**Исследование пероксидазной активности железосодержащих наночастиц**

***Повага Е.С.1, Шнейдерман А.А.1, 2, Комкова М.А.2***

*Студентка, 2 курс бакалавриата*

*1Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*2Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail:* *povagaelena01@gmail.com*

Фермент пероксидаза является наиболее распространенным биокатализатором для широкого спектра медицинских задач в качестве компонента клинических диагностических наборов и для иммуноанализа. Однако ограничения, связанные с использованием и хранением биомолекул делают востребованной разработку неорганических миметиков, так называемых нанозимов – наночастиц (НЧ) с ферментной активностью.Наибольший интерес среди её миметиков представляют нанозимы на основе соединений железа, поскольку пероксидаза является гем-содержащим ферментом. Однако, несмотря на большое количество публикаций, посвященным синтезу нанозимов, механизм их действия (за исключением берлинской лазури (БЛ)) детально не изучен. Исследование физико-химических и электрокаталитических свойств нанозимов открывает возможности для систематического подхода к дизайну нанозимов с каталитической активностью, превосходящей ферментную.

Исследована электроактивность и электрокаталитическая активность нанозимов на основе БЛ, НЧ Fe3O4 и LiFePO4, адсорбированных на поверхности электрода. Редокс-переходы НЧ соответствуют положению потенциала полуволны электрокаталитического восстановления Н2О2 на их поверхности, что указывает на то, что перечисленные материалы являются редокс-катализаторами, а протекание реакции восстановления Н2О2 определяется термодинамикой их редокс-превращений.

Исследована кинетика реакции восстановления пероксида водорода, с помощью подходов стационарной кинетики, катализируемой НЧ Fe3O4, LiFePO4, БЛ и гемина в присутствии наиболее распространенных субстратов пероксидазы с различной восстановительной способностью: желтой кровяной соли (E0=0,205 В), пирокатехина (E0=0,358 В), о-фениленидиамина (E0=0,289 В) и 3,3', 5,5'-тетраметилбензидина (E0=0,503 В). Скорость реакции была определена спектрофотометрически по накоплению окрашенной формы субстрата. Показано, что уменьшение редокс-потенциала материала нанозима на 40 мВ приводит к падению каталитической константы (в пересчете на единичный активный центр в составе нанозима) на 3 порядка величины. С другой стороны, для одного и того же материала нанозима увеличение редокс-потенциала субстрата на 150 мВ приводит к уменьшению каталитической константы почти на порядок величины.

В сравнении с другими исследованными железосодержащими нанозимами самую высокую каталитическую активность демонстрируют активные центры БЛ. Так, каталитические константы по ЖКС для НЧ с d = 32 нм (kкат(K4[Fe(CN)6]) = 3.8 с-1) в 35 раз больше, чем для природного фермента пероксидазы.

Были получены значения электрохимической константы скорости гетерогенной реакции восстановления Н2О2(kэл), для электродов, модифицированных путем адсорбции НЧ БЛ с размерами 30 и 300 нм на их поверхности. Показано, что с увеличением концентрации электроактивной БЛ значение kэл увеличивается за счёт большего числа доступных активных центров, достигая предельных значений с поверхностной концентрации 15 нмоль/см2. Предельная константа для покрытий на основе НЧ БЛ 30 нм kэл = 2,4·10-2 см/с в ⁓6 раз больше таковой для покрытий на основе НЧ БЛ 300 нм kэл =4,1∙10-3 см/с. Достигнутые значения на порядки величины выше, чем для других наноструктур и природного фермента пероксидазы (kэл(Pt) = 6·10-6 см/с, kэл(Fe3O4) = 6·10-4 см/с, kэл(пероксидаза) = 1·10-1 см/с).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-73-10015