



科研进展

最新报道

2021年科研进展

2020年科研进展

2019年科研进展

2018年科研进展

2017年科研进展

2016年科研进展

2015年科研进展

2014年科研进展

2013年科研进展

2012年科研进展

2011年科研进展

2010年科研进展

2009年科研进展

热点推荐

缺陷增强单原子过氧化氢纳米酶的催化机制解析取得新进展

发布时间: 2022年08月16日

纳米酶是一类蕴含酶学特性的纳米材料,能够在生理或极端条件下催化酶的底物,具有类似于天然酶的酶促反应动力学,并且可以作为酶的替代品用于人类健康。自从2007年首次报道以来,全球已经有55个国家的420个研究单位陆续报道了近1200种不同纳米材料的纳米酶,其催化类型涵盖了氧化还原酶、水解酶、裂合酶和异构酶等。经过十几年发展,随着对纳米酶催化机制和构-效关系的深入研究,纳米酶逐渐从随机合成演变为理性设计。特别是过氧化物纳米酶,其催化活性已经超越了天然过氧化物酶。

然而,对于其他催化类型的纳米酶(如过氧化氢纳米酶),仍然面临着构-效关系不明确、催化活性低的挑战。为此,研究人员在单原子纳米酶仿生设计的基础上,提出了一种利用缺陷工程设计高活性过氧化氢纳米酶的新策略,并对其催化机制和构-效关系进行了阐释。相关研究成果于2022年08月13日在线发表于《*Advanced Materials*》期刊。

受单原子催化概念的启发,近年来一系列高活性单原子纳米酶被开发出来。特别是基于铁-氮-碳(Fe-N-C)结构的单原子纳米酶由于与金属酶中的铁卟啉具有相似的Fe-N_x配位结构而广受研究人员青睐。单原子纳米酶的前期研究主要通过调节金属活性中心及配位结构来提高其催化活性。尽管取得了很多进展,但少有研究关注除了金属位点之外的其他结构要素对催化活性的影响。缺陷是对纳米材料的催化特性有重要影响的结构要素。丰富的缺陷结构能有效地增加金属位点的暴露,并可能通过改变电荷和能量分布来激活位点的氧化还原活性。因此,纳米酶的缺陷工程对于协同优化金属位点的利用效率和内在活性以提高酶促性能和建立更精确的机理模型至关重要。

为了探究缺陷结构在纳米酶的酶促催化中的作用,研究人员制备了一种缺陷工程化的Fe-N-C单原子纳米酶并研究了其类过氧化氢酶催化作用。研究表明,在纳米酶的制备过程中,掺杂在ZIF-8结构中的酞菁铁可以重建框架结构,经高温碳化后引入大量的层级多孔缺陷,并产生丰富的边缘承载的Fe-N₄位点。这些缺陷改变了Fe原子的电子结构,使得电子由Fe原子向碳基体转移,导致Fe原子带有更多的净电荷、不成对电子和磁矩。与完整的原子构型相比,缺陷边缘承载的Fe-N₄位点在热力学上表现出更有利于催化的能量分布,从而具有更活跃的催化性能。由缺陷造成的结构变化显著增强了纳米酶结合和活化H₂O₂的能力。即使在低铁负载下,缺陷工程化的纳米酶依旧表现出高的类过氧化氢酶活性,可以有效催化H₂O₂分解产生O₂。尤其是,这种纳米酶的催化动力学K_M值优于过氧化氢酶和大多数已报道的过氧化氢纳米酶,表明其对底物H₂O₂具有很高的亲和力,能够更有效地结合和催化H₂O₂。

过量的活性氧基团(ROS)的产生会诱导血管异常生长,而过度的眼底新生血管发生最终将引起严重的视网膜血管病变。鉴于缺陷工程化纳米酶的高过氧化氢酶活性,研究人员评估了其对于眼底新生血管疾病的治疗潜力。研究表明,这种纳米酶在视网膜内皮细胞中表现出显著的抗氧化作用,能有效缓解动物模型中的病理性血管功能障碍。

这项研究不仅为优化单原子纳米酶的催化性能提出了新思路,而且建立了单原子位点与相邻缺陷之间的协同构效关系,为深入理解纳米酶结构中的缺陷在酶促催化中的作用提供了新的见解。此外,开发的高活性过氧化氢纳米酶为视网膜血管病变的治疗提供了一种潜在的治疗选择。

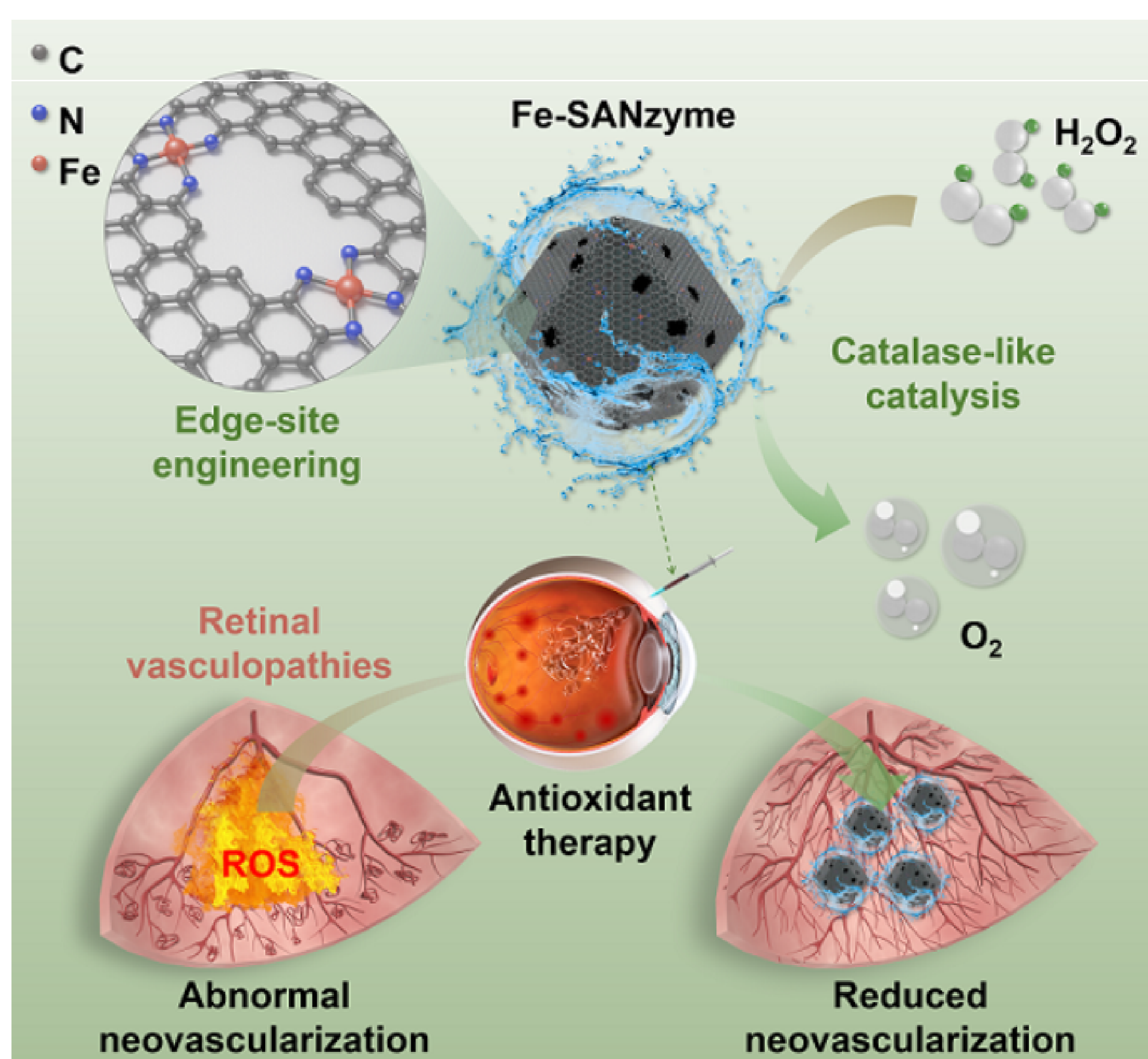


图: 缺陷工程化高活性过氧化氢纳米酶用于眼底新生血管疾病治疗

中国科学院生物物理研究所阎锡蕴院士、范克龙研究员和四川省人民医院·电子科技大学医学院杨正林院士为本文的共同通讯作者,中国科学院生物物理研究所张若飞博士、电子科技大学医学院薛白博士和江西师范大学硕士研究生陶艳红为共同第一作者。该研究得到了国家自然科学基金、科技部重点研发计划、中国科学院创新交叉团队、中国科学院青年创新促进会的资助。

文章链接: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.202205324>

(供稿: 范克龙研究组)