



Oponentský posudek na habilitační práci (Habilitation Thesis)

Autor: RNDr. Karolina Schwarzová, Ph.D.

Název HP: *Boron Doped Diamond Thin Films: Preparation, Characterization and Applications in Electroanalysis of Organic Compounds*

Oponent: Prof. RNDr. Libuše Trnková, CSc.

Habilitační práce (HP) Dr. Karolíny Schwarzové reprezentuje rozsáhlý výzkum dotýkající se elektroanalýzy rozličných analytů s využitím borem dopovaného diamantu. Je sepsána v anglickém jazyce a jejím základem se staly publikace od roku 2006 do roku 2018, které tvoří její velkou část: str. 130 až 294 jako přílohy (Supplements S1-S31). Na nich se podíleli i studenti paní doktorky (6 doktorandů, 7 magistrů a možná i 11 bakalářů). Na 130 stranách habilitačního spisu autorka prezentuje úvod s obecným pojednáním o BDDE, od jejich přípravy a charakterizace až po jejich aplikace. O úspěšnosti v publikační činnosti Dr. Karolíny Schwarzové informuje WOS, kde lze najít pod K. Peckovou prací 8 s 128 citacemi a h indexem 4, pod K. Schwarzovou 27 prací 131 citacemi s h indexem 9. Nejvíce je citovaná práce: Peckova K., Barek J.: *Boron Doped Diamond Microelectrodes and Microelectrode Arrays in Organic Electrochemistry* (Current Organic Chemistry, 2011), ale jistě brzy, obrazně řečeno, převezme žezlo nově vyšlé review: Baluchova S., Danhel A., Dejmekova H., Ostatna V., Fojta M., Scharzova-Peckova K.: *Recent Progress in the Applications of Boron Doped Diamond Electrodes in Electroanalysis of Organic Compounds and Biomolecules* (Anal. Chim. Acta, 2019). Aktuálnost výzkumu s borem dopovaným diamantem (BDD) dokladuje graf v HP (str.15), který reprezentuje nárůst publikací vztahující se BDD od roku 1987 až do roku 2018, kdy počet prací dosáhl pětistíkové hranici. Předpokládala bych větší podíl počtu publikací BDD v analytických aplikacích. Otázkou je, kde kromě analytických (elektroanalytických) aplikací je jeho největší aplikační potenciál.

Význam dosažených výsledků a jejich vědecký přínos pro rozvoj vědního oboru

Borem dopované diamantové filmy patří k velmi perspektivním elektrodoovým materiálům, které splňují požadavky zelené analytické chemie. Oplývají spoustou dobrých vlastností, které jsou pro elektrotechniku a elektroanalýzu užitečné. Kromě nízké hodnoty kapacity elektrické dvojvrstvy, širokého potenciálového okna a minimální náchylnosti k pasivaci elektrodového povrchu oplývá borem dopovaný diamantový materiál značnou mechanickou robustností, chemickou stálostí a biokompatibilitou. Dá se využít k poměrně levné, rychlé a citlivé elektroanalýze nepřeberného množství analytů z řady organických a biologicky významných látek, se kterými se člověk denně setkává. Proto považují vědecké poznatky shrnuté v této HP

za velice významné a užitečné. Pro vědeckou komunitu je důležité získat informace o stanovení jednotlivých organických a anorganických analytů s ohledem na strukturu a morfologii povrchu borem dopovaných diamantových elektrod. Pomohou pak k přípravě požadovaného elektrochemického senzoru vybrat vhodný BDD film a podle povrchové modifikace, hydrofobní (H-terminace), i hydrofilní (O-terminace) tento film aplikovat v různých prostředích, implementovat do různých elektrochemických zařízení (mikroelektrodové pole – microelectrode array, průtoková injekční analýza – FIA, vysokorozlišovací kapalinová chromatografie a kapilární zónová elektroforéza s elektrochemickou detekcí – HPLC-ED, CZE-ED, baterie či palivové články), a to jak v redukčních, tak v oxidačních systémech. Výhodou je, že definovaná terminace BDD filmu, nejčastěji připravovaná *in situ*, poskytuje sofistikované řešení vhodné kombinace mezi elektrochemickými vlastnostmi analytu a povrchovými vlastnostmi BDD filmů. Nezanedbatelným faktorem je povrchová morfologie (velikosti zrn, krystalografická orientace), na kterou se v dnešní době můžeme podívat elektronovým mikroskopem a tak sledovat funkční vztah struktury povrchu elektrody versus elektrodový proces. Interesantní výzva, neboť mikro a nanokrystalické SEM snímky BDD jsou úžasné.

Dosažené výsledky a nové poznatky HP

Prezentaci dosažených výsledků a nových poznatků je věnována nejen úvodní část HP, ale i její dodatek (supplement), zahrnující 24 publikací v impaktovaných časopisech, 3 kapitoly v knihách a 4 sborníkové příspěvky, indexované na WOS. Významný progres v elektroanalýze velkého spektra analytů (od neurotransmiterů, mono a polycyklických aromatických uhlovodíků, pesticidů, fenolických sloučenin, farmaceutik, terapeutik až po potravinářská aditiva) za použití BDD je demonstrován i v nedávno publikovaném již výše zmíněném review. Značný vědecko-výzkumný potenciál autorka HP věnovala analýze environmentálních polutantů, agrochemikálií, alkaloidů, antivirotik; většinou se jednalo o aromatické heterocyklické sloučeniny, které oplývají redukovatelnými nebo oxidovatelnými skupinami, často významnými z pohledu WHO (World Health Organisation).

Vedle stanovení limitu detekce a kvantifikace jsou analýzy na BDDFE podrobeny studiu mechanismu elektrodového procesu a jsou také doprovázeny kritickým zhodnocením elektroanalytického přístupu. Nových poznatků bylo dosaženo především pomocí amperometrických a voltametrických metod v různých modech, často doplněných adsorptivní prekoncentrací analytu (adsorptive stripping AdS, adsorptive transfer stripping AdTS) nebo asociační akumulací analytu pomocí surfaktantu. Velká pozornost byla věnována:

- různým přípravám povrchů BDDFE (H-pretreatment, O-pretreatment, polishing) spolu s jejich morfologickou (scanning electron microscopy – SEM, atomic force microscopy – AFM) a spektrální charakterizací (X-ray photoelectron spectroscopy – XPS, Raman),
- implementaci BDDFE do pokročilých analytických metod (hyphenated methods),
- simultánnímu stanovení více analytů s chemometrickým vyhodnocením a "
- identifikaci produktů elektrochemických redukcí a oxidací pomáhající stanovit kromě kinetiky i mechanismus daného elektrodového procesu.

Výčet studovaných analytů, oxidovatelných i redukovatelných, je obrovský a kromě ekotoxických a karcinogenních kontaminantů životního prostředí (různé polycyklické

aromatické uhlovodíky – PAH, pyreny, bifenyly, nitro- a chlor-fenoly, naftaleny, atd., bych ráda zmínila:

- 1) Norepinefrin (NE), jinak noradrenalin, hormon nadledvinek zařazený do katecholaminových neurotransmiterů. V práci (S2) byl polykrystalický BDD film nanesen na platinový hrot a oxidace molekuly NE spočívala v odevzdání $2e^-$ a $2H^+$ za vzniku její chinonové struktury. Reverzibilní redox (chinon-hydrochinon) byl sledován cyklickou voltametrií a chronoamperometrií v krevním vzorku při uvolňování NE z mezenterických artérií nebo žil. Práce je ukázkou aplikace BDD mikroelektrody k monitorování hladiny NE i s možností napojení na analytickou separační metodu.
- 2) Žlučové kyseliny (bile acids, BA), steroidní sloučeniny, které vznikají oxidací cholesterolu. Přímá oxidace (redox) na pevných elektrodách (kromě BDD také na grafitu nebo na platině) nebyla pozorována. V práci (S22) je prezentován nový způsob aktivace steroidních látek, tedy i BA pomocí kyseliny indukované dehydratace molekuly za vzniku dvojné vazby. U BA tomuto dehydratačnímu kroku podléhá 7 α -hydroxylová skupina a protože je proces poměrně pomalý, tak i voltametrické signály byly sledovány v závislosti na čase. Práce naznačuje možnost monitorování hladiny steroidů, kde saturované steroidní jádro je aktivováno do procesu přenosu elektronů pomocí jednoduché dehydratace.
- 3) Pyrimidinový a purinový derivát, 2'-deoxycytidine a 7-deazaadenosine značený 4-nitrofenyltriazolem (dC^{TRNO2}) a (dA^{TRNO2}), které byly připraveny na Ústavu organické chemie a biochemie v Praze (UOCHB) a které představují modifikovanou řadu elektroaktivních značek nukleos(t)idů. Oba deriváty byly zkoumány na leštěných BDD elektrodách (S23) a bylo zjištěno, že všechny elektrochemické procesy spočívající v hydroxylamin/nitroso redoxu, jsou řízené adsorpcí. Proto byla využita adsorptivní přenosová technika a v pouhých několika mikrolitrech sledována voltametrická odezva. Adsorpční-desorpční studie indikovala velký význam struktury nukleosidových konjugátů tvořených deoxytobozou, nukleobází a třemi extra aromatickými kruhy s napojenými nitroskupinami.

Přínos pro rozvoj vědy a techniky

Více jak 30 let si získává BDD širokou popularitu v laboratořích nejen zelené a environmentální chemie (jako je i UNESCO laboratoř), ale v laboratořích s elektrotechnickým zaměřením. Je třeba poznamenat, že se nejedná jen o výzkum s cílem vytvořit specifické, citlivé a robustní senzorické zařízení, jehož základem je borem dopovaný diamant, ale i o výzkum s cílem posunout hranici poznání elektrodoových procesů jako odezvy her chemických struktur a interakcí mezi sledovaným analytem a povrchem elektrody.

Připomínky a dotazy

Přesto, že všechny uvedené publikace prošly řádným recenzním řízením, autorka HP se může k výše uvedenému textu HP vyjádřit a mnohé pochybnosti uvést na pravou míru:

- 1) Veškerá literatura, dotýkající se BDDE, pje ódy na vynikající vlastnosti BDDE. Jedná se především o nízkou a stabilní hodnotu kapacitní složky proudu

(background current) a dále o široké potenciálové okno, které může dosahovat hodnot skoro 4 V (záleží na složení roztoku a na kvalitě filmu). Oba atributy jsou velmi žádoucí pro zvýšení citlivosti elektrochemických senzorů. Jaké je pro ně plausibilní vysvětlení?

- 2) Modifikace povrchového BDD filmu v anodické oblasti potenciálu probíhá přes HO^\bullet radikál. Čím je zaručená vazba tohoto quasi-free radikálu na BDDF, neboť konkurenčními reakcemi může být spotřebován při tvorbě H_2O_2 , HOO^\bullet a O_2 ?
- 3) Tvrdí se, že mediátory redoxních procesů organických látek, kde dochází kromě transferu elektronu i k transferu protonu, jsou určité C-O funkční skupiny na povrchu BDD filmů. I když je tento fakt v nedávno publikovaném review zmiňován a částečně zdůvodňován, nepovažuji toto zdůvodnění za dostatečné. Mohlo by být podáno ze strany habilitantky sofistikovanější vysvětlení?
- 4) Jak je patrné i z Vašich prací, podstatnou roli na adsorpci hraje složení BDD filmu, který obecně nemusí podporovat adsorpci látek (low fouling). Jaké jsou zkušenosti s adsorptivní rozpouštěcí voltametří (adsorptive stripping) na BDDFE a časovou odezvou adsorpce analytu?
- 5) Podle uvedených vlastností BDD filmů se nabízí myšlenka lukrativních elektronických aplikací. Co vlastně brání BDD filmům v jejich použití v oblasti běžné elektroniky?
- 6) Kterého výsledku nebo výsledků ve své dosavadní vědecké práci si nejvíce ceníte a proč?

V závěru hodnocení habilitačního spisu ráda využiji myšlenku Alberta Einsteina: *Radost vědět a rozumět je nejkrásnější dar přírody*. Pod vlivem této myšlenky je HP sepsána; snahou autorky je výstupy svého vědeckého bádání co nejlépe předat a myšlenky v nich obsažené co nejlépe vysvětlit. HP je cenným materiálem použitelným pro další výzkum v oblasti elektroanalýzy ekologicky, lékařsky a biologicky významných látek s ohledem na kinetiku a mechanismus jejich elektrodových procesů, popř. jejich transformace. Zcela jistě budou všechny tyto analýzy na BDD filmu pomáhat objasnit jejich reálný dopad na ŽP a na zdraví člověka.

Na základě kladného hodnocení HP, sepsané na téměř 300 stránkách, doporučuji habilitační komisi i Vědecké radě PřF UK jmenovat RNDr. Karolinu Schwarzovou Ph.D. docentem v oboru analytické chemie.

Brno, 28. srpna 2019

Libuše Trnková