**Исследование механизма действия нанозимов «искусственная пероксидаза»**

**на основе берлинской лазури**

***Шнейдерман А.А.1, Комкова М.А.2, Карякин А.А.2***

*Магистрантка, 1 год обучения*

*1Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия
2Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail:* *aleshneiderman@gmail.com*

Наиболее эффективным аналогом фермента пероксидазы, широко применяемым в медицине и биотехнологии, являются нанозимы на основе берлинской лазури (БЛ), синтезированные в ходе реакции активации пероксида водорода (каталитически). За счет большого числа активных центров, вовлеченных в каталитическую реакцию, а также отсутствия влияния ориентации на диффузионно-контролируемые процессы такие наночастицы имеют высокую каталитическую активность [1,2]. Однако фундаментальные пределы эффективности катализа нанозимами на основе БЛ ранее не были изучены.

Исследована кинетика реакции восстановления пероксида водорода, катализируемой нанозимами с размером от 30 до 350 нм, в присутствии субстратов с различными восстановительными потенциалами: 3,3',5,5'-тетраметилбензидина, пирокатехина и желтой кровяной соли (*E*0’(*S*Ox/*S*Red) = 0.50, 0.36, 0.21 В соответственно). Установлено, что значение константы скорость-лимитирующей стадии каталитического цикла (необратимой бимолекулярной реакции взаимодействия комплекса нанозима и восстанавливающего субстрата с пероксидом водорода, *k*2) зависит от редокс-потенциала субстрата. Рассчитанные согласно уравнению Аррениуса энергии активации катализируемой нанозимами реакции тем выше, чем выше редокс-потенциал субстрата. При этом полученные значения значительно ниже, чем для известных в литературе нанозимов, а в сравнении с наиболее изученными нанозимами Fe3O4 – до 5 раз ниже.

Показано, что диффузия субстрата к поверхности и в объеме нанозима ограничена тем сильнее, чем ниже редокс потенциал восстанавливающего субстрата и чем больше размер частиц БЛ. Так, для пирокатехина зависимость кажущейся каталитической константы по восстанавливающему субстрату от концентрации пероксида водорода выходит на насыщение при 4–5 мМ H2O2, а для желтой кровяной соли уже при
0.5–1 мМ. При этом даже в случае использования низкопотенциального субстрата снижение удельной активности происходит только для нанозимов с размером более 100 нм. При этом зависимость *k*2 от размера нанозима линеаризуется в билогарифмических координатах с тангенсом угла наклона, близким к 3. Это указывает на вовлечение в каталитическую реакцию активных центров как на поверхности, так и в объеме наночастиц. Так, для нанозимов с диаметром около 300 нм значения *k*2 для случая низкопотенциального субстрата желтой кровяной соли достигают значений
~2·1011 М–1∙с–1, тогда как для пирокатехина ~2·1010 М–1∙с–1. Полученные значения на 3-4 порядка величины превосходят константы для ферментов пероксидаз для стадии их взаимодействия с пероксидом водорода (наиболее быстрой стадии) и на 4-5 порядков – константы скорость-лимитирующей стадии действия фермента.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 19-13-00131.*

**Литература**

1. Komkova M.A. et al. Catalytic Pathway of Nanozyme “artificial Peroxidase” with 100-Fold Greater Bimolecular Rate Constants Compared to Those of the Enzyme // J. Phys. Chem. Lett. 2021. Vol. 12, № 1. P. 171–176.

2. Komkova M.A., Karyakina E.E., Karyakin A.A. Catalytically Synthesized Prussian Blue Nanoparticles Defeating Natural Enzyme Peroxidase: research-article // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2018. Vol. 140, № 36. P. 11302–11307.