pb в биомиметических сенсорах. /1st International Scientific Conference of young scientists and specialists Book of Abstracts 15-16 October, 2014, Baku/Azerbaijan, p.427-429
 6. Меликова Н.Н., Валиева Т.Г., Али-заде Н.И., Нагиев Т.М. Биомиметический каталазный сенсор для определения следовых концентраций пероксида водорода. /Аз.Хим.Жур. № 4, 2014, s.18-21
 7. Malikova N.N., Ali-zadeh N.I., Nagiev T.M. Catalase-biomimetic sensor on base of electrochemical electrode TPhPFe(III)/Al₂O₃/Pb and TPhPFe(III)/Al₂O₃/Si. /Journal of Chemistry and Chemical Engineering (USA), www.davidpublishing.com Vol. 9, Number 1, January 2015 (Serial Number 86) P.67-70
 8. Меликова Н.Н. Биомиметический сенсор каталазного и пероксидазного типов на основе кремниевого электрода. /Dedicated to the 92nd Anniversary of the National leader of Azerbaijan, Heydar Aliyev III International scientific conference of young researchers 1st Book Qafqaz University 17-18, April 2015, Baku, Azerbaijan p.203-205
 9. Malikova N.N., Ali-zadeh N.I., Nagiev T.M. Catalase biomimetic sensor on base of silicon electrode TPhPFe₃/Al₂O₃/Si. /34th International Conference on Solution Chemistry 2015, 30th August - 3rd September, Prague, Czech Republic P41
 10. Malikova N.N., Ali-zadeh N.I., Nagiev T.M. Peroxidase-biomimetic sensor on base of silicon electrode – TPhPFe(III)/Al₂O₃/Si. /ECCE10+ECAB3+EPIC5 September 27th – October 1th 2015, Nice, France, p.1039
 11. Malikova N.N. Research of peroxidase biomimetic sensor. /Academic Science Week – 2015 International Multidisciplinary Forum. 02-04 November, 2015, Baku/Azerbaijan p.79-80.
 12. Malikova N.N., Ali-zadeh N.I., Nagiev T.M. Semiconductor biomimetic electrode – TPhPFe(III)/Al₂O₃/Si for catalase and peroxidase types. /22nd Intern. Congress of Chemical and Process Engineering

- CHISA 2016, 27-31 August, PRAGUE, Czech Republic. Full Text. Serial number: 0821. P1.109
13. Malikova N.N., Ali-zadeh N.I., Nagiev T.M. Research biomimetic sensor. /"Nature Inspires, Chemistry Engineers" 3rd International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials October 16-19, 2016 SMARTTECH - P 94, Nice, France
 14. Меликова Н.Н., Али-заде Н.И., Асадзаде А.А., Нагиев Т.М. Исследование полупроводниковых материалов для биомиметического электрода. /AMEA-80 Kimya Elmləri Bölməsi akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun 80 illik yübiyyəsinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransının materialları 15-16 noyabr Bakı-2016, Səh.135-136
 15. Malikova N.N., Ali-zadeh N.I., Nagiev T.M. Physico-chemical properties of biomimetic sensor TPhPFe(III)/Al₂O₃//Si. //Azerbaijan Chemical Journal. 2017. №2 p.6-9
 16. Меликова Н.Н., Али-заде Н.И., Нагиев Т.М. Исследование каталитической активности биомиметических сенсоров. //Chemical Problems. 2018, №3(16), стр. 437-443.
 17. Məlikova N.N., Əli-zadə N.İ., Nağıyev T.M. Biomimetik elektrodun hazırlanma üsulu. Azərbaycan. Patenti. № I 2018 0017. 02.05.2018.

МЕЛИКОВА НУРАНА НАХМЕД КЫЗЫ

**ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ
КАТАЛАЗНО-МИМЕИЧЕСКИЙ СЕНСОР**

РЕЗЮМЕ

На основе смарт биомиметического материала (тетрафенилпорфирин железа) и полупроводника – Si, разработан биомиметический сенсор, который характеризуется длительной стабильностью, высокой чувствительностью и воспроизводимостью, с возможностью расширения диапазона определяемых следовых концентраций H_2O_2 в водном и водно-спиртовом растворах. Выявлено, что для контакта смарт материала с трансдюсером эффективным средством является серебряная паста.

Синтезированный $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$ каталазный биомиметический сенсор проявляет активность в колебательном режиме и позволяет определить следовые концентрации H_2O_2 в водном и водно-спиртовом растворах с порогом чувствительности 10^{-6} и 10^{-4} масс.% соответственно.

При апробировании каталазного биомиметического сенсора на пероксидазную активность, было установлено, что он обнаруживает этиловый спирт в водном растворе в количестве равном 10^{-4} масс.%.

В работе предлагается наиболее вероятный механизм каталазной и пероксидазной реакции, протекающий на поверхности биомиметического электрода.

В результате проведенных исследований установлено, что разработанный биомиметический электрод, в течение длительного времени не теряет свою активность.

SEMICONDUCTOR CATALASE-MIMETIK SENSOR

SUMMARY

Based on a smart biomimetic material (iron tetraphenylporphyrin) and a semiconductor-Si, a biomimetic sensor has been developed, which is characterized by long-term stability, high sensitivity and reproducibility, with the possibility of expanding the range of determined trace concentrations of H_2O_2 in aqueous and hydro-alcoholic solutions. It is revealed that for the contact of a smart material with a transducer, an effective means is silver paste.

Synthesized $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$ catalase biomimetic sensor exhibits activity in the vibrational mode and makes it possible to determine trace concentrations of H_2O_2 in aqueous and hydro-alcoholic solutions with a sensitivity threshold of 10^{-6} and 10^{-4} mass%, respectively.

When a catalase biomimetic sensor was tested for peroxidase activity, it was found that it detected ethyl alcohol in an aqueous solution in an amount of 10^{-4} mass%.

The work suggests the most probable mechanism of catalase and peroxidase reactions, which proceeds on the surface of the biomimetic electrode.

As a result of the conducted studies it was established that the developed biomimetic electrode, during a long time did not lose its activity.

На правах рукописи

МЕЛИКОВА НУРАНА НАХМЕД КЫЗЫ

**ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ
КАТАЛАЗНО-МИМЕТИЧЕСКИЙ СЕНСОР**

2316.01 – Химическая кинетика и катализ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии

Б А К У - 2018