



高兴发, 江西师范大学化学化工学院教授, 博士生导师, 中国科学院“百人计划”和江西省“赣鄱英才 555 工程”人才称号获得者。2001 年获华东师范大学化学学士学位, 2006 年获中国科学院高能物理研究所博士学位, 2006~2011 年先后赴日本分子科学研究所和美国伦斯勒理工学院从事博士后研究。2011 年进入中国科学院高能物理研究所工作, 任研究员, 博士生导师, 2017 年任江西师范大学特聘教授。研究方向为计算纳米生物效应, 发表研究论文 60 余篇。

贵金属和碳纳米酶分子机制的理论研究*

沈小美 高雪皎 高兴发**

(江西师范大学化学化工学院, 南昌 330022)

摘要 2007 年四氧化三铁类过氧化物酶活性的发现, 催生了纳米酶这一新兴多学科交叉研究方向, 多种基于金属、金属氧化物和碳纳米材料的纳米酶被发现, 并在环境、食品安全、化工、生物医学等领域获得应用。相应的, 纳米酶催化分子机制的理论研究也取得了进展。本文将回顾化学催化的基本原理, 重点总结贵金属和碳纳米酶分子机制的理论研究进展。

关键词 纳米酶, 催化剂, 分子机制, 理论计算

学科分类号 O643.31, Q6

DOI: 10.16476/j.pibb.2017.0461

天然酶催化效率高、底物专一性强, 但也有自身难以克服的缺点, 如制备和纯化耗时、易降解失活、对环境 pH 和温度过于敏感等^[1-3]。这些缺点限制了天然酶的应用范围, 激发了人工酶的设计、合成和应用研究。自 2007 年四氧化三铁纳米颗粒被发现具有类似于过氧化物酶的催化性质以来^[4], 越来越多纳米材料被发现具有类似于天然酶的催化功能。如 Au、Ag、Pd、Pt 及其合金^[5-20]等贵金属纳米材料, V_2O_5 ^[21]、 CeO_2 ^[22-27]、 Co_3O_4 ^[28-30]、 Mn_3O_4 ^[31]、 RuO_2 ^[32]等金属氧化物纳米材料, 石墨烯氧化物^[33-36]、纳米碳管氧化物^[37-40]、富勒烯羧基化衍生物 $C_{61}(COOH)_2$ ^[41]、二乙烯苯和甲基丙烯酸水热聚合物^[42]等碳纳米材料, 都被发现具有氧化酶、过氧化物酶、过氧化氢酶和超氧化物歧化酶(SOD)等一种或几种类酶催化功能, 这些纳米材料被称为纳米酶^[43]。

相比于天然酶, 纳米酶更稳定, 在更大的温度和 pH 区间仍有催化活性^[43]。这些优点使纳米酶具有更广泛的应用前景, 例如生物传感器方面, 利用 Au 纳米粒子的类过氧化物酶活性结合 ssDNA 适配体的亲和力和专一性, 可以发展生物传感器, 有效检测卡那霉素分子^[7]; 用 Pt 纳米粒子的类过氧化物酶活性并以牛血清白蛋白为成核模板, 可以定量检测水中的 Hg^{2+} ^[6]; Au_2Pt_1 双金属纳米酶可用于生物液体样品中生物硫醇的定量检测^[5]; 多孔 PtCu 枝晶纳米酶可用于检测 H_2O_2 ^[44]; 中空 NiPd 纳米酶可用于检测葡萄糖^[45]等。此外, 纳米酶也可用于肿瘤诊

* 国家自然科学基金资助项目(21373226)。

** 通讯联系人。

Tel: 18611649149, E-mail: xingfagao@gmail.com

收稿日期: 2017-12-15, 接受日期: 2018-01-20

断与治疗、免疫检测、体内无标记示踪、抗菌等多个领域. 关于纳米酶的发现、制备、表征和应用, 目前已有综述进行了详尽而准确的总结和展望^[43,46-57].

虽然目前已有多种纳米酶被发现和应用, 在分子水平研究纳米酶的催化反应机制, 纳米酶催化活性和材料组成、结构和化学修饰间的定量构效关系, 对纳米酶的筛选、优化、理性设计和应用仍不无裨益. 纳米酶催化反应发生在纳米材料和水溶液界面, 具有复杂的化学环境, 而反应中间体往往寿命短, 在实验中难以捕获, 这给分子水平纳米酶催化机制的实验研究带来了困难. 理论研究方面, 第一性原理方法是不使用任何经验参数条件, 根据原子核和电子的相互作用原理去计算分子结构和分子能量, 然后计算材料的宏观性质的一系列理论方法, 可以描述原子和电子的运动状态, 因此在研究化学反应机制方面一直发挥着重要作用. 理论研究表明, 化学反应的反应能与活化能存在线性关系, 即 BEP 规则, 因此将难以计算的活化能转化为较易计算的反应能, 节约计算成本. 理论研究与实验的结合, 往往可以洞悉化学现象背后的微观本质. 第一性原理计算在预测纳米酶催化反应机制方面也正在发挥着作用, 目前已有数篇研究贵金属和碳纳

米酶催化反应机制的论文发表^[58-65]. 在这里, 我们将回顾催化剂设计的基本原理, 总结贵金属和碳纳米酶分子机制方面已经取得的研究结果, 希望通过此次总结, 吸引理论同行对纳米酶分子机制开展更加深入、广泛的研究, 为纳米酶的研究和应用提供参考.

1 化学催化原理

1.1 化学反应动力学

化学反应的本质是原子和电子重排, 从化学键角度而言, 则往往同时包含了旧化学键断裂和新化学键形成. 例如, 图 1a 所示的化学反应破坏了 A 和 B 间的化学键, 形成 B 和 C 间的化学键. 破坏旧化学键需要外界付出一定能量, 这些必须由外界付出的能量构成了化学反应的活化能. 活化能高则反应速率慢, 反之则快, 满足阿仑尼乌斯公式,

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

式中, k 是化学反应速率常数, E_a 是活化能, R 是理想气体常数, T 是温度, A 是跟反应物特性相关的指前因子.

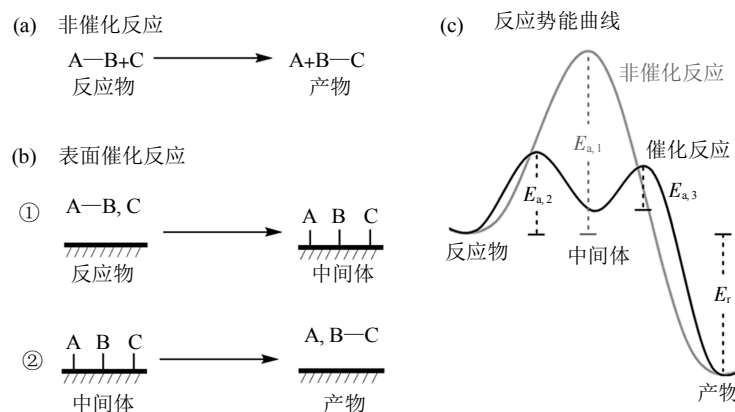


Fig. 1 Diagrams of mechanisms (a, b) and potential energy profiles (c) for non-catalytic and surface-catalytic reactions

图 1 非催化和表面催化反应过程(a, b)和势能曲线(c)示意图

催化剂加快化学反应速率的本质在于催化剂参与了化学反应, 避开能垒较高的化学反应步骤, 经历能垒较低的反应步骤, 实现反应物到产物的转化. 例如, 图 1a 所示的反应可由图 1b 所示的表面催化反应实现: 反应物 A—B 和 C 先和催化剂表面发生化学吸附, 形成中间体, 中间体进一步重构形

成产物 A 和 B—C. 图 1c 显示了非催化和催化反应的反应势能曲线示意图. 非催化反应一步完成, 需要克服较高的能垒 $E_{a,1}$, 而表面催化反应由于中间体的引入, 经两步完成, 只需克服较低的能垒 $E_{a,2}$, 从而跟非催化反应相比, 表面催化作用加快了化学反应速率.

复杂化学反应往往由多个被称为基元反应基本化学反应步组成, 例如, 图 1b 所示的催化反应包含两步, 前一步反应的产物是后一步反应的反应物, 反应连续进行. 由于瓶颈效应, 连续反应的总速率由其中速率最慢的一步控制, 这一步决定整个反应速率, 称为决速步. 例如, 图 1c 所示的催化反应势能曲线对应一个两步连续反应, 能垒分别为 $E_{a,2}$ 和 $E_{a,3}$, 因为 $E_{a,2} > E_{a,3}$, 第一步为该两步连续反应的决速步, 决速步能垒为 $E_{a,2}$. 决速步能垒以及和决速步能垒有线性关系的物理量可作为评价催化剂催化活性的物理指标. 因此, 催化剂优化和设计的可行办法是根据已有实验或计算结果拟定催化反应历程, 找出决速步, 研究决速步能垒与催化剂组成和结构间的关系, 降低决速步能垒, 提高催化效率.

1.2 Brønsted Evans Polanyi (BEP) 关系

然而, 计算反应能垒需要优化反应过渡态结构, 相当耗时, 发展其他容易计算的物理量评价催化剂活性大小十分必要. 1924 年, Brønsted 等^[66]发表了一篇 50 页的长文, 文章基于大量的亚硝基酰胺催化分解产生单、二、三元酸的实验数据, 拟合出了一个经验规则, 被称为 Brønsted 规则. 这个规则指出反应速率(k)和酸式解离常数(K_a)的关系符合以下方程,

$$k = CK_a^\beta$$

或者写成对数形式,

$$\lg k = \lg C + \beta \lg K_a$$

方程式中, C 和 β 都是常数, 其中 β 通常被称为 Brønsted 系数. Brønsted 规则为有机催化反应中一些重要概念的形成奠定了基础. 1938 年, Evans 和 Polanyi^[67]提出化学反应的活化能和反应能之间存在线性关系,

$$E = -\beta Q$$

其中 E 为反应活化能, Q 为反应热, $0 < \beta < 1$. 因此, 对于活化能 E , 其在一系列基元化学反应中可以表达为:

$$E = E_0 - \beta Q$$

其中 E_0 是活化能中与反应热不相关的一部分, 该关系式通常被称为 Brønsted Evans Polanyi (BEP) 关系式. BEP 关系式不仅可用于质子传递, 也适用于其他一些反应类型.

BEP 关系式的价值在于将难以计算的活化能转变为相对容易计算的反应能, 因此引起了很多理论研究者的兴趣, 在计算机辅助催化剂优化和设计

方面发挥了重要作用. 例如, 2011 年 Nørskov 等^[68]研究了 C—C、C—O、C—N、N—O 和 O—O 键在 Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt 和 Au 等不同金属表面上的裂解, 其过渡态能垒和各自小分子的解离吸附能具有 BEP 关系, 据此作者进一步用解离吸附能作为参数用于催化剂的计算机辅助筛选.

1.3 理论方法选择

分子模拟方法大致分为两类: 第一性原理方法和分子力场方法. 前者不依赖经验参数, 只需一些基本物理量(如电子质量、普朗克常数等), 根据原子核和电子相互作用的基本原理计算体系的电子波函数、结构和能量, 从而计算体系性质. 因不使用经验参数, 第一性原理方法也被称为从头计算方法. 分子力场方法则依据已知结构分子训练一套描述该类分子结构的经验参数, 再使用经验参数预测同类未知分子的结构. 由于第一性原理方法不使用经验参数, 该方法可信度高, 普适性强, 然而计算量巨大, 难以用于包含原子数较多的体系. 相反, 分子力场及其他大量运用经验参数的方法则可用于包含原子数更多的体系, 如蛋白质等生物大分子. 其缺点是对于新研究体系, 经验参数的适用性存疑.

第一性原理和分子力场方法的另一个重要区别是, 前者可以描述电子的运动状态, 因此可以计算跟电子运动密切相关的物理、化学过程, 如化学反应、电子传递等. 而分子力场方法除考虑静电作用外, 不考虑跟电子运动相关的理化过程, 因而一般用于研究生物大分子构象、分子组装等物理作用过程.

由于纳米酶分子机理研究涉及大量化学反应的模拟, 因此适合使用第一性原理方法. 由于该方法计算量巨大, 使用周期性边界条件时, 每个晶胞仅能包含数百个原子, 因此在使用过程中需要根据研究目的对研究对象中可能存在的众多理化因素进行合理简化, 并将计算结果与实验结果比对, 验证计算方法和简化模型的可靠性. 值得庆幸的是, 化学反应大多是高度局域的强相互作用过程, 在不考虑反应物和产物扩散等动力学因素时, 反应活化能跟反应活性中心附近的原子和电子结构密切相关, 受远程因素影响较小, 因此纳米酶的复杂反应环境因素(如水和缓冲溶剂提供的溶液环境等)在研究纳米酶催化活性与材料本征性质间的关系时可以暂不考虑. 类似的第一性原理计算方案在研究燃料电

池、光解水等电极催化机制方面也得到了广泛的应用^[69-72].

2 贵金属纳米材料模拟酶活性分子机制

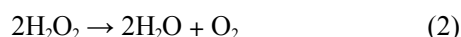
2.1 贵金属纳米材料的模拟酶活性

实验表明贵金属纳米材料在不同条件下可具有以下 4 种模拟酶活性: 氧化酶、过氧化氢酶、超氧化物歧化酶(SOD 酶)、过氧化物酶. 如图 2 所示, 这几种酶催化的化学反应分别如下.

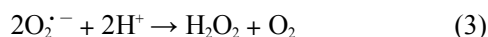
氧化酶



过氧化氢酶



超氧化物歧化酶



过氧化物酶



在上式中, S 表示底物, S_{ox} 表示底物的氧化产物. 实验同时表明, 贵金属材料的过氧化物酶和过氧化氢酶活性具有 pH 依赖性. 在 pH 值为 4.5 时, 贵金属的过氧化物酶活性最强, 可以催化 H_2O_2 氧化底物; 当 pH 增大至 7.4 时, 不再表现过氧化物模拟酶活性, 而表现过氧化氢模拟酶活性, 催化 H_2O_2 分解形成 O_2 和 H_2O .

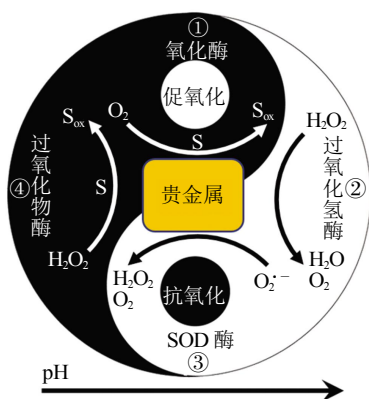


Fig. 2 Four enzyme-like catalytic activities of precious metal nanomaterials

图 2 贵金属纳米材料的 4 种类酶活性

以下是一些实例. 例如, 以去铁铁蛋白(apoFt)为成核底物合成的尺寸为 1~2 nm 的 Pt-Ft 纳米粒子^[73], 在只有 H_2O_2 为底物时, 可以分解 H_2O_2 产生气泡, 表现为过氧化氢模拟酶活性. 而在有机染料

和 H_2O_2 同时存在时, Pt-Ft 催化反应使溶液发生了明显的颜色变化, 表现为过氧化物酶活性. 这些模拟酶特性对 pH 值和温度具有不同的响应性. 在 pH 值增至 12, 温度增至 85°C 情况下, Pt-Ft 纳米粒子表现出最佳的过氧化氢酶活性; 而其过氧化物酶活性, 在生理学温度和较酸性条件下表现最佳. 用果胶稳定的 Pt 纳米粒子(pectin-Pt)可以发挥 SOD 模拟酶活性猝灭 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ^[4], 从而可以用于减少活性氧引起的氧化应激以延长 C 线虫的寿命^[75]. 此外, Pt 纳米粒子也可同抗坏血酸氧化酶一样, 在 O_2 存在时催化氧化抗坏血酸, 表现为氧化酶活性^[10]. Au 纳米棒表面涂层 Pt 纳米点, 即 Au@Pt 纳米结构也具有类似的 4 种模拟酶活性. 基于 Au@Pt 纳米结构建立的酶联免疫分析可以用于检测小鼠白介素 2(IL-2)^[76].

与 Pt 纳米结构类似, Au 纳米颗粒能催化 H_2O_2 快速分解: 在低 pH 值条件下, H_2O_2 分解产生羟基自由基, Au 纳米颗粒表现过氧化物酶活性; 高 pH 值条件下, H_2O_2 分解产生 O_2 , Au 纳米颗粒表现过氧化氢酶活性. 此外, Au 纳米颗粒也可以模拟 SOD 酶有效催化 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 发生歧化反应^[12].

除单金属外, 双金属纳米合金粒子亦具有类似的催化活性^[77-78]. AgAu 纳米盒, AgPd 纳米晶, 以及 AgPt 纳米片等中空或者多孔结构的 Ag 基双金属合金, 表现出了过氧化物酶活性, 合金的组分比对不同底物的催化活性不一样. 所以对于贵金属合金纳米粒子, 调节合金组分比是除尺寸和形状外, 另一种有效调节催化活性的方式^[9]. PdPt 合金可以在温和条件下催化 O_2 氧化抗坏血酸(AA), 3, 3', 5, 5'-四甲基联苯二胺(TMB)以及邻硝基苯酚. 且其对这 3 种不同有色底物的催化活性依赖于 PdPt 合金的组分比. 对于 AA 和 TMB 两种底物, 在较低 Pd/Pt 比例时, 催化活性显著提升; 而对于邻硝基苯酚, PdPt 合金的催化活性和 Pd/Pt 比例呈线性关系, 也即 Pd 的含量越高, 催化活性就越强^[17]. Au@Pt 纳米棒的模拟酶活性也可以通过 Ag 来调节, 当合金中 Ag 的含量升高时, 图 2 所示的 Pt 的 4 种类酶活性都将降低^[11].

其他非贵金属离子, 如 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 沉积在 Au 纳米粒子上, 也可以表现出过氧化物酶、氧化酶或过氧化氢酶等模拟酶活性. Bi^{3+} 和 Pb^{2+} 离子沉积在 Au 纳米颗粒表面后, 粒子表现为过氧化物酶活性. 相反, 在 Au 纳米颗粒上沉积 Hg^{2+} 或 Bi^{3+} 后, Au 纳米颗粒的过氧化氢酶活性将提升 100 倍

以上, 共沉积了 Pt 和 Hg 的 Au 纳米颗粒具有氧化酶模拟酶活性, 共沉积了 Pd^{2+} 和 Hg^{2+} 的 Au 纳米颗粒具有类过氧化物酶活性^[79].

2.2 Au(111)面氧化酶活性分子机制

O_2 的标准电极电势为 1.23 V, 是氧化性很强的分子, 热力学上具有将有机分子氧化为 CO_2 和 H_2O 的反应趋势. 然而, O_2 的基态电子结构为三重态, 拥有 2 个自旋平行的未成对电子; 而多数有机物的氧化产物基态电子结构为单重态, 不含有未成对电子. 由于反应物和产物自旋不匹配, 三线态 O_2 和有机分子直接反应须经历很高的能垒, 在常温下反应速率很低, 须使用催化剂降低反应能垒才能有效实现 O_2 在低温下的氧化反应. 生物体中氧化酶起的作用即是降低 O_2 氧化有机底物的能垒.

第一性原理计算表明, Au(111)面(图 3)催化 O_2 氧化底物的可能机理如图 4a 所示. 首先, O_2 在金属表面发生均裂, 形成单原子 O, 单原子 O 具有强氧化性, 从底物分子中夺取电子, 完成对底物的氧化. 已知金属表面上的单原子 O 可以充当 Brønsted 碱, 具有强氧化性. 因此, 贵金属材料类氧化酶机制也可用以下反应式来表示.



式中 * 表示分子处在表面吸附状态. 根据该机制, 当三线态氧 $^3\text{O}_2$ 不断接近金属表面时, 将逐渐从金属表面获得电子填入其 π^* 反键轨道, 形成类似于超氧 O_2^- 和过氧 O_2^{2-} 的结构, 导致 O—O 键级

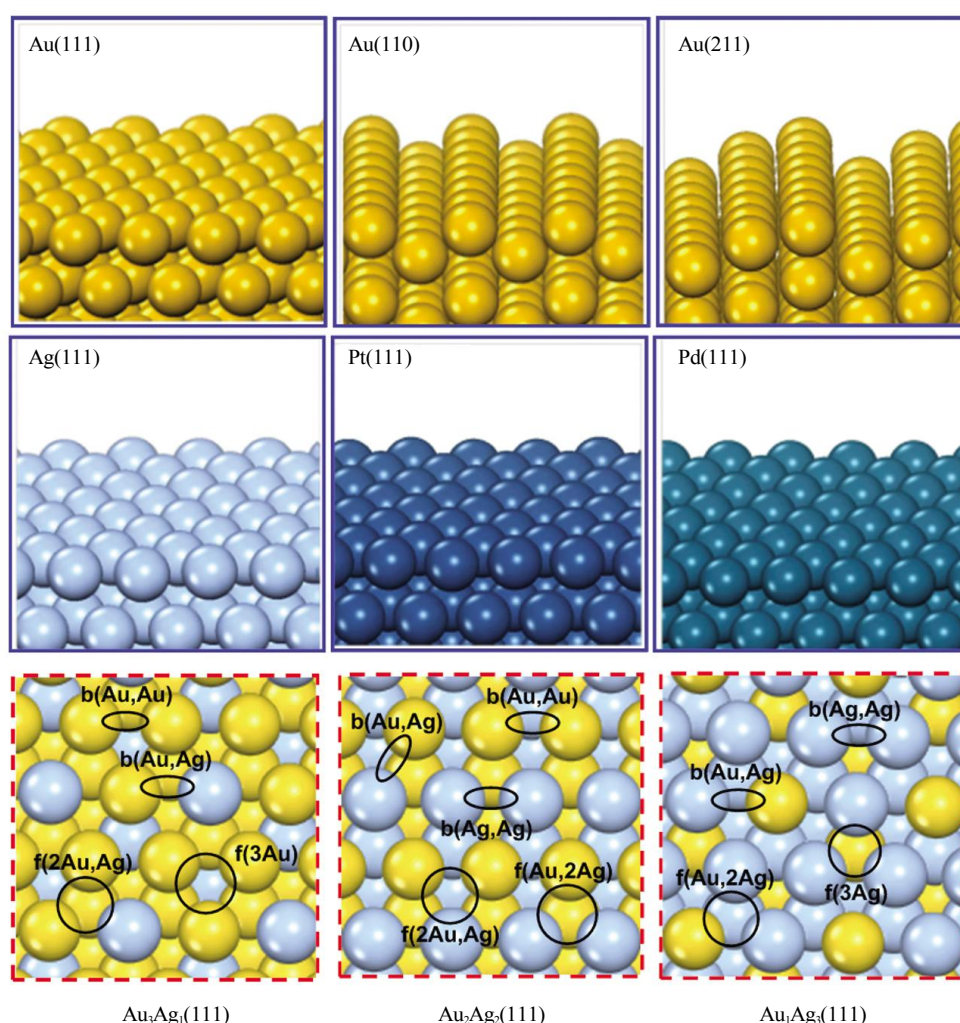


Fig. 3 Different surface structures of precious metals and their alloys^[59-60]

图 3 贵金属及其合金的不同表面结构^[59-60]

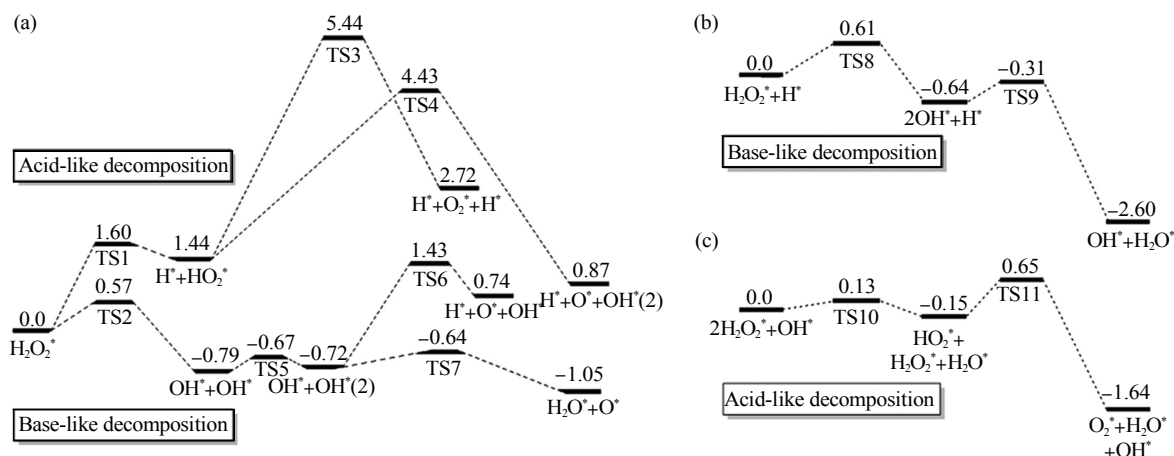


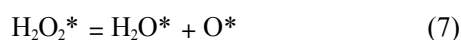
Fig. 4 The potential energy profiles for H_2O_2 decomposition on Au(111) in neutral (a), acidic (b), and alkaline (c) conditions^[60]

图 4 H_2O_2 在中性(a)、酸性(b)和碱性(c)条件下在 Au(111)表面上分解的势能曲线图^[60]

降低, 键长增大, 最终均裂形成吸附的单原子氧. 当底物还原性很强时, 反应式(5)为整个反应的决速步, 该步反应的能垒可作为衡量 Au(111)面类氧化酶活性的物理指标. 第一性原理计算表明, O_2 在 Au(111)面的分解反应能垒高达 2.1 eV, 因此 Au(111)面的类氧化酶活性很弱^[59].

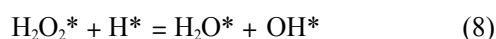
2.3 Au (111) 面的过氧化物酶和过氧化氢酶活性分子机制

第一性原理计算表明, 中性条件下 H_2O_2 在 Au (111)面动力学和热力学最有利反应通道为 H_2O_2 分解形成 H_2O 和单原子 O, 如反应式(7)所示,



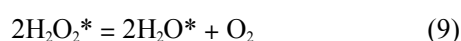
如图 4a 最下面的反应路径所示, 上述反应由多步组成, 其中 H_2O_2^* 分解为 2 个 OH^* 的步骤为反应式(7)的决速步, 能垒为 0.57 eV.

酸性条件下, 溶液中存在大量 H^+ 离子, 部分 H^+ 离子吸附到 Au(111)表面后使 H_2O_2 可能发生如下分解反应,



如图 4b 所示, 该反应实际也由多步组成, 与中性条件下的 H_2O_2 分解反应类似, H_2O_2 中 O—O 键断裂步骤为整个反应决速步, 能垒为 0.61 eV.

碱性条件下溶液中含有大量 OH^- , 部分 OH^- 吸附到材料表面形成 OH^* , 诱使 H_2O_2 可能发生如下分解反应,



虽然反应式(9)中没有体现 OH^* , 但按照第一性原理计算的反应历程(图 4c), OH^* 在上述反应中发挥了重要作用. 其中, H_2O_2^* 的 O—O 键断裂和 HOO^* 的 H—O 键断裂步骤为反应的决速步, 能垒为 0.8 eV.

依照以上反应历程, 反应式(7)可对应 Au(111)面的过氧化物模拟酶活性, 反应式右边生成的吸附单原子 O 具有氧化性, 可氧化有机底物. 当底物还原性较强时, 反应式(7)的决速步, 即 H_2O_2^* 的 O—O 断裂步, 为整个催化反应的决速步, 其能垒可作为衡量 Au(111)面过氧化物酶活性的物理指标^[60]. 依据图 4a 中的反应路径, 图 5b 总结了 Au(111)面过氧化物模拟酶的催化分子机制.

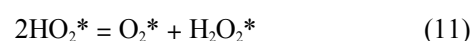
显然, 反应式(9)对应了 Au(111)面的过氧化氢模拟酶活性, 依照图 4c 中第一性原理计算所得的反应步骤, 图 5c 总结了该催化反应的分子机制, 图 5c 中标注的决速步(RDS)能垒可作为衡量 Au(111)面类过氧化氢酶活性的物理指标.

2.4 Au(111)面的类 SOD 酶活性分子机制

至于类 SOD 活性, 通常认为超氧阴离子($\text{O}_2^{\cdot-}$)先从溶液环境的 H_2O 分子中得到质子生成 $\text{HO}_2^{\cdot}$ 和 OH^- ,



$\text{HO}_2^{\cdot}$ 再吸附于金属表面发生重排反应形成 H_2O 和 O_2 ,



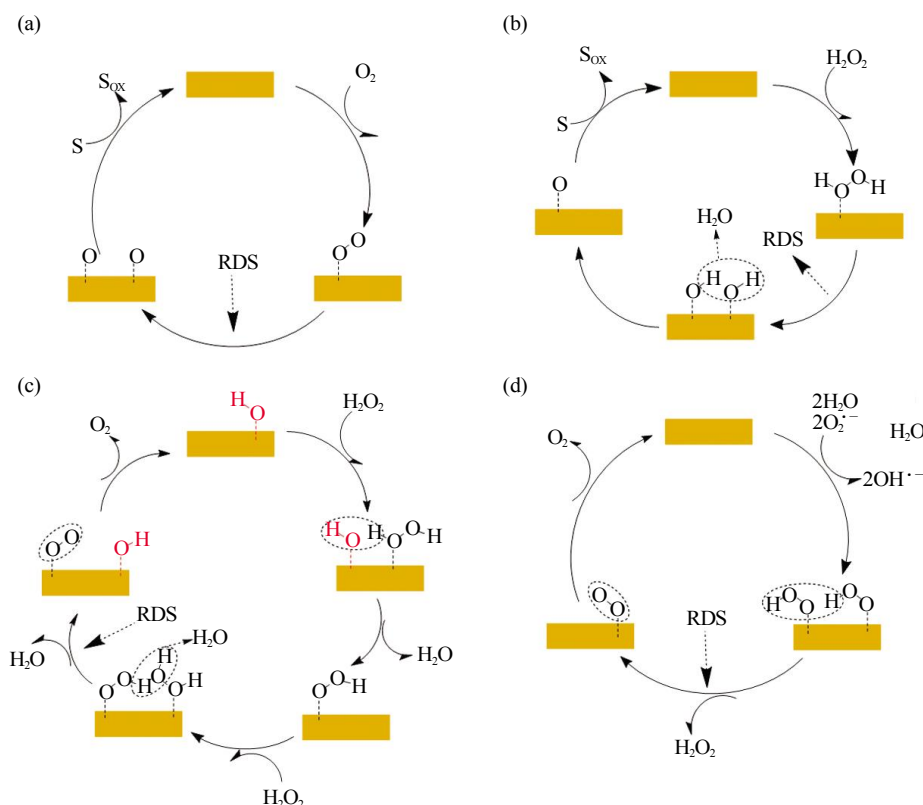


Fig. 5 The reported mechanisms for the oxidase-(a), peroxidase-(b), catalase-(c) and SOD-(d) like activities of precious metals, in which RDS means the rate-determining step

图5 已报道的贵金属的类氧化酶(a), 过氧化物酶(b), 过氧化物酶(c)和超氧化物歧化酶(d)催化反应机制, 其中 RDS 反应决速步

因此, 反应式(10)和(11)解释了金属表面类 SOD 酶活性的分子机制. 图 5d 归纳了 Au(111)面类 SOD 酶的分子机制, 其中虚线箭头所指的一步为整个催化反应的决速步, 其能垒可作为评价 Au(111)面类 SOD 酶活性大小的物理指标^[59].

2.5 贵金属纳米材料模拟酶活性的理论预测

上述 4 种模拟酶活性分子机制虽然是从研究 H_2O_2 、 O_2 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 在 Au(111)面的吸附、分解反应获得, 同时也适用于 Au(110)和(211)面, 也适用于 Ag、Pt 和 Pd 的(111)面, 以及不同比例的贵金属合金的(111)面, 如 Au_3Ag 、 Au_2Ag_2 、 AuAg_3 、 Au_3Pd 、 Au_2Pd_2 、 AuPd_3 、 Au_3Pt 、 Au_2Pt_2 、 AuPt_3 等(部分表面结构参见图 3). 对于不同金属相同表面的同一种模拟酶活性, 不仅催化分子机制相同, 决速步也相同. 因此可以用决速步能垒 E_{act} 预测不同金属表面模拟酶活性的相对大小. 图 6 显示 Au、Ag、Pt 和 Pd 4 种金属(111)面模拟氧化酶、过氧化氢酶和过

氧化物酶的决速步能垒. 以(111)面氧化酶活性为例, 决速步能垒顺序为 $\text{Au} > \text{Ag} > \text{Pt} > \text{Pd}$, 因此, 其氧化酶活性顺序应相反, 为 $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ag} > \text{Au}$. 由于 Au(111)和 Ag(111)面的决速步能垒分别高达 2.1 eV 和 1.4 eV, 这两个表面的氧化酶活性很弱, 而 Pd(111)和 Pt(111)面由于决速步能垒小于 0.8 eV, 将表现出氧化酶活性. 这与实验观察一致, 如图 7b 所示, 在 Au@Au 和 Au@Ag 纳米棒存在的情况下, 含 O_2 的抗坏血酸钠(NaA)溶液中 NaA 吸收峰并未随时间发生显著降低, 表明无光照的条件下 Au 和 Ag 纳米棒不具有活化 O_2 氧化 NaA 的功能. 而在 Au@Pt 和 Au@Pd 存在的情况下, NaA 吸收峰随时间显著降低, 表明 NaA 被氧化消耗, Au@Pt 和 Au@Pd 具有氧化酶活性. 根据实验, Au@Pt 的氧化酶活性强于 Au@Pd, 这和预测结果相反. 这可能是由于 Au@Pt 具有特殊的岛状表面形貌, 而 Au@Pd 表面平整, 前者具有更大

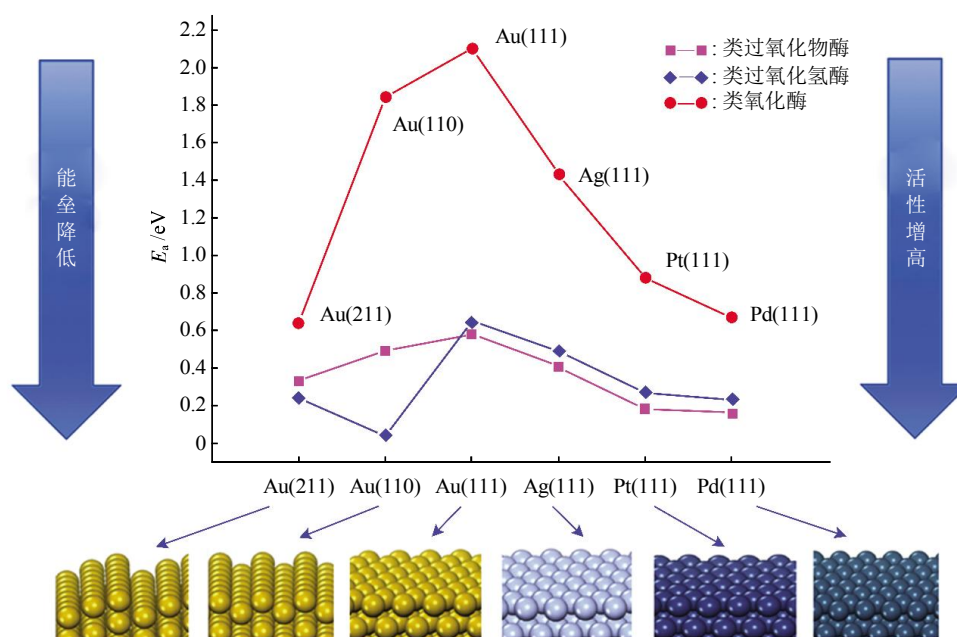


Fig. 6 Energy barriers of rate-determining steps for the peroxidase-, catalase- and oxidase-like activities of different metal facets

图 6 不同金属表面类过氧化物酶、过氧化氢酶和氧化酶活性的决速步能垒

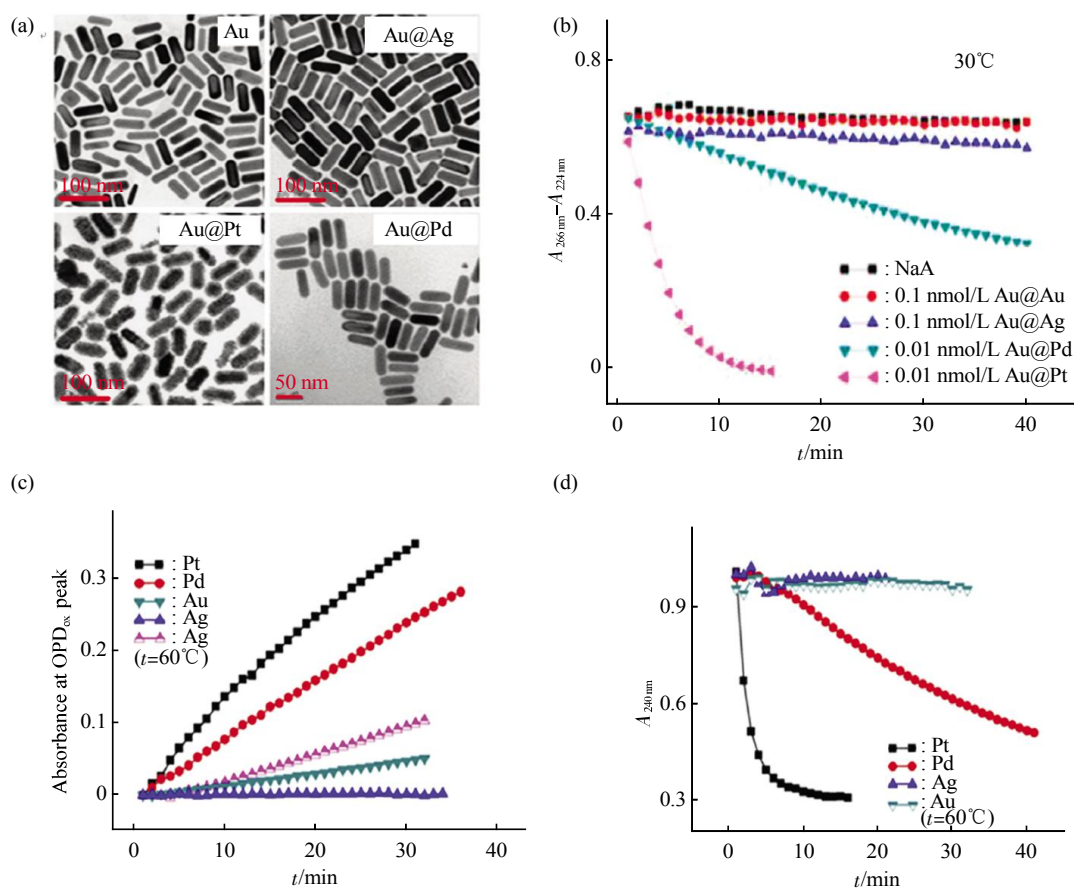


Fig. 7 The enzyme-like activities of precious metals [59-60]

图 7 贵金属的类酶活性 [59-60]

(a) 贵金属纳米棒的透射电镜图. (b) 30°C 条件下体现贵金属纳米棒类氧化酶活性大小的 NaA 的吸收率变化曲线. (c) pH 4.5 条件下的类过氧化物酶活性. (d) pH 7.4 条件下的贵金属类过氧化氢酶活性 [59-60].

比表面积导致的(图 7a). 根据图 6 中计算的能垒, (111)面的过氧化物酶和过氧化氢酶活性顺序也是 $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ag} > \text{Au}$, 这与图 7 的实验测量结果也基本吻合. 并可预见, $\text{Au}(211)$ 面的氧化酶活性已与 $\text{Pd}(111)$ 面的相当. 比较 $\text{Au}(111)$ 和 $\text{Au}(211)$ 面, 前者平整而后者呈阶梯状, 台阶处的 Au 原子配位数较低, 活性较高, 是后者具有高氧化酶活性的原因. 实验已证明, 当 Au 纳米颗粒的尺寸减小到 3~5 nm 时具有催化活性, 小尺寸 Au 纳米颗粒中低配位数 Au 原子数目多, 与低配位数 Au 原子较多的 $\text{Au}(211)$ 面具有较大氧化酶活性一个道理, 也支持了图 6 预测结果.

图 6 还显示了 Au 的不同晶面的模拟酶活性决速步能垒, 仍以 Au 的不同晶面的氧化酶活性为例, 其决速步能垒 $(111) > (110) > (211)$, 因此氧化酶活性顺序为 $(211) > (110) > (111)$. Au 、 Ag 、 Pt 和 Pd 的(111)面的过氧化物酶和过氧化氢酶催化反应的决速步能垒和决速步反应能之间存在 BEP 关系. 因此, 当知道决速步后, 也可以用决速步反应能预测不同金属表面的模拟酶活性的大小. 例如, 葛翠翠等^[62]制备了八面体和立方体 Pd 纳米晶体, 两者

暴露的表面分别主要是(111)和(100)面. 第一性原理计算表明, $\text{Pd}(111)$ 和 $\text{Pd}(100)$ 面过氧化氢酶决速步反应能分别为 -2.81 eV 和 -2.64 eV, 前者反应能较后者更低, 根据 BEP 关系, 前者决速步能垒也较后者低, 因此预测前者具有更强过氧化氢酶活性, 这与实验测量结果一致. 计算表明 $\text{Pd}(111)$ 和 $\text{Pd}(100)$ 面 SOD 酶决速步反应能分别为 -0.60 eV 和 -0.13 eV, 因此预测前者具有较强 SOD 酶活性, 这与实验测量结果也吻合.

值得一提的是, H_2O_2 和 O_2 在贵金属纳米材料表面的吸附能与其几种模拟酶催化决速步能垒也存在类似于 BEP 关系的线性关系. 例如 H_2O_2 分子在 Au 、 Ag 、 Pt 和 Pd 等金属(111)面的吸附能(E_{ads})与金属表面过氧化物酶催化反应的决速步能垒(E_{act})近似成正比(图 8b). H_2O_2 和 OH 在 4 种金属(111)表面协同吸附的共吸附能也与 4 种金属表面过氧化氢酶催化反应决速步近似成正比(图 8a). 类似地, O_2 在 4 种金属(111)表面分解反应的能垒也和 O_2 在金属表面的吸附能有近似正比关系(图 8c). 这意味着这些吸附能也可能成为预测金属表面模拟酶活性大小的指标.

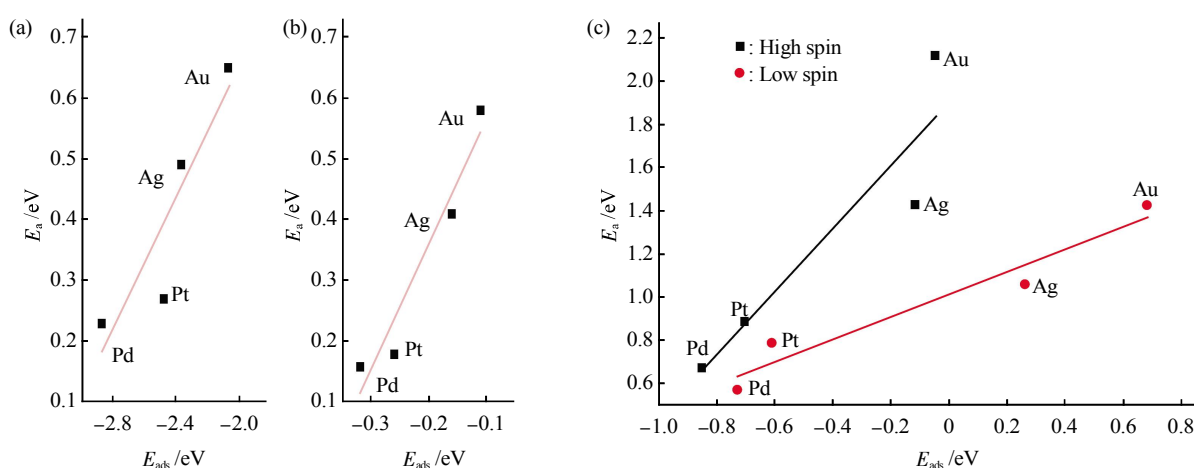


Fig. 8 Relationships between adsorption energies (E_{ads}) and the activation energies(E_{act}) for H_2O_2 decomposition on metal surfaces in alkaline (a) and acidic (b) conditions to mimic catalase and peroxidase, respectively, and for O_2 decomposition on metal surfaces to mimic oxidase (c)^[59-60]

图 8 (a)碱性和(b)酸性条件下 H_2O_2 在金属表面分解模拟过氧化氢酶和过氧化物酶, 以及(c) O_2 在金属表面分解模拟氧化酶时吸附能和活化能间的关系^[59-60]

3 碳纳米材料类酶活性分子机制

3.1 碳纳米材料的类过氧化物酶活性及分子机制

碳纳米材料模拟酶也引起人们的研究兴趣. 石

墨烯氧化物^[33-36], 碳纳米管氧化物^[37-40], 富勒烯的羧基化衍生物 $\text{C}_{60}(\text{COOH})_2$ ^[41], 二乙烯苯和甲基丙烯酸水热聚合而成的介孔氧化聚合物^[42]等都被发现具有本质的过氧化物酶活性. 在 H_2O_2 存在的条件下,

这些碳纳米材料能够将呈无色的有机底物 3,3',5',5'-四甲基联苯二胺(TMB)催化氧化成呈蓝色的联胺或者二亚胺. 其过氧化物酶活性也依赖于溶液的 pH 值和 H_2O_2 的浓度, 在 pH 值为 3.0~6.5 时表现较强的催化活性, 而过量的 H_2O_2 会禁阻反应过程中溶液的颜色变化^[33-42].

在这些已报道的具有类过氧化物酶活性的碳纳米材料中, 石墨烯量子点(GQDs)可以看成是石墨烯的小片段, 是一种带有石墨烯和碳纳米点特征的零维材料, 由于 GQDs 在体内和体外都没有明显毒性, 可以将它们应用在生物医学领域^[80-81], 其过氧化物酶活性高于石墨烯氧化物^[36, 82]. 研究表明, GQDs 的过氧化物酶活性源于其催化 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ ^[36]. 由于 $\cdot\text{OH}$ 具有更高的抗菌活性潜能, 将 H_2O_2 转化为 $\cdot\text{OH}$ 能够提高 H_2O_2 的抗菌性能, 并能够避免直接使用高浓度 H_2O_2 产生的毒性. 因此, 在低浓度 H_2O_2 的帮助下, 利用 GQD 制备的急救带在体内具有极佳的抗菌活性, 并有望用于伤口消

毒上. Zhao 等^[58]用第一性原理方法计算研究了碳纳米材料中羧基催化 H_2O_2 分解产生羟基自由基, 进一步氧化 TMB 使溶液发生颜色变化的可能分子机制^[58]. 该催化循环过程主要分为两部分: H_2O_2 在羧基的作用下分解产生羟基自由基; TMB 被第一步产生的羟基自由基氧化(图 9). 在第一步反应循环中, H_2O_2 首先将碳纳米氧化物的羧基氧化成过氧羧基团. 该反应有两条可能反应路径, 路径 2, 即 H_2O_2 攻击羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 双键动力学上更有利. 在该反应路径中, 形成的中间体 int_0 脱水生成含过氧羧基产物 int1. 中间体 int1 通过 $\text{O}-\text{O}$ 单键的均裂形成脱氢的羧基自由基和羟基自由基是一个无能垒的吸热过程. 产生的 $\cdot\text{OH}$ 将有机底物 TMB 氧化成联氨和二亚胺, 导致颜色变化, 实验中正是依据此变色现象来判断碳纳米氧化物的过氧化物酶活性. Zhao 等通过计算进一步发现, 只有当过氧羧基连接在面积较大的碳离域体系中, 其 $\text{O}-\text{O}$ 单键在热力学上才易于均裂产生羟基自由基.

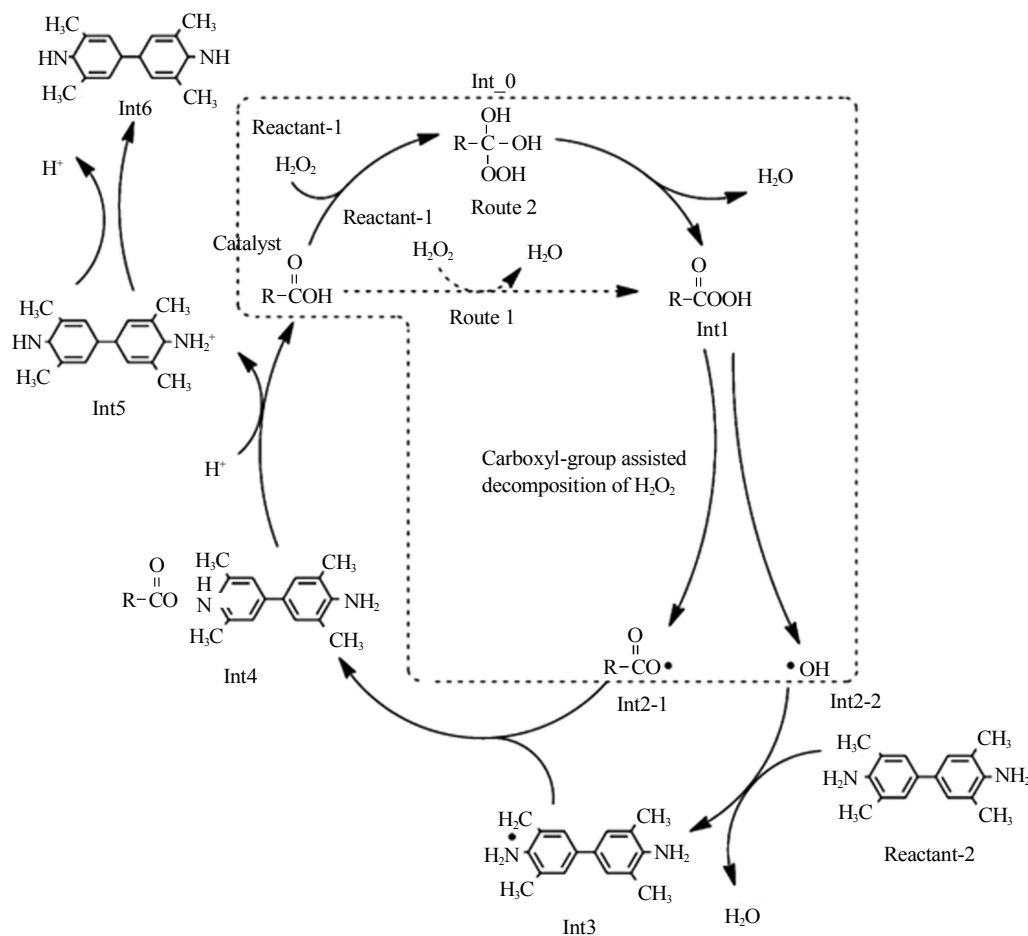


Fig. 9 The mechanism of peroxidase-like activity of carboxyl groups in nanocarbons^[58]

图 9 碳纳米材料中羧基模拟过氧化物酶的分子机制^[58]

Sun 等^[65]通过巧妙的实验设计, 选择性地将石墨烯氧化物中特定的含氧官能团失活, 系统研究不同含氧官能团在类酶催化过程中发挥的作用. 他们发现, 石墨烯氧化物中的羧基是和底物 ABTS 的结合位点, 羰基是催化位点, 而羟基具有抗氧化作用.

3.2 碳纳米材料的 SOD 酶活性及分子机制

具有 SOD 酶活性的纳米材料可以催化 $O_2^{\cdot-}$ 发生歧化反应生成 H_2O_2 和 O_2 (反应式 3). Dugan 及合作者发现富勒烯 C_{60} 的三丙二酸衍生物(即 C_3)具有这种催化功能, 且催化性质跟 C_{60} 上加成基团的位置有关^[64]. 丙二酸基团周围的区域是缺电子的区域, 因此可以吸引 $O_2^{\cdot-}$ 靠近^[64]. 他们进一步研究工作表明, C_{60} 其他衍生物对 $O_2^{\cdot-}$ 的反应性跟衍生物偶极矩相关, 这意味着富勒烯表面羧基的数量和分布同时影响其 SOD 酶催化活性^[83]. Liu 等^[84]通过实验研究发现, C_{60} 官能团区域的氢键越多, 电荷越正, 还原电势越高, 其 SOD 酶活性就越强. 这些发现说明, $O_2^{\cdot-}$ 和富勒烯之间的静电相互作用, $O_2^{\cdot-}$ 向 C_{60} 笼的电子转移是类 SOD 酶催化过程中的关键因素^[80].

Ali 等^[64]提出了 C_{60} 衍生物清除 $O_2^{\cdot-}$ 的可能机制: a. 首先, $O_2^{\cdot-}$ 加到 C_{60} 衍生物的缺电子区域, 通过羧基或者 H_2O 溶剂中的质子稳定住 $O_2^{\cdot-}$; b. $O_2^{\cdot-}$ 从羧基或者水中夺取质子形成 HOO 基团并吸附在碳笼表面; c. 另一个 $O_2^{\cdot-}$ 重复第 a 和 b 步骤形成另一个 HOO 基团; d. 2 个 HOO 基团异构化生成 O_2 和 H_2O_2 . 由于他们的实验中并没有检测到顺磁性的中间体, 所以在该机制中 $O_2^{\cdot-}$ 和 C_3 之间的电子转移没有被考虑在内, 然而 $C_3^{\cdot-}$ 作为寿命非常短的中间体, 其存在的可能性不能被完全排除. Osuna 等^[63]的理论研究则表明存在中间体为 $C_3^{\cdot-}$, 他们提出了不一样的机制: a. $O_2^{\cdot-}$ 首先将其未成对电子转移给 C_3 , 生成 $C_3^{\cdot-}$ 和 O_2 分子; b. 第二个 $O_2^{\cdot-}$ 通过电子转移和上一步生成的还原产物 $C_3^{\cdot-}$ 发生反应, 并接下来从羧基或者 H_2O 中连续夺取 H, 形成 H_2O_2 . 通过电子转移形成 O_2 这一还原过程是整个反应的决速步. 富勒醇也具有清除 $O_2^{\cdot-}$ 的功能, Djordjevic 等^[85]和 Wang 等^[49]认为, 富勒醇具有和 C_3 类似的清除 $O_2^{\cdot-}$ 的机理.

4 结论与展望

本文主要总结了贵金属纳米材料类氧化酶、过氧化物酶、过氧化氢酶和 SOD 酶分子机制的理论

研究结果, 和碳纳米材料类过氧化物酶和 SOD 酶分子机制的理论研究结果. 然而, 跟实验中已经报道的纳米酶种类和数量相比, 纳米酶分子机制研究无论在广度和深度上仍不足, 许多纳米酶, 例如金属氧化物 Co_3O_4 ^[86] 纳米酶, 实验研究者认为其类过氧化物酶活性分子机制不同于自由基机制, 即 Co_3O_4 不是通过与 H_2O_2 发生芬顿反应 (Fenton reaction) 产生 $\cdot OH$, 再通过 $\cdot OH$ 氧化有机底物. 然而, 相关催化机理的理论研究仍无报道. 类似的, Fe_3O_4 , CeO_2 等众多金属氧化物纳米酶的分子机理理论研究也有待开展. 跟碳和金属纳米材料相比, 金属氧化物的原子组成和结构更加复杂, 影响其催化活性的不可忽略因素更多, 增加了其催化机理理论研究的难度, 然而这些研究对系统理解纳米酶的催化机制和理性设计将非常重要. 另一方面, 纳米酶作为一类特殊的仿生催化材料, 纳米材料、催化的底物、催化反应发生的环境和其他催化剂相比均有鲜明的特征, 这将给纳米酶的研究和应用带来新的理论问题. 因此, 研究未知的纳米酶分子机制, 在此基础上归纳纳米酶催化动力学模型, 并在纳米酶研究和应用中发挥作用, 是今后纳米酶理论研究值得关注的课题.

参 考 文 献

- [1] Depillis G D, Wariishi H, Gold M H, *et al.* Inactivation of lignin peroxidase by phenylhydrazine and sodium azide. *Arch Biochem Biophys*, 1990, **280**(1): 217–223
- [2] Holzbaur I E, English A M, Ismail A A. FTIR study of the thermal denaturation of horseradish and cytochrome c peroxidases in D_2O . *Biochemistry*, 1996, **35**(17): 5488–5494
- [3] Chattopadhyay K, Mazumdar S. Structural and conformational stability of horseradish peroxidase: effect of temperature and pH. *Biochemistry*, 2000, **39**(1): 263–270
- [4] Gao L, Zhuang J, Nie L, *et al.* Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles. *Nature Nanotechnology*, 2007, **2**(9): 577–583
- [5] Sun Y, Wang J, Li W, *et al.* DNA-stabilized bimetallic nanozyme and its application on colorimetric assay of biothiols. *Biosens Bioelectron*, 2015, **74**: 1038–1046
- [6] Li W, Chen B, Zhang H, *et al.* BSA-stabilized Pt nanozyme for peroxidase mimetics and its application on colorimetric detection of mercury(II) ions. *Biosens Bioelectron*, 2015, **66**: 251–258
- [7] Sharma T K, Ramanathan R, Weerathunge P, *et al.* Aptamer-mediated 'turn-off/turn-on' nanozyme activity of gold nanoparticles for kanamycin detection. *Chem Commun (Camb)*, 2014, **50**(100): 15856–15859
- [8] Liu Y P, Wang C W, Cai N, *et al.* Negatively charged gold nanoparticles as an intrinsic peroxidase mimic and their

- applications in the oxidation of dopamine. *J Mater Sci*, 2014, **49**(20): 7143–7150
- [9] Liu Y, Wu H, Li M, *et al.* pH dependent catalytic activities of platinum nanoparticles with respect to the decomposition of hydrogen peroxide and scavenging of superoxide and singlet oxygen. *Nanoscale*, 2014, **6**(20): 11904–11910
- [10] Zhou Y T, He W W, Wamer W G, *et al.* Enzyme-mimetic effects of gold@platinum nanorods on the antioxidant activity of ascorbic acid. *Nanoscale*, 2013, **5**(4): 1583–1591
- [11] Hu X N, Saran A, Hou S, *et al.* Au@PtAg core/shell nanorods: tailoring enzyme-like activities *via* alloying. *Rsc Adv*, 2013, **3**(17): 6095–6105
- [12] He W W, Zhou Y T, Warner W G, *et al.* Intrinsic catalytic activity of Au nanoparticles with respect to hydrogen peroxide decomposition and superoxide scavenging. *Biomaterials*, 2013, **34**(3): 765–773
- [13] Wang C I, Chen W T, Chang H T. Enzyme mimics of Au/Ag nanoparticles for fluorescent detection of acetylcholine. *Anal Chem*, 2012, **84**(22): 9706–9712
- [14] Nangia Y, Kumar B, Kaushal J, *et al.* Palladium@gold bimetallic nanostructures as peroxidase mimic for development of sensitive fluoroimmunoassay. *Anal Chim Acta*, 2012, **751**: 140–145
- [15] Liu J B, Hu X N, Hou S, *et al.* Au@Pt core/shell nanorods with peroxidase- and ascorbate oxidase-like activities for improved detection of glucose. *Sensor Actuat B-Chem*, 2012, **166–167**: 708–714
- [16] Jiang H, Chen Z H, Cao H Y, *et al.* Peroxidase-like activity of chitosan stabilized silver nanoparticles for visual and colorimetric detection of glucose. *Analyst*, 2012, **137**(23): 5560–5564
- [17] Zhang K, Hu X N, Liu J B, *et al.* Formation of PdPt alloy nanodots on gold nanorods: Tuning oxidase-like activities *via* composition. *Langmuir*, 2011, **27**(6): 2796–2803
- [18] Jv Y, Li B X, Cao R. Positively-charged gold nanoparticles as peroxidase mimic and their application in hydrogen peroxide and glucose detection. *Chem Commun*, 2010, **46**(42): 8017–8019
- [19] He W W, Wu X C, Liu J B, *et al.* Design of AgM bimetallic alloy nanostructures (M = Au, Pd, Pt) with tunable morphology and peroxidase-like activity. *Chem Mater*, 2010, **22**(9): 2988–2994
- [20] Wang S Y, Kristian N, Jiang S P, *et al.* Controlled deposition of Pt on Au nanorods and their catalytic activity towards formic acid oxidation. *Electrochem Commun*, 2008, **10**(7): 961–964
- [21] André R, Natálio F, Humanes M, *et al.* V₂O₅ nanowires with an intrinsic peroxidase-like activity. *Adv Funct Mate*, 2011, **21**(3): 501–509
- [22] Korsvik C, Patil S, Seal S, *et al.* Superoxide dismutase mimetic properties exhibited by vacancy engineered ceria nanoparticles. *Chem Commun*, 2007(10): 1056–1058
- [23] Heckert E G, Karakoti A S, Seal S, *et al.* The role of cerium redox state in the SOD mimetic activity of nanoceria. *Biomaterials*, 2008, **29**(18): 2705–2709
- [24] Asati A, Santra S, Kaittanis C, *et al.* Oxidase-like activity of polymer-coated cerium oxide nanoparticles. *Angew Chem Int Ed*, 2009, **48**(13): 2308–2312
- [25] Pirmohamed T, Dowding J M, Singh S, *et al.* Nanoceria exhibit redox state-dependent catalase mimetic activity. *Chem Commun*, 2010, **46**(16): 2736–2738
- [26] Asati A, Kaittanis C, Santra S, *et al.* pH-tunable oxidase-like activity of cerium oxide nanoparticles achieving sensitive fluorogenic detection of cancer biomarkers at neutral pH. *Anal Chem*, 2011, **83**(7): 2547–2553
- [27] Nicolini V, Gambuzzi E, Malavasi G, *et al.* Evidence of catalase mimetic activity in Ce³⁺/Ce⁴⁺ doped bioactive glasses. *J Phys Chem B*, 2015, **119**(10): 4009–4019
- [28] Mu J, Wang Y, Zhao M, *et al.* Intrinsic peroxidase-like activity and catalase-like activity of Co₃O₄ nanoparticles. *Chemical Communications*, 2012, **48**(19): 2540–2542
- [29] Mu J, Zhang L, Zhao G, *et al.* The crystal plane effect on the peroxidase-like catalytic properties of Co₃O₄ nanomaterials. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, **16**(29): 15709–15716
- [30] Mu J, Zhang L, Zhao M, *et al.* Catalase mimic property of Co₃O₄ nanomaterials with different morphology and its application as a calcium sensor. *ACS Appl Mater Inter*, 2014, **6**(10): 7090–7098
- [31] Zhang X, Huang Y. Evaluation of the antioxidant activity of phenols and tannic acid determination with Mn₂O₄ nano-octahedrons as an oxidase mimic. *Anal Methods*, 2015, **7**(20): 8640–8646
- [32] Deng H, Shen W, Peng Y, *et al.* Nanoparticulate peroxidase/catalase mimetic and its application. *Chemistry*, 2012, **18**(29): 8906–8911
- [33] Wang Z, Lv X, Weng J. High peroxidase catalytic activity of exfoliated few-layer graphene. *Carbon*, 2013, **62**(Supplement C): 51–60
- [34] Song Y, Qu K, Zhao C, *et al.* Graphene oxide: intrinsic peroxidase catalytic activity and its application to glucose detection. *Adv Mater*, 2010, **22**(19): 2206–2210
- [35] Sun W, Ju X, Zhang Y, *et al.* Application of carboxyl functionalized graphene oxide as mimetic peroxidase for sensitive voltammetric detection of H₂O₂ with 3, 3',5, 5'-tetramethylbenzidine. *Electrochem Commun*, 2013, **26**(10): 113–116
- [36] Sun H, Gao N, Dong K, *et al.* Graphene quantum dots-Band-aids used for wound disinfection. *ACS Nano*, 2014, **8**(6): 6202–6210
- [37] Song Y, Wang X, Zhao C, *et al.* Label-free colorimetric detection of single nucleotide polymorphism by using single-walled carbon nanotube intrinsic peroxidase-like activity. *Chem-Eur J*, 2010, **16**(12): 3617–3621
- [38] Beltrame P, Comotti M, Pina C D, *et al.* Aerobic oxidation of glucose I. Enzymatic Catalysis. *J Catal*, 2004, **228**(2): 282–287
- [39] Shi W, Wang Q, Long Y, *et al.* Carbon nanodots as peroxidase mimetics and their applications to glucose detection. *Chem Commun*, 2011, **47**(23): 6695–6697
- [40] Sun H, Wu L, Wei W, *et al.* Recent advances in graphene quantum dots for sensing. *Mater Today*, 2013, **16**(11): 433–442
- [41] Li R, Zhen M, Guan M, *et al.* A novel glucose colorimetric sensor based on intrinsic peroxidase-like activity of C₆₀-carboxyfullerenes.

- Biosens Bioelectron, 2013, **47**: 502–507
- [42] Liu S, Wang L, Zhai J, *et al.* Carboxyl functionalized mesoporous polymer: A novel peroxidase-like catalyst for H₂O₂ detection. Anal Methods, 2011, **3**(7): 1475–1477
- [43] Wei H, Wang E K. Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): next-generation artificial enzymes. Chem Soc Rev, 2013, **42**(14): 6060–6093
- [44] Lu Y, Ye W, Yang Q, *et al.* Three-dimensional hierarchical porous PtCu dendrites: A highly efficient peroxidase nanozyme for colorimetric detection of H₂O₂. Sensor Actuat B-Chem, 2016, **230**: 721–730
- [45] Wang Q, Zhang L, Shang C, *et al.* Triple-enzyme mimetic activity of nickel-palladium hollow nanoparticles and their application in colorimetric biosensing of glucose. Chem Commun, 2016, **52**(31): 5410–5413
- [46] Gao L Z, Yan X Y. Discovery and current application of nanozyme. Acta Agronomica Sinica, 2013, **40**(10): 892–902
- [47] Yang B, Li J, Deng H, *et al.* Progress of mimetic enzymes and their applications in chemical sensors. Crit Rev Anal Chem, 2016, **46**(6): 469–481
- [48] Nasir M, Nawaz M H, Latif U, *et al.* An overview on enzyme-mimicking nanomaterials for use in electrochemical and optical assays. Microchimica Acta, 2016, **184**(2): 323–342
- [49] Wang Z, Wang S, Lu Z, *et al.* Syntheses, structures and antioxidant activities of fullereneols: knowledge learned at the atomistic level. J Clust Sci, 2015, **26**(2): 375–388
- [50] Garg B, Bisht T, Ling Y C. Graphene-based nanomaterials as efficient peroxidase mimetic catalysts for biosensing applications: an overview. Molecules, 2015, **20**(8): 14155–14190
- [51] Xu C, Qu X. Recent progress of rare earth cerium oxide nanoparticles applied in biology. Sci Sinica Chim, 2014, **44**(4): 506–520
- [52] Garg B, Bisht T, Ling Y C. Graphene-based nanomaterials as efficient peroxidase mimetic catalysts for biosensing applications: an overview. Molecules, 2015, **20**(8): 14155–14190
- [53] He W, Wamer W, Xia Q, *et al.* Enzyme-like activity of nanomaterials. J Environ Sci Heal, C, 2014, **32**(2): 186–211
- [54] Lin Y, Ren J, Qu X. Catalytically active nanomaterials: a promising candidate for artificial enzymes. Accounts of Chemical Research, 2014, **47**(4): 1097–1105
- [55] Wang G, Zhang J, He X, *et al.* Ceria nanoparticles as enzyme mimetics. Chinese J Chem, 2017, **35**(6): 791–800
- [56] Nasir M, Nawaz M H, Latif U, *et al.* An overview on enzyme-mimicking nanomaterials for use in electrochemical and optical assays. Microchimica Acta, 2017, **184**(2): 323–342
- [57] Wang X, Guo W, Hu Y, *et al.* Nanozyme: Next Wave of Artificial Enzyme. 2016
- [58] Zhao R, Zhao X, Gao X. Molecular-level insights into intrinsic peroxidase-like activity of nanocarbon oxides. Chemistry, 2015, **21**(3): 960–964
- [59] Shen X, Liu W, Gao X, *et al.* Mechanisms of oxidase and superoxide dismutation-like activities of gold, silver, platinum, and palladium, and their alloys: a general way to the activation of molecular oxygen. J Am Chem Soc, 2015, **137**(50): 15882–15891
- [60] Li J, Liu W, Wu X, *et al.* Mechanism of pH-switchable peroxidase and catalase-like activities of gold, silver, platinum and palladium. Biomaterials, 2015, **48**: 37–44
- [61] Fang G, Li W, Shen X, *et al.* Differential Pd-nanocrystal facets demonstrate distinct antibacterial activity against Gram-positive and Gram-negative bacteria. Nat Commun, 2018, **9**(1): 129
- [62] Ge C, Fang G, Shen X, *et al.* Facet energy versus enzyme-like activities: the unexpected protection of palladium nanocrystals against oxidative damage. ACS Nano, 2016, **10**(11): 10436–10445
- [63] Osuna S, Swart M, Sola M. On the mechanism of action of fullerene derivatives in superoxide dismutation. Chemistry, 2010, **16**(10): 3207–3214
- [64] Ali S S, Hardt J I, Quick K L, *et al.* A biologically effective fullerene (C₆₀) derivative with superoxide dismutase mimetic properties. Free Radic Biol Med, 2004, **37**(8): 1191–1202
- [65] Sun H, Zhao A, Gao N, *et al.* Deciphering a nanocarbon-based artificial peroxidase: chemical identification of the catalytically active and substrate-binding sites on graphene quantum dots. Angew Chem Int Ed, 2015, **54**(24): 7176–7180
- [66] Brønsted J N, Pedersen K. Die katalytische Zersetzung des Nitramids und ihre physikalisch-chemische Bedeutung. Z Phys Chem, 1924: 185–235
- [67] Evans M G, Polanyi M. Inertia and driving force of chemical reactions. Trans Faraday Soc, 1938, **34**(0): 11–24
- [68] Wang S, Temel B, Shen J, *et al.* Universal brønsted-evans-polanyi relations for C—C, C—O, C—N, N—O, N—N, and O—O dissociation reactions. Catal Lett, 2010, **141**(3): 370–373
- [69] Friebe D, Viswanathan V, Miller D J, *et al.* Balance of nanostructure and bimetallic interactions in Pt model fuel cell catalysts: *in situ* XAS and DFT study. J Am Chem Soc, 2012, **134**(23): 9664–9671
- [70] Inoue Y. Photocatalytic water splitting by RuO₂-loaded metal oxides and nitrides with d0- and d10 -related electronic configurations. Energy Environ Sci, 2009, **2**(4): 364–386
- [71] Nørskov J K, Rossmeisl J, Logadottir A, *et al.* Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. J Phys Chem B, 2004, **108**(46): 17886–17892
- [72] Schaub R, Thostrop P, Lopez N, *et al.* Oxygen vacancies as active sites for water dissociation on rutile TiO₂ (110). Phys Rev Lett, 2001, **87**(26): 266104
- [73] Fan J, Yin J J, Ning B, *et al.* Direct evidence for catalase and peroxidase activities of ferritin-platinum nanoparticles. Biomaterials, 2011, **32**(6): 1611–1618
- [74] Kajita M, Hikosaka K, Iitsuka M, *et al.* Platinum nanoparticle is a useful scavenger of superoxide anion and hydrogen peroxide. Free Radic Res, 2007, **41**(6): 615–626
- [75] Kim J, Takahashi M, Shimizu T, *et al.* Effects of a potent antioxidant, platinum nanoparticle, on the lifespan of *Caenorhabditis elegans*. Mech Ageing Dev, 2008, **129**(6): 322–331
- [76] He W W, Liu Y, Yuan J S, *et al.* Au@Pt nanostructures as oxidase

- and peroxidase mimetics for use in immunoassays. *Biomaterials*, 2011, **32**(4): 1139–1147
- [77] Toshima N, Yonezawa T. Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. *New J Chem*, 1998, **22**(11): 1179–1201
- [78] Ferrando R, Jellinek J, Johnston R L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chem Rev*, 2008, **108**(3): 845–910
- [79] Lien C W, Chen Y C, Chang H T, *et al.* Logical regulation of the enzyme-like activity of gold nanoparticles by using heavy metal ions. *Nanoscale*, 2013, **5**(17): 8227–8234
- [80] Nurunnabi M, Khatun Z, Huh K M, *et al.* *In vivo* biodistribution and toxicology of carboxylated graphene quantum dots. *ACS Nano*, 2013, **7**(8): 6858–6867
- [81] Chong Y, Ma Y, Shen H, *et al.* The *in vitro* and *in vivo* toxicity of graphene quantum dots. *Biomaterials*, 2014, **35**(19): 5041–5048
- [82] Zhang Y, Wu C, Zhou X, *et al.* Graphene quantum dots/gold electrode and its application in living cell H_2O_2 detection. *Nanoscale*, 2013, **5**(5): 1816–1819
- [83] Ali S S, Hardt J I, Dugan L L. SOD activity of carboxyfullerenes predicts their neuroprotective efficacy: a structure-activity study. *Nanomed-Nanotechnol*, 2008, **4**(4): 283–294
- [84] Liu G F, Filipovic M, Ivanovic-Burmazovic I, *et al.* High catalytic activity of dendritic C_{60} monoadducts in metal-free superoxide dismutation. *Angew Chem Int Ed*, 2008, **47**(21): 3991–3994
- [85] Djordjevic A, Bogdanovic G. Fullerenol: A new nanopharmaceutic? *Arch Oncology*, 2008, **16**(3–4): 42–45
- [86] Dong J, Song L, Yin J J, *et al.* Co_3O_4 nanoparticles with multi-enzyme activities and their application in immunohistochemical assay. *ACS Appl Mater Inter*, 2014, **6**(3): 1959–1970

Theoretical Studies on The Mechanisms of The Enzyme-like Activities of Precious-metal and Carbon Nanomaterials*

SHEN Xiao-Mei, GAO Xue-Jiao, GAO Xing-Fa**

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

Abstract The discovery of the peroxidase-like activity of Fe_3O_4 in 2007 has stimulated the emergence of the new, interdisciplinary research field-nanozymes. Many nanozymes based on metal, metal-oxide, and carbon nanomaterials have been developed, which have applications in the areas of environment, food safety, chemical industry, and biomedicine. Accordingly, progress has also been achieved in the theoretical elucidation of the molecular mechanisms of nanozymes. Here, we will review the basic principles of chemical catalysis. Especially, we will summarize the theoretical results that have been made on the molecular mechanisms of nanozymes consisting of precious metals and carbon materials.

Key words nanozymes, catalysts, molecular mechanisms, theoretical calculation

DOI: 10.16476/j.pibb.2017.0461

* This work was supported by a grant from The National Natural Science Foundation of China (21373226).

**Corresponding author.

Tel: 86-18611649149, E-mail: xingfagao@gmail.com

Received: December 15, 2017 Accepted: January 20, 2018