

UNIVERZITA KARLOVA  
Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Michal Nedvěď

Vliv terminace povrchu borem dopované diamantové elektrody  
na elektrochemické chování fenolu a jeho derivátů

Influence of surface termination of boron-doped diamond electrode  
on the electrochemical behaviour of phenol and its derivatives

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Karolina Schwarzová, Ph.D.

Praha 2020

---

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a uvedl všechny informační zdroje a použitou literaturu. Tato diplomová práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu, je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 13. srpna 2020

.....

Bc. Michal Nedvěd

---

## Poděkování

S hlubokou vděčností bych rád v těchto řádcích vyjádřil poděkování všem, kdo vstoupili v průběhu studia do mého života a jejichž přítomnost mě inspirovala a projasňovala mi svět.

Vřelé a upřímné díky patří především školitelce této diplomové práce, paní **doc. RNDr. Karolině Schwarzové, Ph.D.** nejen za cenné rady, ale především za trpělivost. *Děkuji.*

Neméně velké díky patří výjimečnému člověku v mém životě, **Věře Benešové**, která mi věnovala čas a pozitivní slova, kdykoliv jsem to potřeboval. *Děkuji.*

V tomto malém odstavci bych také rád poděkoval i mému nedávno zesnulému **dědečkovi**, který si vždy vážil mého studia a pomohl mi v mé další cestě životem. *Děkuji.*

Poslední a nejvýznamnější poděkování patří bezpochyby **mé mamince a mému otci**, kteří při mně stáli ve všech stádiích mého života i studia a zažili se mnou strasti a radosti s tím spojené. Bez jejich podpory ve všech myslitelných směrech bych nebyl tam, kde jsem. *Děkuji.*

Tato práce vznikla s finanční podporou Grantové agentury České republiky (projekt 20-03187S) a Grantové agentury Univerzity Karlovy (projekt GAUK 1390217).

---

## Abstrakt

Tato diplomová práce je věnována studiu elektrochemické oxidace *meta* substituovaných fenolických látek na bórem dopované diamantové elektrodě. V první fázi byl metodami klasické „*direct current*“ voltametrie (DCV) a diferenční pulzní voltametrie (DPV) studován vliv pH na jejich elektrochemickou oxidaci. Studie probíhala na třech typech bórem dopovaných diamantových (BDD) povrchů: leštěném, anodicky a katodicky aktivovaném. V druhé fázi byla pozornost věnována Hammettově korelaci pro studium samotnému vlivu substituentu na potenciál elektrochemické oxidace vybraných fenolických sloučenin. Mezi studovanými substituenty byly (-H, -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH, -COOH a -NO<sub>2</sub>). Obecně lze říci, že v zásaditém prostředí byly potenciály oxidace nižší než v prostředí kyselém na všech studovaných površích. Výjimku tvořily studované fenolické kyseliny, které v zásaditém prostředí na O-terminovaném BDD nebylo možné detekovat, zřejmě díky elektrostatické repulsi mezi částečně záporným povrchem elektrody a dianiontem kyseliny. Nejvyšší korelační koeficient pro závislost sestavenou ze všech studovaných fenolů byl získán pro leštěný a H-terminovaný povrch při pH 11, tj. disociovanou formu fenolických látek. Vysoká elektronová hustota vede na těchto površích k snadné oxidaci bez ovlivnění kinetiky přenosu elektronu jinými efekty než substituentem, což svědčí o minimální interakci mezi relativně hydrofobním povrchem těchto elektrod a fenolátem. V případě oxidovaného povrchu BDD je korelace dosaženo pouze pro pH 2 s vyloučením 3-methoxyfenolu a fenolu. To svědčí o ovlivnění přenosu elektronu kyslíkovými skupinami na povrchu O-BDD.

---

## Abstract

This thesis is devoted to the study of electrochemical oxidation of *meta*-substituted phenolic substances on a boron-doped diamond electrode. In the first phase, it was studied the effect of pH on their electrochemical oxidation by the methods of classical "*direct current*" voltammetry (DCV) and differential pulse voltammetry (DPV). The study was performed on three types of boron doped diamond (BDD) surfaces: polished, anodic and cathodically activated. In the second phase, attention was paid to the Hammett correlation to study the effect of the substituent on the potential of electrochemical oxidation of selected phenolic compounds. Among the substituents studied were (-H, -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH, -COOH a -NO<sub>2</sub>). In general, the oxidation potentials were lower in the basic medium than in the acidic medium on all studied surfaces. An exception was the studied phenolic acids, which could not be detected in an alkaline medium on the O-terminated BDD, probably due to electrostatic repulsion between the partially negative electrode surface and the acid dianion. The highest correlation coefficient for the dependence composed of all studied phenols was obtained for the polished and H-terminated surface at pH 11, ie the dissociated form of phenolic substances. The high electron density leads to easy oxidation on these surfaces without affecting the kinetics of electron transfer by effects other than the substituent, indicating a minimal interaction between the relatively hydrophobic surface of these electrodes and the phenolate. In the case of oxidized BDD surface, correlation is achieved only for pH 2 with the exclusion of 3-methoxyphenol and phenol. This indicates an effect of electron transfer on the O-BDD surface.

---

Předmětová hesla: analytická chemie  
elektrochemie

Klíčová slova: bórem dopovaný diamant  
deriváty fenolu  
oxidace  
terminace povrchu  
voltametrie

Objective words: analytical chemistry  
electrochemistry

Keywords: boron-doped diamond  
phenol derivatives  
oxidation  
surface termination  
voltammetry

---

## Obsah

<b>1</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	- 11 -
1.1	Úvod.....	- 11 -
1.1.1	Cíl práce.....	- 11 -
1.2	Elektrochemická oxidace fenolických látek .....	- 11 -
1.3	Hammettova korelace .....	- 14 -
1.4	Bórem dopovaný diamant.....	- 16 -
1.4.1	Vlastnosti BDD filmů.....	- 16 -
1.4.2	Příprava a charakterizace.....	- 17 -
1.4.3	Terminace povrchu BDD a možnosti jeho modifikace .....	- 18 -
1.5	Studované látky a jejich fyzikálně-chemické vlastnosti.....	- 20 -
<b>2</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	- 21 -
2.1	Použité chemikálie.....	- 21 -
2.2	Příprava roztoků.....	- 22 -
2.3	Použité přístrojové vybavení .....	- 23 -
2.4	Pracovní postupy.....	- 23 -
2.4.1	Postup měření voltamogramů a parametry programů .....	- 23 -
2.4.1.1	Měření s povrchem leštěným na alumině .....	- 24 -
2.4.1.2	Měření s povrchem anodicky aktivovaným.....	- 24 -
2.4.1.3	Měření s povrchem katodicky aktivovaným.....	- 24 -
2.4.1.4	Měření Hammettovy korelace.....	- 25 -
2.4.2	Způsoby vyhodnocení voltametričeských křivek .....	- 26 -
<b>3</b>	<b>VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUZE</b> .....	- 27 -
3.1	Charakterizace jednotlivých typů povrchu BDD elektrody.....	- 27 -
3.2	Závislosti elektrochemické oxidace fenolických látek na pH.....	- 29 -
3.2.1	Vliv pH na elektrochemickou oxidaci fenolu.....	- 29 -
3.2.2	Vliv pH na elektrochemickou oxidaci <i>m</i> -kresolu .....	- 33 -

---

3.2.2.1	Vliv konečného potenciálu skenu na oxidaci <i>m</i> -kresolu na H-BDD....	- 37 -
3.2.3	Vliv pH na elektrochemickou oxidaci 3-MP.....	- 38 -
3.2.4	Vliv pH na elektrochemickou oxidaci 3-HBA .....	- 42 -
3.2.5	Vliv pH na elektrochemickou oxidaci 3-HPPA .....	- 46 -
3.2.6	Vliv pH na elektrochemickou oxidaci 3-NP.....	- 49 -
3.3	Hammettovy korelace .....	- 52 -
3.3.1	Mechanicky aktivovaný – leštěný povrch .....	- 53 -
3.3.2	Anodicky aktivovaný – oxidovaný povrch.....	- 57 -
3.3.3	Katodicky aktivovaný – redukovaný povrch.....	- 61 -
<b>4</b>	<b>ZÁVĚR</b> .....	- 65 -
<b>5</b>	<b>POUŽITÁ LITERATURA</b> .....	- 68 -



---

## SEZNAM UVEDENÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

3-MP	3-methoxyfenol ( <i>3-methoxyphenol</i> )
3-HBA	3-hydroxybenzoová kyselina ( <i>3-hydroxybenzoic acid</i> )
3-HPPA	3-(3-hydroxyfenyl)propionová kyselina [ <i>3-(3-hydroxyphenyl)propanoic acid</i> ]
3-NP	3-nitrofenol ( <i>3-nitrophenol</i> )
BDD	bórem dopovaný diamant
BR pufr	Brittonův – Robinsonův pufr
$c$	molární koncentrace [ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]
CAS	registrační číslo ( <i>chemical abstracts service</i> )
CV	cyklická voltametrie
CVD	chemická depozice par ( <i>chemical vapor deposition</i> )
DCV	klasická voltametrie ( <i>direct current voltammetry</i> )
DPV	diferenční pulzní voltametrie
$E$	potenciál [mV]
$E_{\text{akt}}$	aktivační potenciál [mV]
$E_{\text{p}}$	potenciál píku [mV]
$\Delta E_{\text{p}}$	rozdíl potenciálů anodického a katodického píku [mV]
H-BDD	hydrogenovaný bórem dopovaný diamant
HF-CVD	chemická depozice par pomocí žhaveného vlákna ( <i>hot filament chemical vapor deposition</i> )
$I_{\text{p}}$	proud píku [nA]
$K_{\text{a}}$	disociační konstanta

---

$K_n$	tabelovaný koeficient pro výpočet intervalu spolehlivosti
$k$	rychlostní konstanta [rozměr závisí na řádu reakce]
MP-CVD	chemická depozice par pomocí mikrovlnné plasmy (z anglického <i>microwave plasma chemical vapor deposition</i> )
$n$	počet měření
O-BDD	oxidovaný bórem dopovaný diamant
p-BDD	leštěný bórem dopovaný diamant ( <i>polished boron doped diamond</i> )
pH	záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových kationtů
$pK_a$	záporný dekadický logaritmus disociační konstanty
R	korelační koeficient
$\rho$	Hammettova reakční konstanta [rozměr závisí na řádu reakce]
$\sigma$	Hammettova konstanta substituentu
$\sigma_m$	Hammettova konstanta substituentu v <i>meta</i> poloze
$\sigma_p$	Hammettova konstanta substituentu v <i>para</i> poloze

---

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Úvod

Přestože se dá říci, že od 90. let minulého století<sup>1</sup> jsou dopované diamantové elektrody intenzivně studovány a každým rokem přibývají publikace zabývající se aplikacemi a vývojem nových metod, stále existuje spousta neznámých oblastí, kterými má význam se v případě tohoto unikátního materiálu zabývat.

Fenoly a jeho deriváty mají v současné době řadu použití v průmyslu. Jejich použití lze nalézt při výrobě barviv, pesticidů, ale používají se i jako konzervační látky a stabilizátory. Řadí se tak především mezi antropogenní zdroje znečištění životního prostředí a polutanty průmyslových odpadních vod<sup>2,3</sup>. Jedná se také o farmaceuticky aktivní látky a je tedy nutné se zabývat jejich detekcí a stanovením v životním prostředí.

V elektrochemii jsou fenolické látky obecně velmi problematickými sloučeninami především kvůli tvorbě polymerních filmů a následné pasivační schopnosti<sup>4-6</sup>. Z toho důvodu je vhodné studovat jejich oxidační procesy na různých elektrodových materiálech pro popis vztahů mezi jejich strukturou, stavem elektrodového povrchu a elektrochemickým chováním. Tyto poznatky lze následně využít při vývoji elektroanalytických metod pro jejich detekci.

### 1.1.1 Cíl práce

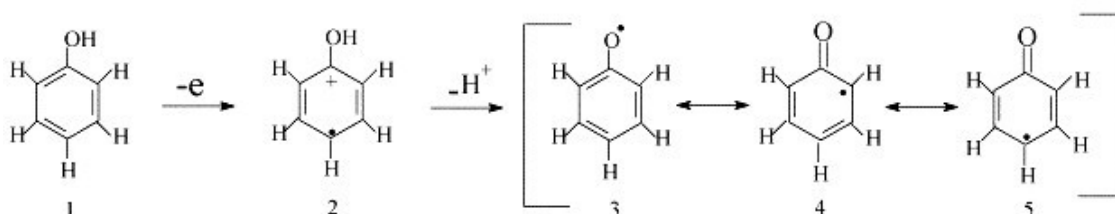
Tato diplomová práce má za cíl studium vztahu mezi pH měřeného roztoku a úpravou povrchu bórem dopované diamantové elektrody (BDD) na jedné straně a elektrochemickou oxidací fenolu a jeho *meta* substituovaných derivátů na straně druhé. Ke studiu byly vybrány deriváty s jednoduchými funkčními skupinami vykazující odlišné indukční a mezomerní efekty, povrch BDD elektrod byl hydrogenovaný, oxidovaný nebo leštěný. Pro tyto povrchy byla vyhodnocována Hammetova korelace pro vyhodnocení vlivu funkční skupiny na potenciál elektrochemické oxidace.

## 1.2 Elektrochemická oxidace fenolických látek

Elektrochemická oxidace fenolických sloučenin je velmi složitým procesem, který je ovlivněn mnoha faktory. Mezi vlivy ovlivňující tento děj jsou pH, koncentrace fenolických

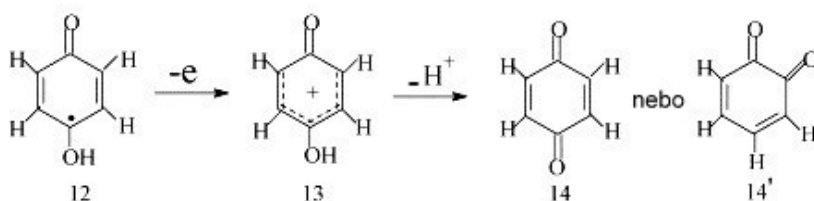
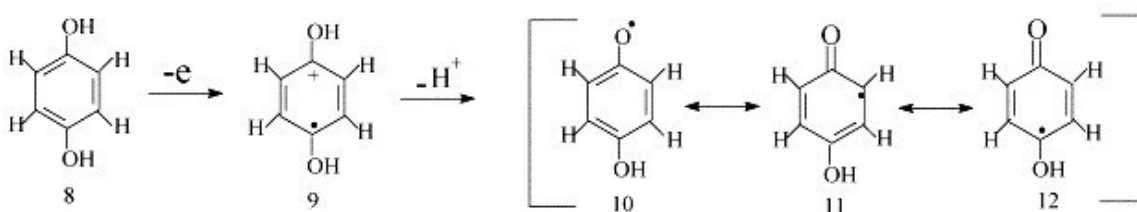
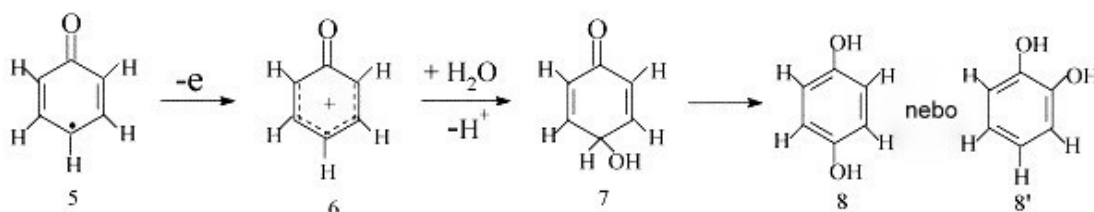
látek v měřící cele, proudová hustota, poloha a charakter substituentu na aromatickém kruhu a samozřejmě i materiál měřící elektrody<sup>7</sup>. Všechny tyto faktory ovlivňují reakční mechanismus a cesty, jakými budou reakce probíhat<sup>5</sup>. Reakční mechanismus elektrochemické oxidace fenolu je popsán na schématu níže (převzato a upraveno z<sup>7</sup>).

V schématu označeném (Obr. 1) je znázorněn první krok elektrochemické oxidace spočívající v odtržení jednoho elektronu a protonu, přičemž vznikne fenoxylradikál, který se stabilizuje přes své mezomerní struktury (označeny čísly 3-5).



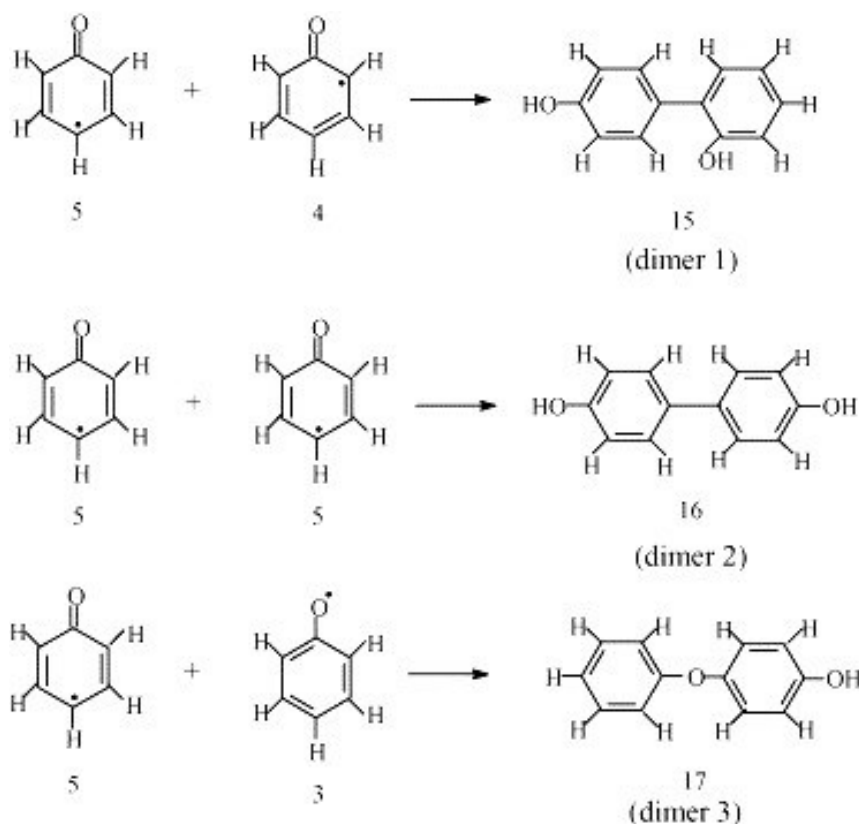
**Obr. 1:** Reakční schéma vzniku fenoxylradikálu a následné stabilizační rezonanční struktury (převzato a upraveno z<sup>7</sup>).

Vzniklý fenoxylradikál může být oxidován přes hydrochinon, který je ve schématu (Obr. 2) označen čísly 8 a 8', až na chinon, označený čísly 14 a 14'.



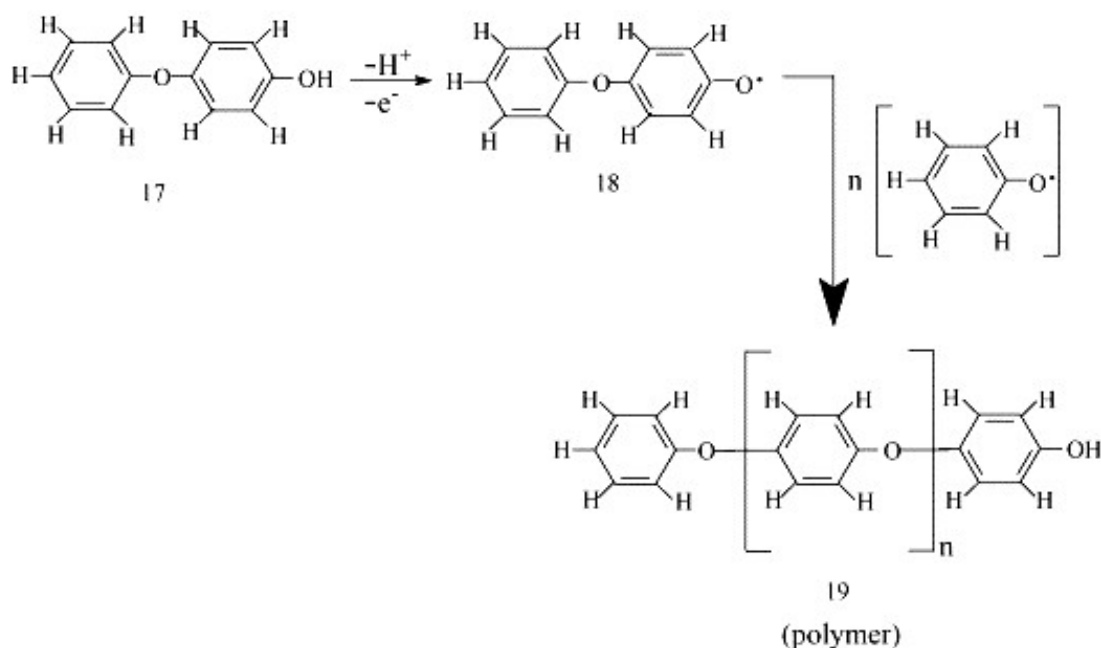
**Obr. 2:** Reakční schéma následné oxidace fenoxylradikálu přes hydrochinon až na chinon (převzato a upraveno z<sup>7</sup>).

Druhou možností, jak může být fenoxylradikál stabilizován, je ireverzibilní reakce s jiným fenoxylradikálem, přičemž vznikají dimerní struktury, které jsou vyobrazeny na schématu (Obr. 3).



**Obr. 3:** Reakční schéma různých způsobů terminační reakce dvou fenoxylradikálů za vzniku dimeru (převzato a upraveno z<sup>7</sup>).

Na posledním schématu (Obr. 4) je znázorněna elektrochemická oxidace vzniklých dimerních struktur. Vzniklé radikály spolu mohou různými způsoby reagovat a spojovat se za vzniku oligomerních struktur. V konečném důsledku vzniká nerozpustný polymer, který je označen číslem 19.



**Obr. 4:** Reakční schéma radikálové polymerační reakce (převzato a upraveno z<sup>7</sup>).

Vzniklý polymerní film může následně způsobovat pasivaci elektrody. Během elektrochemické oxidace fenolických látek tak může být pozorován znatelný pokles proudu právě v důsledku vzniku polymerních pasivačních filmů<sup>8-10</sup>. Takto vzniklý pasivovaný povrch je tedy třeba před každým skenem mechanicky či elektrochemicky čistit, například leštěním či vložением aktivačního potenciálu. Mechanismus uvedený pro fenol na obr. 2-4 je obecně platný pro další fenolické sloučeniny. Adice vody (viz obr. 2) probíhá přednostně do polohy *ortho* a *para*. Reaktivita hydroxylové skupiny na aromatickém jádře je pochopitelně ovlivněna přítomností substituentů, tj. jejich mezomerními a indukčními efekty a strukturou včetně objemové velikosti.

### 1.3 Hammettova korelace

Hammettova závislost nebo také Hammettova korelace je empirický vztah, který popisuje vztah struktury organických sloučenin a jejich reaktivity<sup>11</sup>. Poprvé byla studována s různě substituovanými benzoovými kyselinami a jejich estery, přičemž bylo zjištěno, že změna reakční rychlosti  $k$  bazické hydrolyzy esterů je závislá na disociačních konstantách  $K_a$  výsledných kyselin. Vynesením této závislosti ve formě logaritmu do grafu byla získána lineární závislost, kterou lze rovnicí zapsat jako (1), kde  $A$  je směrnice a  $B$  je nenulový úsek.

Zavedeme-li stejnou rovnici (2) pro nesubstituovanou sloučeninu stejné struktury (konstanty v rovnici označené dolním indexem 0) jako referenční a následně tyto rovnice matematicky odečteme, získáme vztah (3). Po zavedení substituce a jednoduchých matematických úpravách lze dostat klíčovou rovnici (4):

$$\log k = A \log K_a + B \quad (1)$$

$$\log k_0 = A \log K_{a,0} + B \quad (2)$$

$$\log \frac{k}{k_0} = A \log \frac{K_a}{K_{a,0}} \quad (3)$$

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \sigma \quad (4)$$

kde  $\rho$  je Hammettova reakční konstanta, která vypovídá o typu reakce a míře ovlivnitelnosti reakce substituentem,  $\sigma$  je speciální Hammettova konstanta příslušející každému substituentu. Právě tato konstanta, vypovídá o míře elektronového vlivu substituentu v určité poloze na disociační konstantu  $K_a$  a tedy i následnou rychlost reakce  $k$ . Hodnoty jsou pro mnoho substituentů tabelovány, přičemž jsou dále upřesňovány dolním indexem  $\sigma_m$  pro *meta* polohu či  $\sigma_p$  pro polohu *para*. Za předpokladu, že je známá referenční disociační konstanta  $K_{a,0}$  nebo  $k_0$ , je Hammetova korelace jedním ze způsobů, jak dopočítávat a odhadovat neznámé či nezměřitelné kinetické a termodynamické konstanty v rámci sloučenin, které reagují stejným mechanismem. Leží-li všechny body na téže přímce, lze potvrdit jednotný mechanismus reakce, pokud ne, lze tímto způsobem odhalit odchylky, kterými je možné se následně více zabývat.

Pro elektrochemii je velmi důležité, že pro reverzibilní děje a děje strukturně příbuzných sloučenin platí  $\log K_a \sim E_p$  a vztah (4) lze přepsat na (5). Díky tomu lze Hammettovu korelaci provádět mezi potenciály elektrodových reakcí  $E$  s příslušnými Hammettovými koeficienty  $\sigma$ .

$$\Delta E_p = \rho \sigma \quad (5)$$

## 1.4 Bórem dopovaný diamant

Materiály na bázi diamantu jsou díky  $sp^3$  hybridizaci a tetrahedrální struktuře stále častěji využívaným a propagovaným elektrodovým materiálem díky jedinečným vlastnostem, mezi které patří extrémní tvrdost, vysoká tepelná vodivost a především také chemická inertnost<sup>12-14</sup>. Čistý diamant je ovšem elektrický izolant, což by z něj činilo nevhodný elektrodový materiál. Nicméně, v devadesátých letech 20. století bylo zjištěno, že elektrický odpor diamantu lze překonat zavedením vhodného dopantu do diamantové struktury. Jako takový se nejčastěji používá bór<sup>15</sup>. Od doby vzniku tohoto unikátního elektrodového materiálu až po současnost si BDD elektrody prošly výrazným vývojem v aplikacích v oblastech elektrosyntézy<sup>16</sup>, elektroanalýzy<sup>17</sup> a anodické oxidaci polutantů využitelném při zpracování odpadů<sup>18, 19</sup>. V posledních letech je často vyhledávaným elektrodovým materiálem i pro přípravu biosenzorů<sup>20, 21</sup>.

Vlastnosti BDD elektrod jsou stále předmětem studia mnoha vědeckých skupin a tématem mnoha publikací, které se zabývají obecnými elektrochemickými vlastnostmi, modifikacemi elektrodového povrchu<sup>22, 23</sup> a elektroanalytickým využitím BDD<sup>24</sup>. Mimo jiné vyšla i v roce 2005 kniha zabývající se diamantem a jeho elektrochemií<sup>25</sup>. V současné době nejnovější review, která na tematiku BDD vznikla jsou<sup>26-32</sup>.

### 1.4.1 Vlastnosti BDD filmů

Jak je výše zmíněno, vodivých vlastností se v případě diamantu dosahuje dopováním jinými atomy prvků, přičemž nejvyužívanější je bór. Lze však použít i jiné prvky, jako například dusík, síru či fosfor<sup>17</sup>. Elektrodový materiál, který je tímto způsobem získán, má na poli elektrod řadu vynikajících vlastností, jako například: velmi široké potenciálové okno na katodické i anodické straně ve vodném i nevodném prostředí, nízký a stabilní proud pozadí, strukturní stabilitu při vysoce kladných či záporných potenciálech, mechanickou odolnost, stabilitu vůči korozi v agresivních prostředích a neposledně také chemickou stabilitu, inertnost, a tedy i odolnost pasivaci<sup>33, 34</sup>. Jakožto i biokompatibilní elektrodový materiál je perspektivní pro vývoj biosenzorů.



### 1.4.2 Příprava a charakterizace

Elektrody na bázi bórem dopovaného diamantu se obecně připravují ze směsi par uhlovodíkových plynů a vodíku na vhodném substrátu pomocí metody chemické depozice par (CVD)<sup>35</sup>. Mezi výhody této metody patří nízké pořizovací a provozní náklady a relativně jednoduché operační postupy. V první fázi CVD je reakční plyn, nejčastěji methan, energeticky aktivován, přičemž dochází k tvorbě methylových a vodíkových radikálů. Stabilizace těchto reaktivních radikálů následně probíhá na vhodném substrátu, kde dochází k depozici a tvorbě diamantového filmu<sup>36-38</sup>.

Podle energie, která je systému dodávána pro tvorbu radikálů, lze CVD techniky dělit na chemickou depozici par pomocí žhaveného vlákna (HF-CVD), v tomto případě se tedy jedná o tepelnou energii dodávanou reakčnímu plynu. Druhou velmi oblíbenou technikou je chemická depozice par pomocí mikrovlnné plasmy (MP-CVD)<sup>39</sup>.

Důležitou a klíčovou roli v tvorbě elektrodového materiálu hraje zdroj prvku dopujícího diamantový film. Dopace bórem se obvykle provádí z plynné fáze smícháním sloučenin bóru, jako je diboran či trimethylboran, s reakčním plynem. Koncentrace bóru ve výsledném BDD filmu je jedním z nejvýznamnějších faktorů, které ovlivňují povrchovou morfologii a strukturu, vodivost a další elektrochemické vlastnosti filmu<sup>40,41</sup>. Množství bóru je určeno poměrem B/C v plynné fázi a podmínkami depozice, používají se koncentrace 500 ppm – 15000 ppm<sup>42,43</sup>. Stanovení skutečného množství v BDD filmech je velmi složitý proces a provádí se například Ramanovou spektroskopií, hmotnostní spektrometrií sekundárních iontů či neutronovým hloubkovým profilováním<sup>44</sup>.

Jako nejvhodnější substrát pro růst BDD je vybírán oxid křemičitý, který díky své strukturální podobnosti usnadňuje depozici uhlíku z reakčního plynu<sup>14</sup>. Před vlastní depozicí musí být očkovan zrnky diamantu. Výběr substrátu je však důležitým faktorem a jeho volba musí respektovat finální aplikaci BDD filmu. Jelikož je křemík velmi křehký, jsou stále studovány i jiné materiály z řad ušlechtilých i přechodných kovů jako je například titan, wolfram, niob či platina<sup>45</sup>.

BDD elektrody lze za použití vhodných podmínek a s příslušným přístrojovým vybavením (tj. reaktor pro CVD depozici) výše popsaným způsobem připravit v laboratoři. Dostupné jsou však i komerčně dodávané elektrody, ty byly použity pro tuto diplomovou práci.

### 1.4.3 Terminace povrchu BDD a možnosti jeho modifikace

Pro zvýšení citlivosti a selektivity BDD elektrod je možná řada povrchových předúprav a chemických modifikací diamantových povrchů. Díky tomu lze povrch upravovat pro požadované účely a aplikace. Terminace povrchu BDD tedy má výrazný vliv na elektrochemické vlastnosti BDD elektrod. Výběr vhodného typu povrchu je jedním z hlavních faktorů, který by měl být posuzován při vývoji nových elektroanalytických metod. Nejčastějšími postupy úpravy povrchu BDD jsou anodická aktivace povrchu, katodická předúprava a ruční leštění povrchu BDD. Všechny tyto postupy ovlivňují vodivost, a tedy rychlost přenosu elektronu, hydrofilitu/hydrofobitu a s tím spojenou smáčivost povrchu či obecně polaritu povrchu, která má vliv na elektrostatické interakce.

Příprava anodicky aktivovaného povrchu spočívá v zavedení kyslíkových skupin na povrch BDD, vzniká tak kyslíkem terminovaný povrch (O-BDD)<sup>46</sup>. Při přípravě tohoto povrchu se využívá úniku základního elektrolytu na anodické straně potenciálového okna vložením vysokého kladného aktivačního potenciálu  $E_{akt}$ . Na BDD probíhá elektrolytický rozklad vody podle reakce (1), při kterém vznikají hydroxylové radikály, které patří mezi nejsilnější oxidační činidla<sup>47, 48</sup>.



V důsledku interakce hydroxylových radikálů s povrchem BDD dochází nejen k oxidaci a zavádění kyslíkových funkčních skupin jako jsou etherové, karbonylové, hydroxylové či karboxylové<sup>49</sup>, ale i k oxidaci nečistot a pasivačních filmů, což má za následek zvýšení opakovatelnosti a reprodukovatelnosti odezev analytů oxidovaných či redukovaných na povrchu BDD<sup>9, 36</sup>. Právě díky elektronově bohatým kyslíkovým skupinám nese O-BDD povrch částečně záporný náboj a je polární a hydrofilní<sup>50</sup>.

Díky vodíkové atmosféře při přípravě BDD metodami CVD (popsané v kapitole 1.4.2) je bezprostředně po depozici povrch terminován vodíkem (H-BDD). Ten je však velmi nestabilní a velmi snadno se oxiduje jak vzdušným kyslíkem<sup>51</sup>, tak vložením vyššího pozitivního potenciálu v oblasti anodického rozkladu vody (rovnice 1) a dochází tak ke změnám terminace povrchu (viz výše). Hydrogenovaného povrchu lze dosáhnout i katodickou předúpravou vložením vysoce negativního potenciálu či negativních proudových hustot<sup>52, 53</sup>. Dosud však zůstává sporné, zda povrchy hydrogenované vodíkovou plasmou při procesech CVD a povrchy katodicky aktivované jsou rovnocenné<sup>54</sup>. Povrch zakončený vodíky je přirozeně hydrofobní a méně polární oproti O-BDD připravenému

---

anodickou aktivací. Dále byla u hydrogenovaných filmů zaznamenána měřitelná povrchová vodivost, která vede ke zvýšení signálů a rychlejšímu přenosu elektronů<sup>35</sup>. Jak je však zmíněno výše, je stále velmi diskutovaným tématem stabilita H-terminovaného povrchu. Ztráta povrchových vodíků je způsobena nejen vystavením atmosférickému kyslíku, ale i pohybem v anodické oblasti na konci potenciálového okna. V takovém případě dochází téměř okamžitě k částečné oxidaci povrchu a změně fyzikálně-chemických a samozřejmě elektrochemických vlastnostem. Vzhledem k tomu je důležité vložení katodické předúpravy těsně před všechna elektrochemická měření, aby se zajistila spolehlivá míra opakovatelnosti<sup>51</sup>.

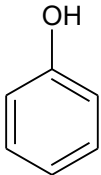
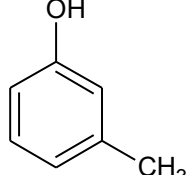
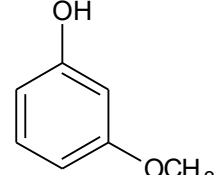
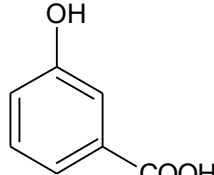
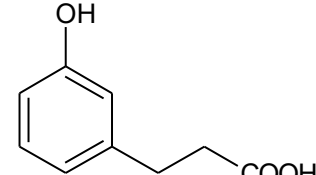
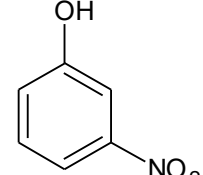
Třetí způsob, jak získat čistý a definovaný povrch BDD je mechanické leštění (p-BDD). Vzhledem k tomu, že tato možnost vyžaduje ruční manipulaci s elektrodou a není možné tedy povrch reaktivovat *in situ*, je poměrně stranou zájmu. Bylo však zjištěno, že vlastnosti mechanicky aktivovaného povrchu mají výrazné odlišnosti od elektrochemicky aktivovaných povrchů BDD<sup>55</sup>. Přestože rentgenová fotoelektronová spektroskopie zjistila přítomnost kyslíkových skupin na povrchu leštěném oxidem hlinitým, byla zaznamenána absence karboxylových skupin oproti O-BDD<sup>56</sup>.

Dalšími způsoby modifikace povrchu, které se v souvislosti s BDD studují, jsou zavedení karboxylových skupin a aminoskupin. Novějšími přístupy jsou pak povrchy BDD modifikované DNA<sup>57, 58</sup>, enzymy<sup>59</sup> nebo jinými proteiny<sup>60</sup>, zpravidla právě přes amino a karboxylové skupiny na povrchu BDD.

## 1.5 Studované látky a jejich fyzikálně-chemické vlastnosti

V tabulce (Tab. 1) jsou uvedeny některé vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti fenolických sloučenin, které byly v této diplomové práci studovány.

**Tab. 1:** Základní fyzikálně-chemické vlastnosti studovaných fenolických látek<sup>61, 62</sup>.

Název	fenol	<i>m</i> -kresol (3-methylfenol)	3-methoxyfenol (3-MP)	3-hydroxybenzoová kyselina (3-HBA)	3-(3-hydroxyfenyl)propionová kyselina (3-HPPA)	3-nitrofenol (3-NP)
Strukturní vzorec						
Sumární vzorec	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>
CAS	108-95-2	108-39-4	150-19-6	99-06-9	621-54-5	554-84-7
Molekulová hmotnost [g·mol <sup>-1</sup> ]	94,11	108,14	124,14	138,12	166,17	139,11
p <i>K</i> <sub>a</sub>	9,99	10,09	9,65	4,06* 9,92*	4,21 ~10 (nenalezeno)	8,35
σ <sub>m</sub> (cit. <sup>11</sup> )	0	-0,07	+0,11	+0,35	-0,03	+0,71

\* citace<sup>63</sup>

---

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Použité chemikálie

Všechny používané chemikálie měly čistotu p.a. a byly použity bez jakýchkoliv dalších čištění.

- 3-hydroxybenzoová kyselina (Sigma-Aldrich, St. Louise, USA)
- 3-(3-hydroxyfenyl)propionová kyselina (Sigma-Aldrich, St. Louise, USA)
- 3-methoxyfenol (Sigma-Aldrich, St. Louise, USA)
- 3-nitrofenol (Sigma-Aldrich, St. Louise, USA)
- Fenol (Sigma-Aldrich, St. Louise, USA)
- Hydroxid sodný (Penta, Chrudim, ČR)
- Chlorid draselný, pevný (Lachema, Brno, ČR)
- Kyselina boritá (Lach-Ner, Neratovice, ČR)
- Kyselina octová (99%, Lachema, Brno, ČR)
- Kyselina sírová (96%, Penta, Chrudim, ČR)
- Kyselina trihydrogenfosforečná (85%, Penta, Chrudim, ČR)
- Methanol (Penta, Chrudim, ČR)
- *m*-kresol (Sigma-Aldrich, St. Louise, USA)
- Oxid hlinitý (Elektrochemické detektory, Turnov, ČR)
- Trihydrát hexakynoželeznanu draselného (Lachema, Brno, ČR)

## 2.2 Příprava roztoků

Všechny roztoky, které byly v této diplomové práci použity, byly připravovány přesným odvážením vypočtené navážky na analytických vahách nebo přesným odměřením objemu skleněnou pipetou, případně mikrostříkačkou HAMILTON, následně byly kvantitativně převedeny do odměrných baněk a doplněny po rysku.

$1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  KCl,  $0,5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  a  $2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  NaOH a zásobní roztoky fenolických látek o koncentraci  $1\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  byly připravovány v deionizované vodě (MilliporeMili plus Q systém, USA), která neměla odpor menší než  $18,2\text{ M}\Omega$ . Roztok redoxního markeru  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  o koncentraci  $1\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  byl připravován ve výše zmíněném zásobním roztoku KCl o koncentraci  $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

Roztoky všech fenolických látek byly před každou analýzou 10x zředěny na koncentraci  $1\cdot 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  v Brittonově – Robinsonově (BR) pufru o pH 2,0 až 11,0. Příprava BR pufru je popsána níže.

Brittonův – Robinsonův pufr byl připravován čerstvě před každou analýzou smícháním kyselé složky a zásadité složky v takovém poměru, aby bylo dosaženo požadovaného pH. Přesná hodnota pH byla stanovována pomocí digitálního pH metru s kombinovanou skleněnou elektrodou (Jenway, Essen, UK). Kyselá složka BR pufru byla připravena smísením třech různých kyselin – kyselinou fosforečnou, kyselinou octovou a kyselinou boritou. Ve výsledném roztoku byly všechny obsaženy v koncentraci  $0,04\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Zásaditou složku tvořil  $0,2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  hydroxid sodný.

## 2.3 Použité přístrojové vybavení

Voltametrická měření byla prováděna na přístroji Eco-Tribo Polarograf, který byl řízený počítačovým softwarem PolarPro 5.1 (Eco-Trend Plus, ČR). K samotnému měření bylo využíváno klasické vsádkové tříelektrodové uspořádání – referenční argentchloridová elektroda ( $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid 3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{KCl}$ ), pomocná platinová elektroda (obě Elektrochemické detektory, Turnov, ČR) a pracovní BDD elektroda. Byly použity dvě komerčně dodávané elektrody se stejným BDD diskem ( $d = 3 \text{ mm}$ , tj.  $A = 7.07 \text{ mm}^2$ , B/C při depozici 1000 ppm), dodavatel Windsor Scientific, Spojené království (pouze první elektroda) nebo BioLogic, Seyssinet-Pariset, Francie (Obr. 5).



**Obr. 5:** Komerčně dodávaná BDD elektroda od firmy BioLogic.

## 2.4 Pracovní postupy

### 2.4.1 Postup měření voltamogramů a parametry programů

Na začátku každého jednotlivého měření v daný pracovní den a v průběhu práce s různými typy povrchů bylo vždy pro zajištění reprodukovatelnosti výsledků provedeno měření s modelovým redoxním systémem  $1\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  v  $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{KCl}$ . Cyklické voltamogramy (CV), které byly pro tento účel použity, byly zaznamenávány rychlostí skenu  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Podmínky přípravy a následné aktivace jednotlivých typů povrchů jsou popsány níže.

Pro studium vlivu pH a úpravy povrchu na elektrochemickou oxidaci fenolických látek v BR pufru byly použity metody „direct current“ voltametrie (DCV) a diferenční pulzní voltametrie (DPV). Roztoky všech studovaných fenolických sloučenin byly před každým měřením čerstvě naředěny příslušným BR pufrům o dané hodnotě pH v 10ml odměrných

baňkách na koncentraci  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Následně poté byly tyto roztoky převedeny do polarografických nádobek určených k měření. Nejdříve byl změřen základní elektrolyt – příslušný BR pufr o dané hodnotě pH. U metody DCV byla ve všech případech používaná rychlost skenu  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Při použití metody DPV byla rychlost skenu  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  parametry pulzu byly výška  $+50 \text{ mV}$  a  $80 \text{ ms}$  pro šířka pulzu, následovaná  $20 \text{ ms}$  měřeným intervalem.

Před každým jednotlivým skenem byla elektroda opláchnuta methanolem, poté deionizovanou vodou a následně mechanicky či elektrochemicky aktivována.

#### 2.4.1.1 Měření s povrchem leštěným na alumině

Při přípravě tohoto typu povrchu byla elektroda nejprve 10 minut leštěna na speciální leštící podložce z netkané textilie od firmy POLPUR (Turnov, ČR), na kterou byla kapátkem nanášena suspenze oxidu hlinitého. Následně pak před každým jednotlivým skenem byla elektroda aktivována 30 sekundovým leštěním.

#### 2.4.1.2 Měření s povrchem anodicky aktivovaným

Anodicky aktivovaný – oxidovaný povrch (O-BDD) byl nejprve připraven v samostatné měřicí cele v roztoku  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  za neustálého míchání vložením vysokého kladného aktivačního potenciálu  $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$  po dobu  $t = 20 \text{ min}$ . Stejným způsobem byla elektroda aktivována před každým jednotlivým skenem, přičemž doba této aktivace byla  $t = 30 \text{ sekund}$  v roztoku  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  za neustálého míchání vložením vysokého kladného aktivačního potenciálu  $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ .

#### 2.4.1.3 Měření s povrchem katodicky aktivovaným

Katodicky aktivovaný, redukovaný či také hydrogenovaný povrch (H-BDD) byl připraven podobným způsobem jako povrch oxidovaný. Experimentální činností bylo zjištěno, že proces hydrogenace nestačí k úplnému vyčištění elektrody od pasivačního filmu. Z tohoto důvodu byla elektroda vždy před každou sérií skenů 30 sekund vyleštěna na leštící podložce (Elektrochemické detektory, Turnov, ČR) s oxidem hlinitým a následně elektrochemicky aktivována. Počáteční aktivace probíhala v samostatné měřicí cele za neustálého míchání vložením vysokého záporného aktivačního potenciálu  $E_{\text{akt}} = -2500 \text{ mV}$  po dobu  $t = 15 \text{ min}$  v prostředí  $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Následně pak před každým jednotlivým skenem byla elektroda aktivována pouze elektrochemicky po dobu  $t = 60 \text{ sekund}$  v roztoku



---

$2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  za neustálého míchání vložení vysokého záporného aktivačního potenciálu  $E_{\text{akt}} = -2500$  mV.

Použité voltamogramy i hodnoty pro tento typ povrchu jsou vždy reprezentovány pouze 1. skenem.

#### 2.4.1.4 Měření Hammettovy korelace

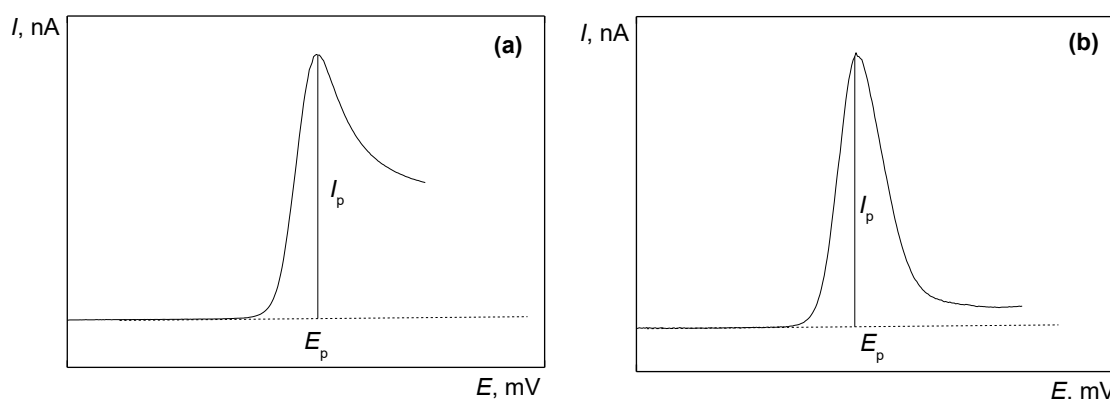
Jelikož v průběhu práce došlo k nevratnému poškození některých BDD elektrod, byly tak pro různé povrchy používány různé elektrody (ačkoliv od stejného výrobce). Voltamogramy byly pro následné vyhodnocení Hammettovy korelace měřeny zvlášť na jedné elektrodě v jeden pracovní den. Podmínky úprav povrchu byly totožné až na použitou leštící podložku. Na rozdíl od měření pH závislostí, kde byla používána speciální podložka z netkané textilie, zde bylo leštění ujednoceno využitím leštící sady (Elektrochemické detektory, Turnov, ČR), která obsahuje polyurethanem fixovanou leštící podložku a aluminu o velikosti částic  $0,5\ \mu\text{m}$ .

Hammettova korelace byla prováděna pro  $\text{pH} = 2$  a  $\text{pH} = 11$ , kde již nedocházelo k výrazným posunům potenciálů vlivem pH z důvodu disociace hydroxylové, popřípadě karboxylové funkční skupiny. Použitá metoda byla DCV se stejnými parametry, jako je popsána výše.

## 2.4.2 Způsoby vyhodnocení voltametrických křivek

Všechny voltamogramy, které byly pro účely této diplomové práce naměřeny, byly vyhodnocovány v počítačovém softwaru PolarPro 5.1 (Eco-Trend Plus, Praha, ČR). Princip odečítání hodnot potenciálů a k nim příslušejících hodnot proudů pro metody DCV a DPV, je znázorněn na obrázku.

Jak je z přiložených ilustračních grafů patrné, DP voltamogramy nebyly vyhodnocovány klasickým způsobem spojováním začátku a konce píku. Metoda prodloužení základní linie (stejně jako v případě DCV) byla zvolena z důvodů, že ve většině případů se elektrochemický signál nevracel zpět na základní linii a netvořil se tedy úplný pík. Positivnější pata píku byla často v oblasti úniku základního elektrolytu.



**Obr. 1:** Způsob vyhodnocení voltamogramů naměřených metodami (a) DCV a (b) DPV.

Všechny grafy, které jsou v této diplomové práci uvedeny, byly vytvořeny v počítačovém softwaru OriginPro9 (Northampton, MA, USA).

Tabulky a veškeré výpočty byly prováděny v programu Microsoft Excel.

### 3 VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUZE

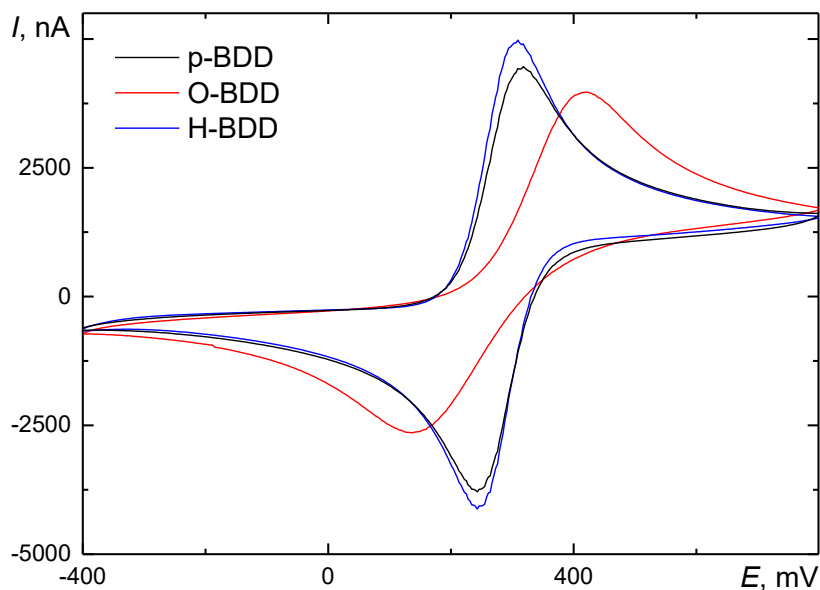
V následujících kapitolách jsou představeny a diskutovány experimentální výsledky studia vlivu pH a úpravy povrchu BDD elektrody na elektrochemickou oxidaci vybraných fenolických sloučenin (viz kapitola 1.5). Porovnávány jsou výsledky změřené na leštěném, katodicky a anodicky aktivovaném povrchu. Pro lepší vyobrazení zjištěných závislostí byly vytvořeny grafy závislostí  $E_p$  (resp.  $I_p$ ) na pH. K porovnání jednotlivých studovaných povrchů a vyhodnocení vlivu substituentu na potenciál oxidace vybraných fenolických sloučenin jsou zde prezentovány Hammettovy korelace.

#### 3.1 Charakterizace jednotlivých typů povrchu BDD elektrody

V průběhu jednotlivých měření a na začátku každého měřicího dne byl kontrolován stav povrchu BDD elektrody pomocí redoxního systému a jeho cyklické voltametrie. K tomuto účelu byl zvolen hexakynoželeznan (ferrokyanid) draselný o koncentraci  $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  v  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl. Jedná se o redoxní systém, který vyměňuje s elektrodou právě jeden elektron. Patří mezi takzvané „*inner sphere*“ redoxní markery – je velmi citlivý na stav elektrodového povrchu, jelikož v přítomnosti  $\pi$  elektronů dochází k výraznému zpomalení kinetiky přenosu elektronu. Pro reverzibilní systém platí, že rozdíl potenciálů anodického a katodického píku  $\Delta E_p$  nabývá hodnot 59 mV a poměr výšek anodického a katodického píku  $I_A/I_K$  je co nejbližší jedné. Při zpomaleném přenosu roste hodnota  $\Delta E_p$  a  $I_A/I_K$  nabývá hodnot výrazněji se lišících od jedné.

Z výsledků, které jsou vyobrazeny na obrázku (Obr. 6) a shrnuty v tabulce (Tab. 2), je patrné, že nejnižší hodnotu  $\Delta E_p$  měly p-BDD a H-BDD, přičemž lze z výsledků i vypočítat mírně vyšší vodivost u H-terminovaného povrchu. Naproti tomu oxidací povrchu došlo k zhoršení reverzibility systému  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . Na všech površích je nutno sledovaný děj považovat za kvazireverzibilní. Zvýšení  $\Delta E_p$  pro O-BDD v porovnání s p-BDD a H-BDD je v souladu s dalšími studiemi na BDD elektrodách<sup>55</sup>.

V průběhu práce byl povrch elektrody vždy na začátku a konci dne kontrolován, přičemž nedocházelo k významným odchýlkám. Je tedy možné říci, že v průběhu studia nedocházelo ke změnám, které by ovlivnily přenos elektronu redoxního systému  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , tj. povrch BDD elektrody byl v rámci měřicího dne nezměněn.



**Obr. 6:** Cyklické voltamogramy redoxního systému  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl naměřené na p-BDD, O-BDD a H-BDD. Rychlost skenu  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Zobrazen je vždy třetí z pěti měřených cyklů.

**Tab. 2:** Změny rozdílů potenciálů anodického a katodického píku  $\Delta E_p$  a poměry jejich výšek  $I_A/I_K$  pro modelový redoxní systém  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl naměřené na p-BDD, O-BDD a H-BDD. Měřeno metodou CV, rychlost skenu  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

	$\Delta E_p$ (mV)	$I_A$ (nA)	$I_K$ (nA)	$ I_A/I_K ^a$
p-BDD	75	4575	4572	1,001
O-BDD	277	3968	3175	1,250
H-BDD	66	5126	5044	1,016

## 3.2 Závislosti elektrochemické oxidace fenolických látek na pH

### 3.2.1 Vliv pH na elektrochemickou oxidaci fenolu

Ke sledování vlivu pH na elektrochemickou odezvu fenolu byly použity metody DCV a DPV v prostředí BR pufru v rozsahu pH 2 až 11. Měřeno bylo na povrchu leštěném aluminou (speciální leštící podložka z netkané textilie), oxidovaném a redukovaném. Podrobnosti o přípravě jednotlivých typů povrchů jsou uvedeny v kapitole (2.4.1). Koncentrace fenolu v měřící cele byla  $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Měření byla prováděna od kyselého prostředí o pH 2 až po pH 11. Tímto způsobem bylo zjištěno, že pH stejně jako způsob aktivace elektrodového povrchu jsou faktory, které velmi silně ovlivňují potenciál elektrochemické oxidace i k nim příslušející proudové odezvy. Výsledné voltamogramy jsou zobrazeny na Obr. 7), obr. 8 znázorňuje závislost  $E_p$  a  $I_p$  na pH.

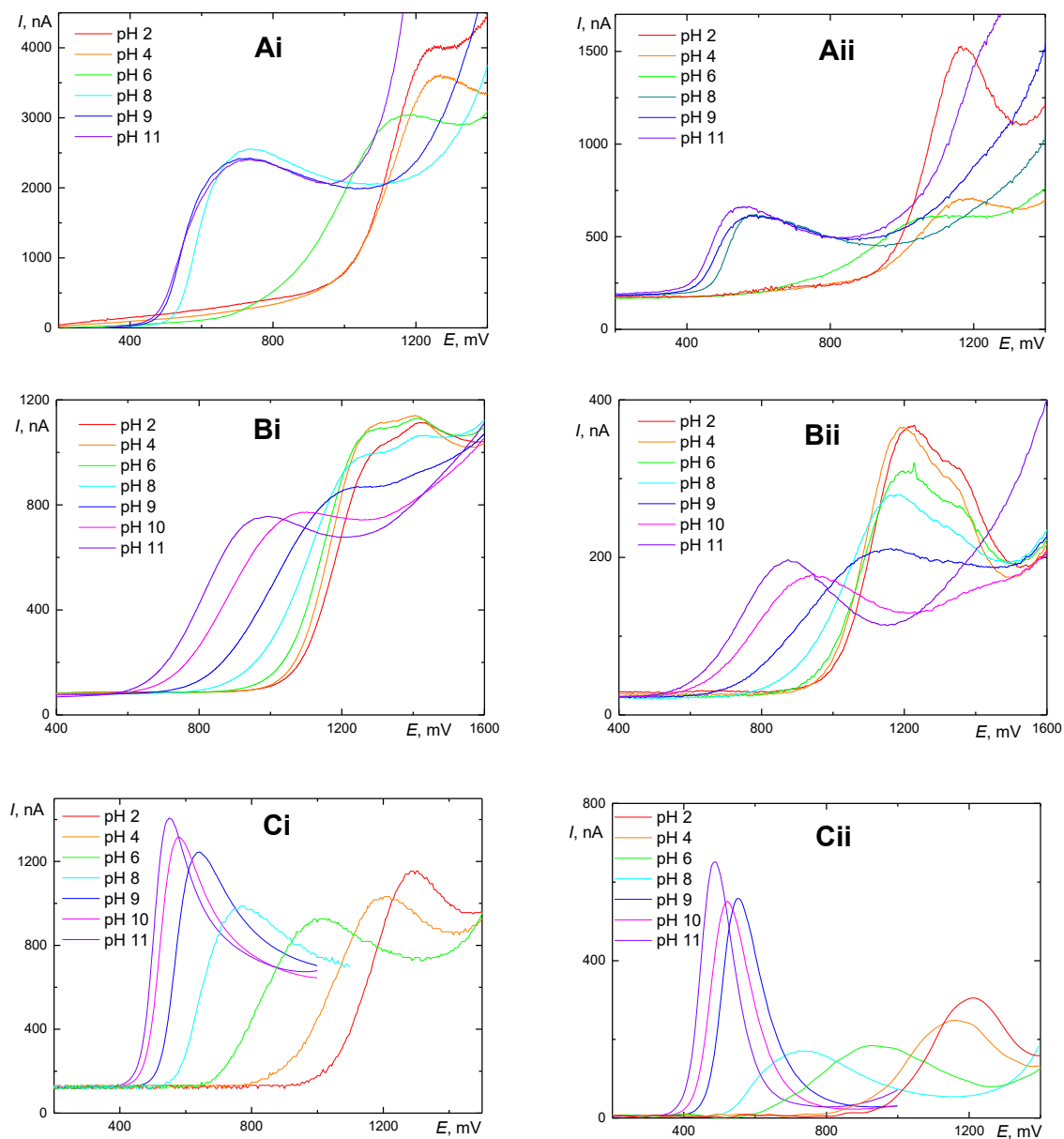
Bylo zjištěno, že elektrochemická oxidace fenolu na p-BDD probíhá při potenciálech v rozmezí od +1257 mV (pH = 4) do +701 mV (pH = 10) při DCV a od +1180 mV (pH = 4) do +547 mV (pH = 11) pro DPV. Jak je patrné z grafu (Obr. 8), potenciály elektrochemické oxidace se snižují s rostoucím pH, přičemž tato závislost má sigmoidální charakter a k nejvýraznějšímu poklesu dochází mezi pH 6 a pH 8. Tento fakt lze vysvětlit tím, že v zásaditější oblasti je hydroxylová skupina fenolu více disociována ( $pK_a = 9,99$ ), díky odštěpení protonu  $H^+$ . Elektronová hustota je tedy vyšší a dochází k snadnější elektrochemické oxidaci fenolu (tj. odnětí elektronu), která je blíže popsána v kapitole (1.2). Proudové odezvy byly při mechanické aktivaci nejvyšší při pH = 2 přičemž s rostoucím pH klesaly (platí pro DCV i DPV). Zatímco při DCV tato závislost relativně kopírovala potenciálovou závislost, v případě DPV docházelo k prudkému poklesu ihned při pH = 4. V obou případech (DCV i DPV) však byla pozorována snížená opakovatelnost výšek píků v kyselé oblasti pH.

Na anodicky aktivovaném (oxidovaném) povrchu se potenciály pohybovaly v rozmezí +1342 mV (pH = 2) do +993 mV (pH = 11) pro DCV a od +1210 mV (pH = 2) do +870 mV (pH = 11) pro DPV, přičemž stejně jako na leštěném povrchu, byly potenciály anodické oxidace nižší v zásadité oblasti než v oblasti kyselé. Tento výrazný pokles oxidačního potenciálu byl u DCV i DPV pozorován v rozmezí pH 9–11. Proudová odezva, tedy výška píku, měla v obou případech postupně klesající charakter směrem k zásaditějším pH. V oblasti pH 10–11 pak došlo k drobnému nárůstu  $I_p$ .

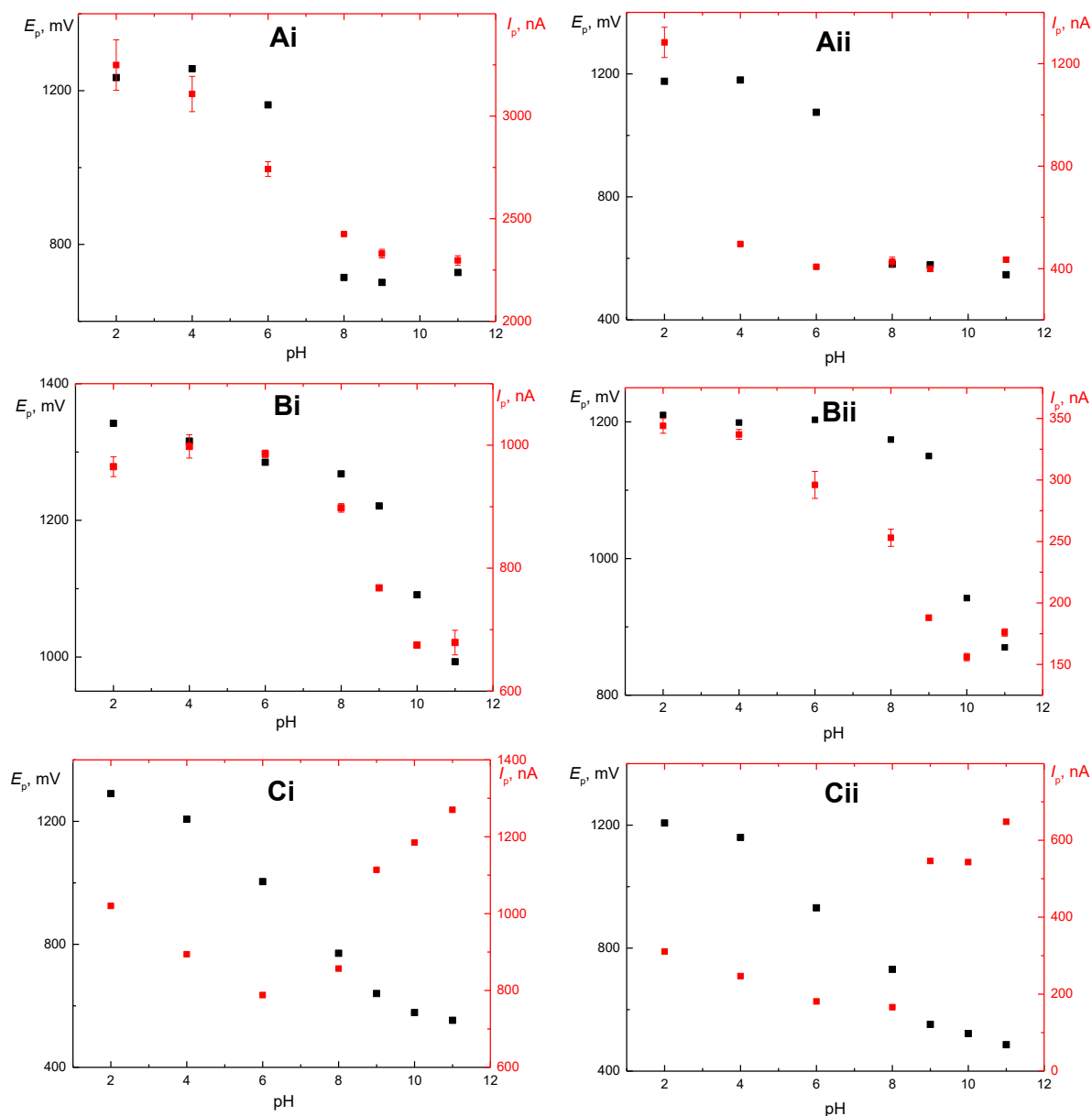
---

Z grafu (Obr. 7, B) je rovněž patrné, že v kyselé oblasti pH v rozsahu 2–6 je mechanismus anodické oxidace doplněn dalším oxidačním pochodem, což se projevuje vznikem druhého anodického signálu při potenciálu +1330 mV. Tento signál může patřit některému z vedlejších produktů oxidace, například oxidaci dimerní struktury nebo další oxidaci vzniklého fenoxylradikálu na fenoxykationt<sup>64</sup>.

Povrch připravený katodickou aktivací vykazoval potenciály oxidace v rozsahu od +1290 mV (pH = 2) do +547 mV (pH = 11) při DCV a od +1210 mV (pH = 2) do +489 mV (pH = 11) pro DPV. Závislost poklesu potenciálu má opět sigmoidální tvar, přičemž pokles je největší mezi pH 4–8. Na rozdíl od předchozích dvou povrchů, které měly povrch více či méně terminovaný kyslíkovými skupinami, na hydrogenovaném povrchu dochází k snazší oxidaci disociované formy, což lze pozorovat na nižších potenciálech oxidace v této oblasti. Tento fakt může být způsoben právě absencí elektronově bohatých kyslíkových skupin, které mohou disociovanou formu elektrostaticky odpuzovat. Pravděpodobně stejný důvod má i naprosto odlišná závislost  $I_p$  na pH. Na katodicky redukovaném povrchu byly nejvyšší proudové odezvy pozorovány v zásaditém pH. Nejdříve je možné sledovat mírný pokles v oblasti pH 2–6, přičemž v rozmezí pH 6–11 dochází k prudkému nárůstu.



**Obr. 7:** Voltamogramy fenolu ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí BR pufru o pH 2,0 až 11,0 naměřené (A) na p-BDD (doba leštění  $t = 30 \text{ s}$ ), (B) O-BDD (aktivace v  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ ,  $t = 30 \text{ s}$ ), (C) na H-BDD (aktivace v  $2,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = -2500 \text{ mV}$ ,  $t = 60 \text{ s}$ ). Měřeno metodami (i) DCV, rychlost skenu  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (ii) DPV, rychlost skenu  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Zobrazen vždy první sken.



**Obr. 8:** Závislosti  $E_p$  a  $I_p$  fenolu ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na pH v prostředí BR pufru o pH 2,0 až 11,0 naměřené na (A) p-BDD, (B) O-BDD, (C) H-BDD; podmínky aktivace povrchů viz obr. 7. Měřeno metodami (i) DCV, rychlost skenu  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (ii) DPV, rychlost skenu  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Chybové úsečky pro proudovou odezvu  $I_p$  byly vyhodnocovány jako směrodatná odchylka ( $n = 5$ ) – nevyhodnocováno pro H-BDD.



### 3.2.2 Vliv pH na elektrochemickou oxidaci *m*-kresolu

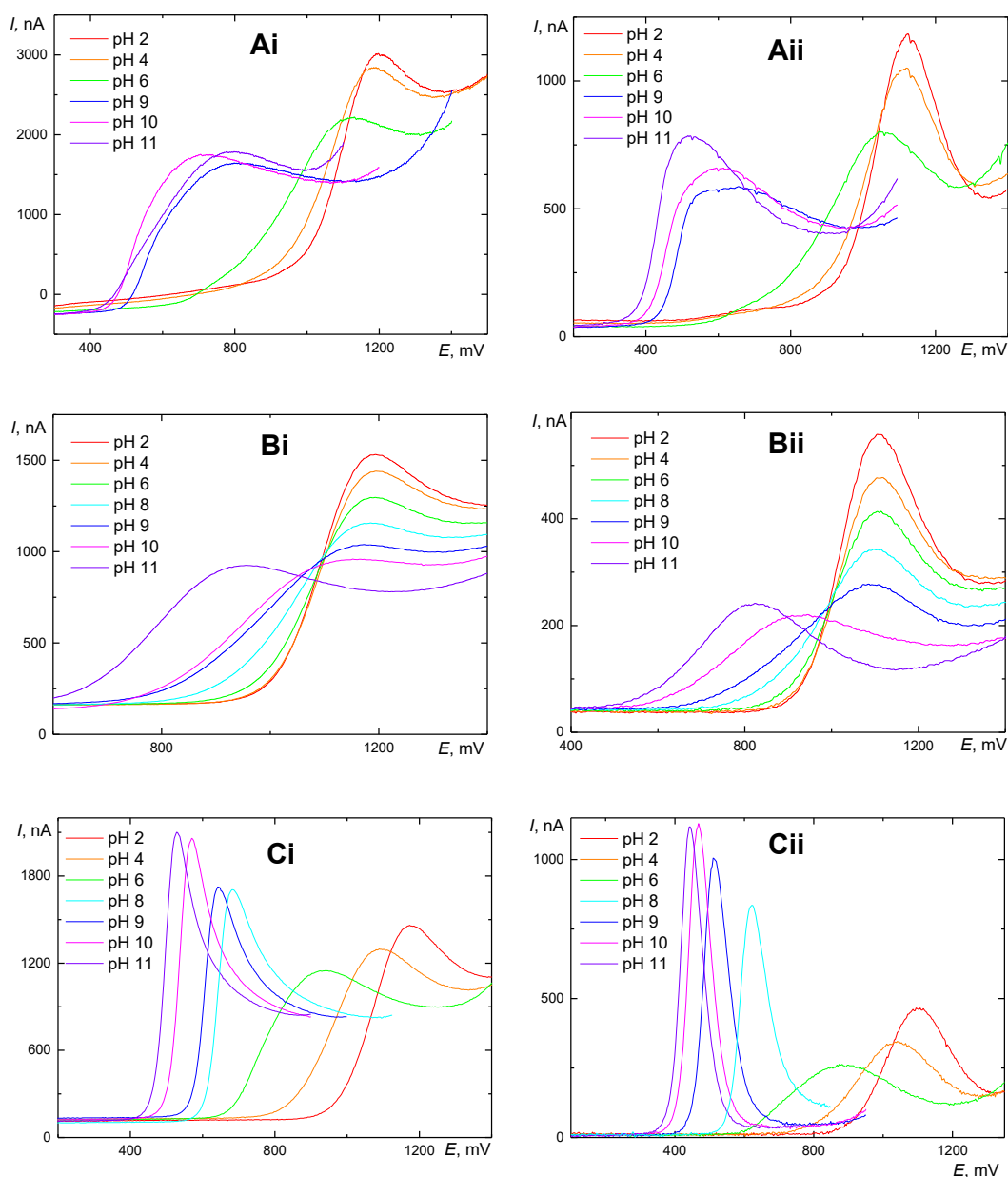
Stejným způsobem jako v předchozím případě byla závislost elektrochemické oxidace *m*-kresolu na pH sledována metodami DCV a DPV v prostředí BR pufru v rozsahu pH 2 až pH 11. Měření byla prováděna na mechanicky i elektrochemicky aktivovaném povrchu, přičemž mechanická aktivace spočívala v leštění elektrody na speciální podložce s oxidem hlinitým a elektrochemická aktivace se zakládala na aplikaci vysokého kladného či záporného potenciálu (hydrogenovaný či oxidovaný povrch). Koncentrace *m*-kresolu v měřící cele byla  $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Měření byla vždy prováděna od kyselého prostředí o pH 2 až po pH 11. Výsledné voltametrické záznamy jsou prezentovány na Obr. 9. Grafické znázornění závislostí  $E_p$  a  $I_p$  na pH jsou zobrazeny na obrázku (Obr. 10).

Na leštěném povrchu se potenciály anodické oxidace *m*-kresolu pohybovaly v rozsahu od +1196 mV (pH = 2) do +687 mV (pH = 10) pro DCV a od +1125 mV (pH = 2) do +560 mV (pH = 9) při DPV. Nejvyššího potenciálu bylo dosaženo při pH = 2, přičemž docházelo k poklesu až po pH 9, kdy k nejvýraznějšímu poklesu docházelo od pH = 6. V oblasti pH 10–11 pak došlo k opětovnému drobnému nárůstu. Nejvyšší hodnoty proudové odezvy při elektrochemické oxidaci *m*-kresolu byly zaznamenány pro pH = 2. V obou případech DCV i DPV tato hodnota klesala až po pH = 9. Následně pak došlo k drobnějšímu nárůstu v oblasti pH 9–11.

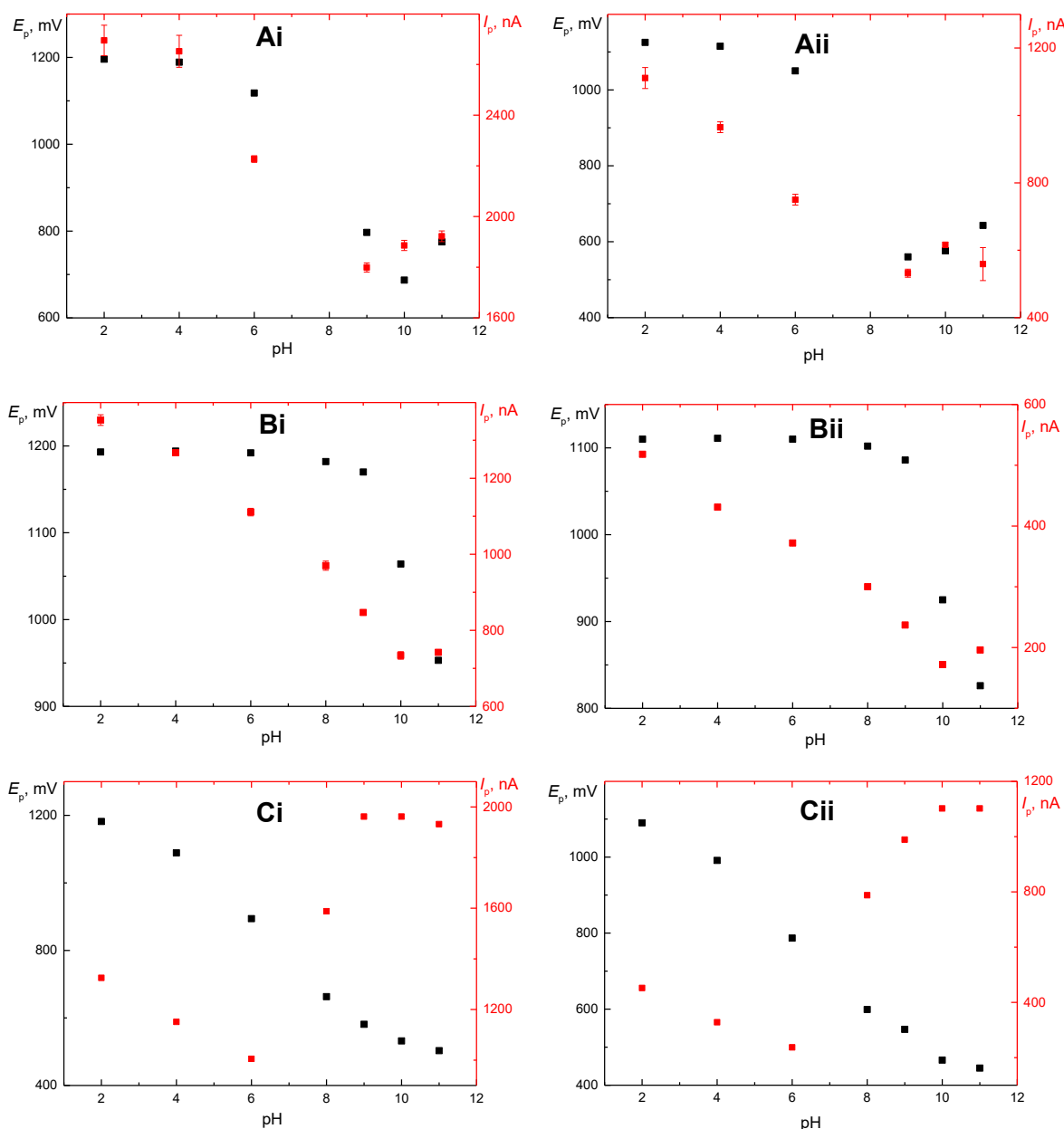
Na O-BDD byly potenciály oxidace v rozmezí od +1193 mV (pH = 2) do +953 mV (pH = 11) pro DCV a od +1110 mV (pH = 2) do +826 mV (pH = 11) pro DPV. Jak je z grafu (Obr. 10) patrné, hodnoty oxidačního potenciálu jsou stabilní až do pH = 9. Poté v oblasti pH 9–11 dochází k prudkému poklesu o zhruba 250 mV (pro DCV i DPV). Přestože tento pokles s rostoucím pH lze pozorovat jako obecný jev, na oxidovaném povrchu tento pokles není tak výrazný v porovnání s jinými typy aktivace. Tento fakt lze vysvětlit tím, že na povrchu anodicky aktivované elektrody se nacházejí částečně záporně nabitě kyslíkové skupiny, které se s disociovanou formou elektrostaticky odpuzují. Proto je anodická oxidace na O-BDD energeticky náročnější, tj. potenciál oxidace je vyšší. Nejvyšší proudové odezvy bylo dosaženo při DCV i DPV pro pH = 2, poté až do hodnoty pH 10 dochází k postupnému poklesu. V oblasti pH 10–11 pak lze pozorovat drobný nárůst  $I_p$ . V porovnání s leštěným povrchem O-BDD vykazuje větší míru opakovatelnosti v celém rozsahu pH.

Na H-BDD byly potenciály oxidace *m*-kresolu v rozmezí od +1182 mV (pH = 2) do +503 mV (pH = 11) při DCV a od +1090 mV (pH = 2) do +445 mV (pH = 11) pro DPV.

Stejně jako pro elektrochemickou oxidaci fenolu, i tato závislost má sigmoidální charakter. Nejvyššího potenciálu bylo dosaženo při pH 2, přičemž dochází k postupnému poklesu až do pH 11. Naproti tomu proudová odezva je nejvyšší v zásadité oblasti, stejně jako je tomu v případě fenolu. V oblasti pH 2–6 dochází k mírnému poklesu, zatímco od pH 6 dochází k prudkému nárůstu. V rozmezí pH 9–11 je  $I_p$  už relativně stabilní. V porovnání s oxidovaným povrchem jsou na H-BDD vyšší proudové odezvy, což potvrzuje povrchovou vodivost tohoto typu povrchu.



**Obr. 9:** Voltamogramy *m*-kresolu ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí BR pufru o pH 2,0 až 11,0 naměřené (A) na p-BDD ( $t = 30 \text{ s}$ ), (B) O-BDD ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ ,  $t = 30 \text{ s}$ ), (C) na H-BDD ( $2,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = -2500 \text{ mV}$ ,  $t = 60 \text{ s}$ ). Měřeno metodami (i) DCV, rychlost skenu  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (ii) DPV, rychlost skenu  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Zobrazen vždy první sken.

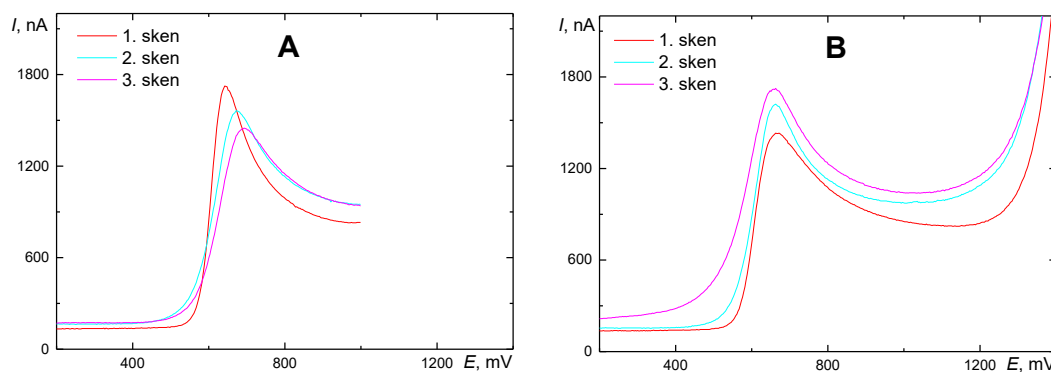


**Obr. 10:** Závislosti  $E_p$  a  $I_p$  *m*-kresolu ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na pH v prostředí BR pufru o pH 2,0 až 11,0 naměřené na (A) p-BDD, (B) O-BDD, (C) H-BDD; podmínky aktivace povrchů viz obr. 9. Měřeno metodami (i) DCV, rychlost skenu  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (ii) DPV, rychlost skenu  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Chybové úsečky pro proudovou odezvu  $I_p$  byly vyhodnocovány jako směrodatná odchylka ( $n = 5$ ) – nevyhodnocováno pro H-BDD.

### 3.2.2.1 Vliv konečného potenciálu skenu na oxidaci *m*-kresolu na H-BDD

V této krátké kapitole je prezentován vliv úniku základního elektrolytu na anodické straně na hydrogenovaný povrch BDD. Tento vliv byl studován na H-BDD pro *m*-kresol ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí BR pufru o  $\text{pH} = 8$  metodou DCV. Stejně jako při každém měření na tomto typu povrchu, byla elektroda hydrogenována před každým jednotlivým skenem, přičemž v jednom případě byl potenciálový program včas zastaven (Obr. 11, A) před únikem základního elektrolytu při potenciálu +1000 mV a v druhém pokusu byl sken ponechán až do oblasti úniku (Obr. 11, B). Z obrázku (A) je patrné, že pouze proces hydrogenace nestačí na úplné vyčištění povrchu elektrody, jelikož při opakovaných skenech docházelo k poklesu proudové odezvy *m*-kresolu a posunu potenciálu směrem k pozitivnějším hodnotám. V druhém případě, kdy byl sken ponechán až na konec potenciálového okna, kde dochází k elektrolytickému rozkladu vody a vzniku hydroxylových radikálů, byl pozorován opačný efekt. Docházelo k mírnému zvýšení proudové odezvy *m*-kresolu, přičemž potenciál zůstával stejný. Zároveň se zvyšoval proud pozadí, tj. zvyšovala se i diferenciální kapacita elektrodové dvojvrstvy. Lze to přisuzovat anodické oxidaci povrchu a zavedení skupin obsahujících kyslík vedoucí k narušení povrchu H-BDD.

Cílem této kapitoly bylo ukázat dvě věci. Prvním, že proces hydrogenace nestačí na úplné vyčištění povrchu od oxidačních produktů *m*-kresolu; z tohoto důvodu byly elektrody vždy leštěny před každou jednotlivou sérií měření jedné látky při jednom  $\text{pH}$ . Druhým cílem této kapitoly bylo ukázat, jak důležitá je volba konečného potenciálu skenu na H-BDD, aby nedocházelo k jeho konverzi na O-BDD a ke zkreslení naměřených údajů.



**Obr. 11:** DC voltamogramy *m*-kresolu ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí BR pufru o pH 8,0 naměřené na H-BDD ( $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = -2500 \text{ mV}$ ,  $t = 60 \text{ s}$ ) (A) pro konečný potenciál +1000 mV mimo oblast úniku základního elektrolytu; (B) pro konečný potenciál +1400 mV v oblasti úniku základního elektrolytu. Rychlost skenu  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### 3.2.3 Vliv pH na elektrochemickou oxidaci 3-MP

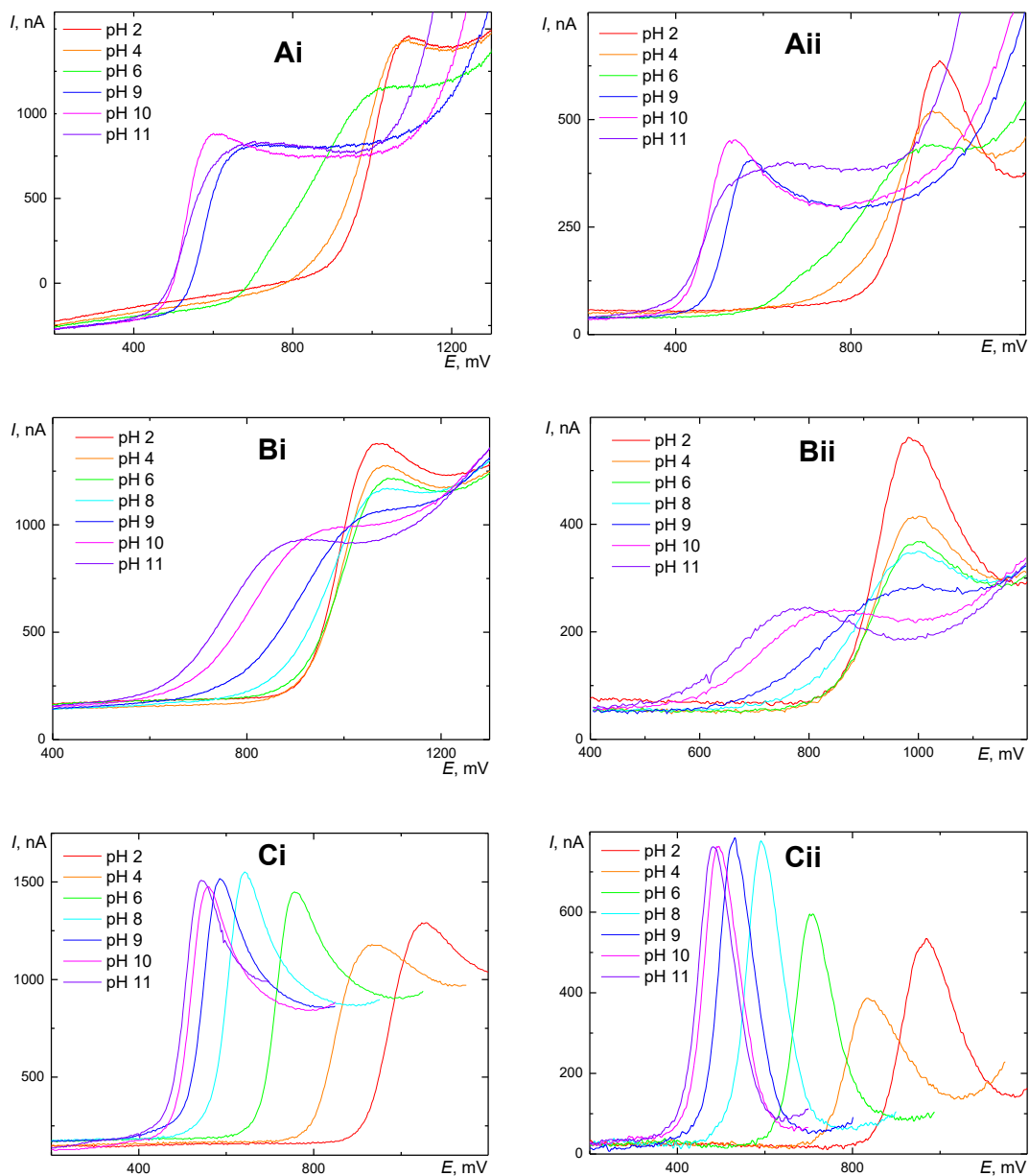
Závislost elektrochemické oxidace 3-MP na pH byla sledována metodami DCV a DPV v prostředí BR pufru v rozsahu pH 2 až 11. Měření byla prováděna postupně na všech typech povrchů, p-BDD, O-BDD a H-BDD. Koncentrace *m*-kresolu v měřící cele byla  $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Měření byla vždy prováděna od kyselého prostředí o pH 2 až po pH 11. Voltamogramy jsou vyobrazeny v grafech na obrázku (Obr. 12). Grafické znázornění závislosti  $E_p$  a  $I_p$  na pH jsou zobrazeny na obrázku (Obr. 13).

Na mechanicky aktivovaném povrchu se potenciály anodické oxidace 3-MP pohybovaly v rozsahu od +1091 mV (pH = 2) do +599 mV (pH = 9) pro DCV a od +1002 mV (pH = 2) do +530 mV (pH = 10) pro DPV. Nejvyšší oxidační potenciál byl zaznamenán při pH = 2, přičemž v oblasti pH 2–10 docházelo k jeho posunu k méně kladným hodnotám, což značí, že v zásaditějším prostředí probíhá oxidace snáze. Nejvýraznější pokles je od pH 6. Závislost proudové odezvy do jisté míry kopíruje závislost potenciálu, přičemž nejvyšší hodnoty byly zaznamenány pro pH = 2. V oblasti pH 2–9 docházelo k poklesu. V obou případech DCV i DPV je výrazně lepší pík pro pH = 10, v oblasti blízké disociační konstantě ( $pK_a = 9,65$ ). Obecně však lze říci, že na mechanicky aktivovaném povrchu vykazuje 3-MP nejvyšší stabilitu v kyselém pH, kde ještě není -OH skupina disociována. V zásaditějším prostředí 3-MP poskytuje špatně

vyhodnotitelné píky, které mohou být způsobeny vedlejšími oxidačními reakcemi a tvorbou pasivačních produktů.

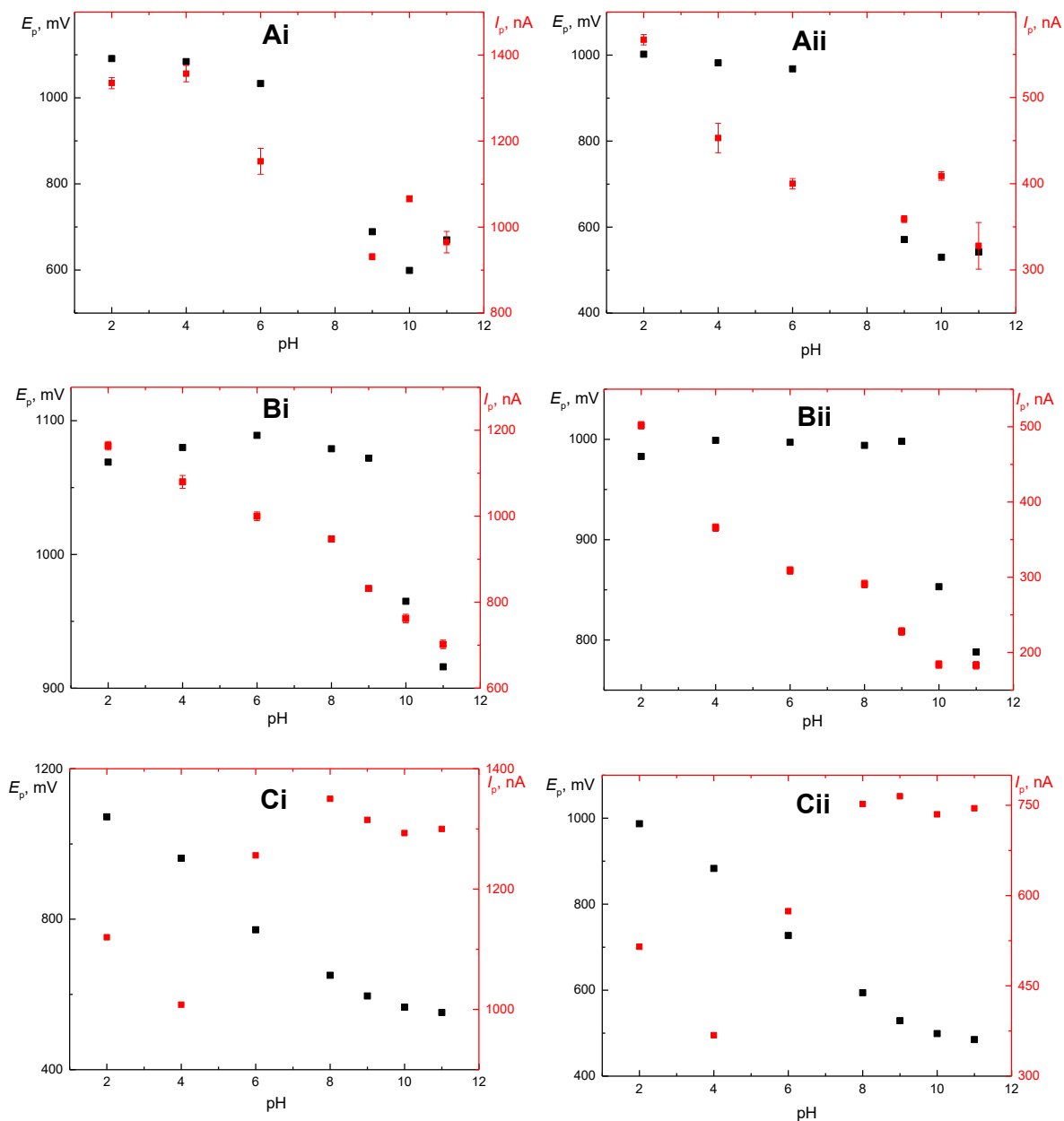
Na anodicky aktivovaném povrchu byly oxidační potenciály v rozmezí od +1089 mV (pH = 6) do +916 mV (pH = 11) pro DCV a od +999 mV (pH = 4) do +788 mV (pH = 11) pro DPV. Z grafu (Obr. 13) je patrné, že potenciály oxidace jsou relativně stabilní v rozsahu pH 2–9. Následně poté dochází k prudkému poklesu při DCV i DPV, z čehož vyplývá, že disociovaná forma potřebuje pro svou elektrochemickou oxidaci nižší energii. Stejně jako v předchozích případech, nejvyšší hodnota proudové odezvy byla zaznamenána při pH = 2, přičemž s rostoucím pH postupně klesala. Tento fakt lze vysvětlit tím, že s rostoucím pH roste i stupeň disociace. Záporně nabitá disociovaná forma je více odpuzována částečně záporným nábojem oxidovaného povrchu a dochází tak ke snížení  $I_p$ . V porovnání s leštěným povrchem O-BDD vykazuje větší míru opakovatelnosti v celém rozsahu pH.

Na katodicky aktivovaném povrchu 3-MP vykazoval oxidační potenciály od +1072 mV (pH = 2) do +552 mV (pH = 11) při DCV a od +987 mV (pH = 2) do +485 mV (pH = 11) pro DPV. Závislost  $E_p$  na pH má sigmoidální charakter, přičemž nejvyššího potenciálu bylo dosaženo při pH = 2, následně poté dochází k postupnému poklesu až do pH 11. Naproti tomu proudová odezva je nejvyšší v zásadité oblasti, stejně jako je tomu v případě fenolu. V oblasti pH 2–6 dochází k mírnému poklesu, zatímco od pH 6 dochází k prudkému nárustu. V rozmezí pH 9–11 je  $I_p$  už relativně stabilní. V porovnání s oxidovaným povrchem jsou na H-BDD vyšší proudové odezvy, což potvrzuje povrchovou vodivost tohoto typu povrchu.



**Obr. 12:** Voltamogramy 3-MP ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí BR pufru o pH 2,0 až 11,0 naměřené (A) na p-BDD ( $t = 30 \text{ s}$ ), (B) O-BDD ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ ,  $t = 30 \text{ s}$ ), (C) na H-BDD ( $2,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = -2500 \text{ mV}$ ,  $t = 60 \text{ s}$ ). Měřeno metodami (i) DCV, rychlost skenu  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (ii) DPV, rychlost skenu  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Zobrazen vždy první sken.





**Obr. 13:** Závislosti  $E_p$  a  $I_p$  3-MP ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na pH v prostředí BR pufru o pH 2,0 až 11,0 naměřené na (A) p-BDD, (B) O-BDD, (C) H-BDD; podmínky aktivace povrchů viz obr. 12. Měřeno metodami (i) DCV, rychlost skenu  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (ii) DPV, rychlost skenu  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Chybové úsečky pro proudovou odezvu  $I_p$  byly vyhodnocovány jako směrodatná odchylka ( $n = 5$ ) – nevyhodnocováno pro H-BDD.

### 3.2.4 Vliv pH na elektrochemickou oxidaci 3-HBA

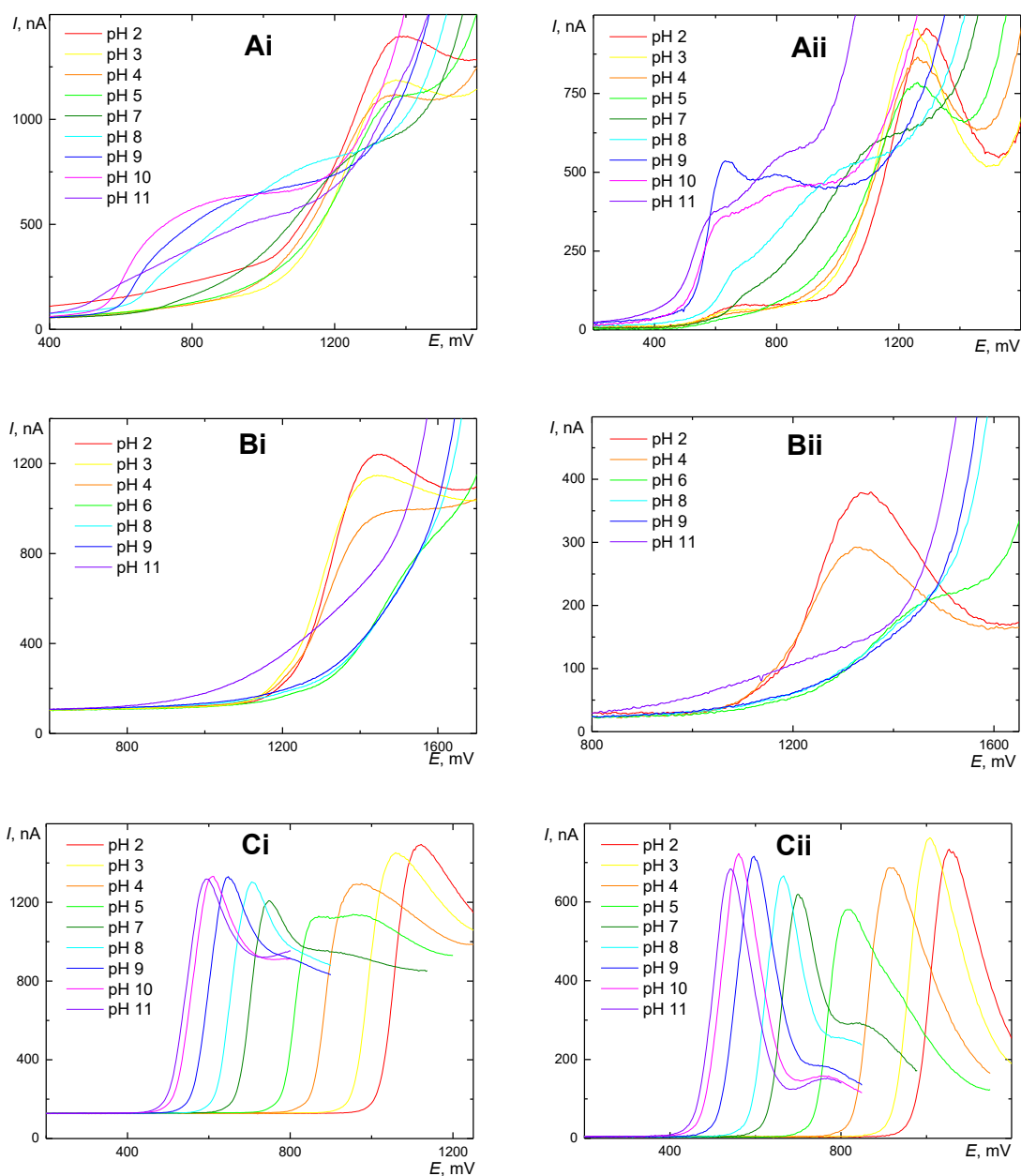
Další studovanou fenolickou sloučeninou byla 3-HBA. Stejným způsobem byla studována závislost anodické oxidace na pH s použitím metod DCV a DPV na mechanicky i elektrochemicky aktivovaných površích. Koncentrace 3-HBA v měřící cele byla  $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Měření byla vždy prováděna od kyselého prostředí o pH 2 až po pH 11. Voltamogramy jsou vyobrazeny v grafech na obrázku (Obr. 14). Grafické znázornění závislostí  $E_p$  a  $I_p$  na pH jsou zobrazeny na obrázku (Obr. 15).

Potenciály oxidace na p-BDD se pro 3-HBA pohybovaly v rozsahu od +1377 mV (pH = 2) do +835 mV (pH = 11) pro DCV a od +1285 mV (pH = 2) do +602 mV (pH = 11) pro DPV. Závislost potenciálu oxidace 3-HBA vykazuje sigmoidální charakter, kdy k největšímu poklesu dochází v oblasti pH 8–9 (pro DCV i DPV). Závislost  $I_p$  na pH má rovněž sigmoidální charakter, přičemž k výraznějšímu poklesu dochází mezi pH 5 a pH 9. Z grafů pH závislosti je patrné, že v zásadité oblasti od pH 7 do pH 11 vykazují 3-HBA špatně vyhodnitelné a kvantifikovatelné píky. Metodou DPV bylo zjištěno, že dochází k objevování dalšího signálu s potenciálem zhruba +800 mV. To lze spojit do souvislosti s disociací obou skupin ( $pK_{a,1} = 4,06$ ;  $pK_{a,2} = 9,92$ ) a interakcí s povrchem elektrody a ovlivnění tak mechanismu elektrochemické oxidace. Stejný jev byl pozorován při elektrochemické oxidaci fenolické kyseliny homovanilové<sup>65</sup>.

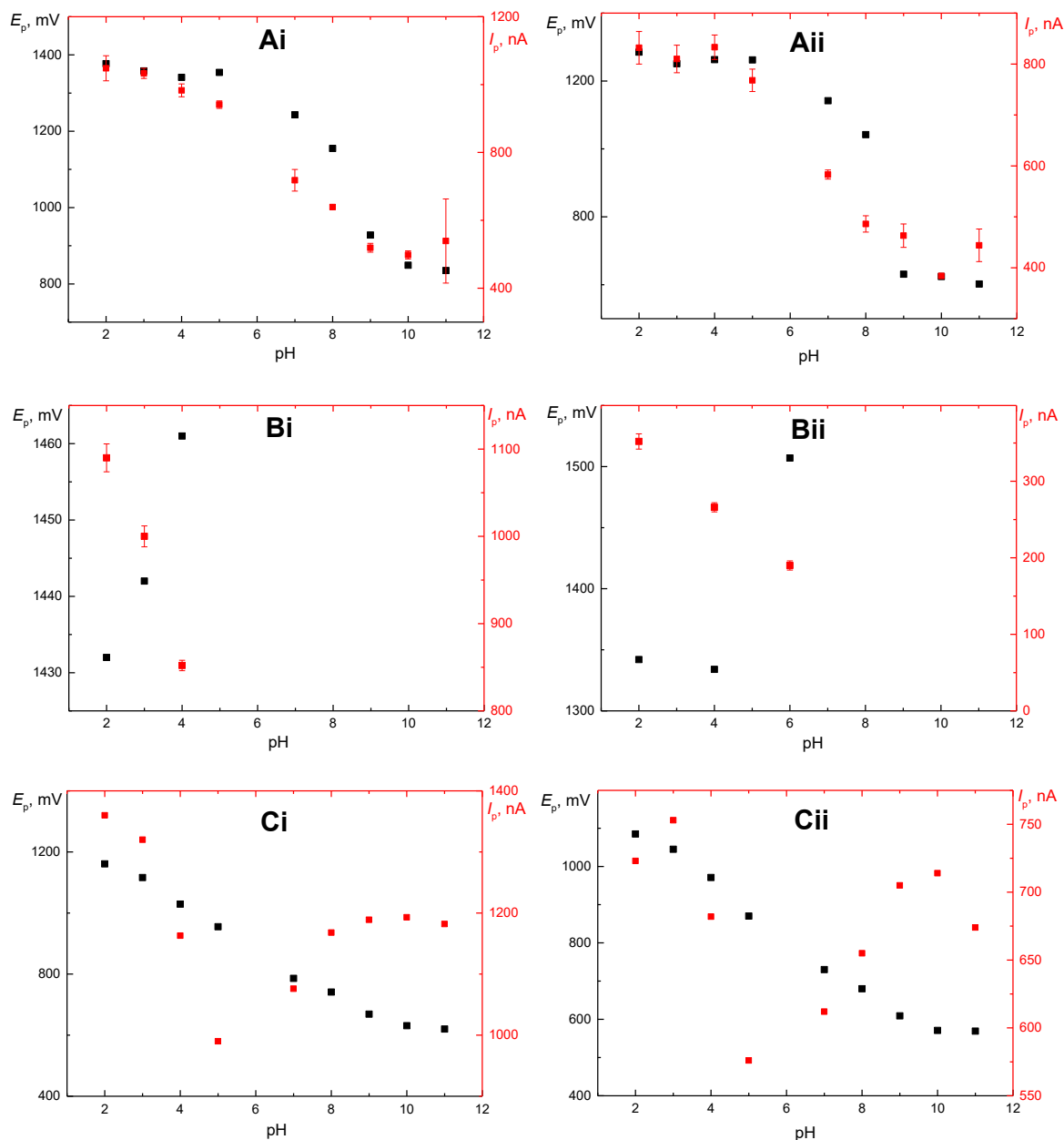
Naprosto odlišné chování 3-HBA od ostatních fenolických látek bylo možné pozorovat na anodicky aktivovaném povrchu. Bylo zjištěno, že s rostoucím pH je elektrochemická oxidace fenolických kyselin náročnější. Tento fakt lze vysvětlit postupnou až úplnou disociací obou disociovatelných skupin a pravděpodobně k elektrostatickému odpuzování s částečně záporným nábojem O-BDD. Právě kvůli dvěma disociovatelným skupinám namísto jedné je oxidace nejen energeticky náročnější, což se projevuje postupným zvyšováním oxidačních potenciálů až po konec potenciálového okna, ale docházelo i k postupnému snižování proudové intenzity. V prezentovaných voltamogramech tak lze vyhodnotit pouze křivky v kyselé oblasti pH 2–4.

---

Naproti tomu na hydrogenovaném povrchu probíhala elektrochemická oxidace 3-HBA v celém rozsahu pH. Oxidační potenciály se pohybovaly v rozmezí +1161 mV (pH = 2) do +620 mV (pH = 11) při DCV a od +1085 mV (pH = 2) do +569 mV (pH = 11) pro DPV. Závislost  $E_p$  na pH má mírný sigmoidální charakter, přičemž nejvyššího potenciálu bylo dosaženo při pH = 2 a následně v celém rozsahu pH dochází k postupnému snižování, a tak i snazší anodické oxidaci. Z grafu pH závislosti je patrné, že nedochází k přílišným změnám  $I_p$ , které je v celém rozsahu relativně stabilní. Při DCV bylo zjištěno, že při pH = 7 dochází k objevení druhého, těžko kvantifikovatelného signálu při potenciálu +1136 mV. Stejně jako v případě mechanického leštění lze tento děj spojit s disociací obou skupin a tak možné změně mechanismu oxidace.



**Obr. 14:** Voltamogramy 3-HBA ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí BR pufru o pH 2,0 až 11,0 naměřené (A) na p-BDD ( $t = 30 \text{ s}$ ), (B) O-BDD ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ ,  $t = 30 \text{ s}$ ), (C) na H-BDD ( $2,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = -2500 \text{ mV}$ ,  $t = 60 \text{ s}$ ). Měřeno metodami (i) DCV, rychlost skenu  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (ii) DPV, rychlost skenu  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Zobrazen vždy první sken.



**Obr. 15:** Závislosti  $E_p$  a  $I_p$  3-HBA ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na pH v prostředí BR pufru o pH 2,0 až 11,0 naměřené na (A) p-BDD, (B) O-BDD, (C) H-BDD; podmínky aktivace povrchů viz obr. 14. Měřeno metodami (i) DCV, rychlost skenu  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (ii) DPV, rychlost skenu  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Chybové úsečky pro proudovou odezvu  $I_p$  byly vyhodnocovány jako směrodatná odchylka ( $n = 5$ ) – nevyhodnocováno pro H-BDD.

### 3.2.5 Vliv pH na elektrochemickou oxidaci 3-HPPA

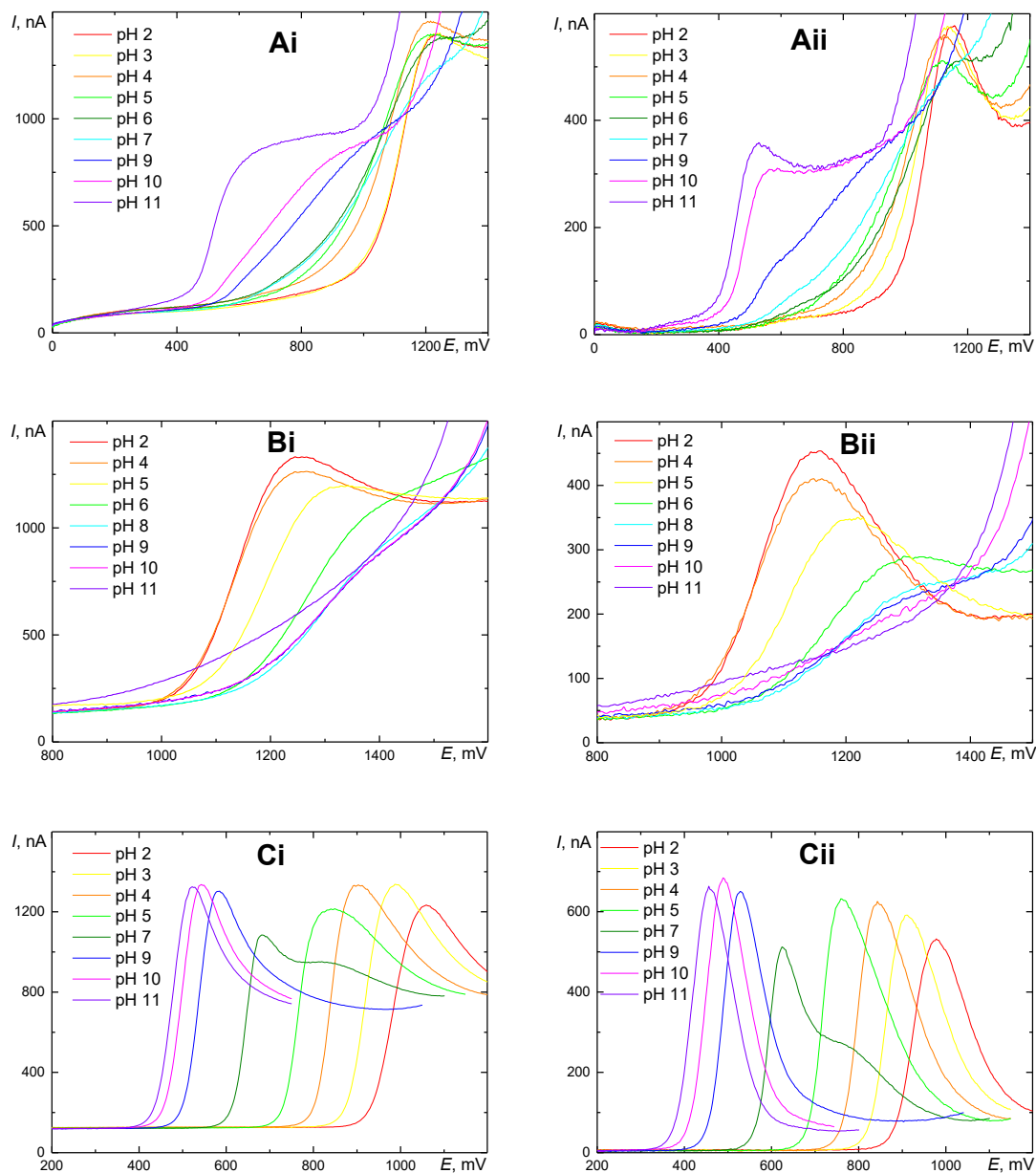
Druhou studovanou fenolickou kyselinou byla 3-HPPA. Stejným způsobem byla studována závislost anodické oxidace na pH s použitím metod DCV a DPV na mechanicky i elektrochemicky aktivovaných površích. Koncentrace 3-HPPA v měřicí cele byla  $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Měření byla vždy prováděna od kyselého prostředí o pH 2 až po pH 11. Voltamogramy jsou vyobrazeny v grafech na obrázku (Obr. 16). Závislosti  $E_p$  a  $I_p$  na pH jsou uvedeny na obrázku (Obr. 17). Bylo zjištěno, že elektrochemické chování této druhé fenolické kyseliny bylo obdobné jako v předchozím případě pro 3-HBA.

Na leštěném povrchu se potenciály oxidace pro 3-HPPA pohybovaly v rozmezí od +1231 mV (pH = 2) do +652 mV (pH = 11) pro DCV a od +1151 mV (pH = 2) do +521 mV (pH = 11) pro DPV. V oblasti pH 2–7 byla hodnota oxidačního potenciálu relativně stabilní. Poté došlo k prudkému poklesu. Závislost  $I_p$  na pH má obdobný charakter, tedy že v rozmezí pH 2–7 má odezva stabilní charakter, přičemž od pH 7 do pH 10 dochází k poklesu a zhoršení vykreslení píků, což může být následkem disociace obou skupin ( $pK_{a1} = 4,21$ ;  $pK_{a2}$  nenalezeno). Z grafu je patrné, že při pH = 11 došlo ke stabilizaci odezvy, a tedy i mírnému zvýšení  $I_p$ . Metodou DPV byla také zaznamenána zhoršená opakovatelnost v oblasti pH 7–11.

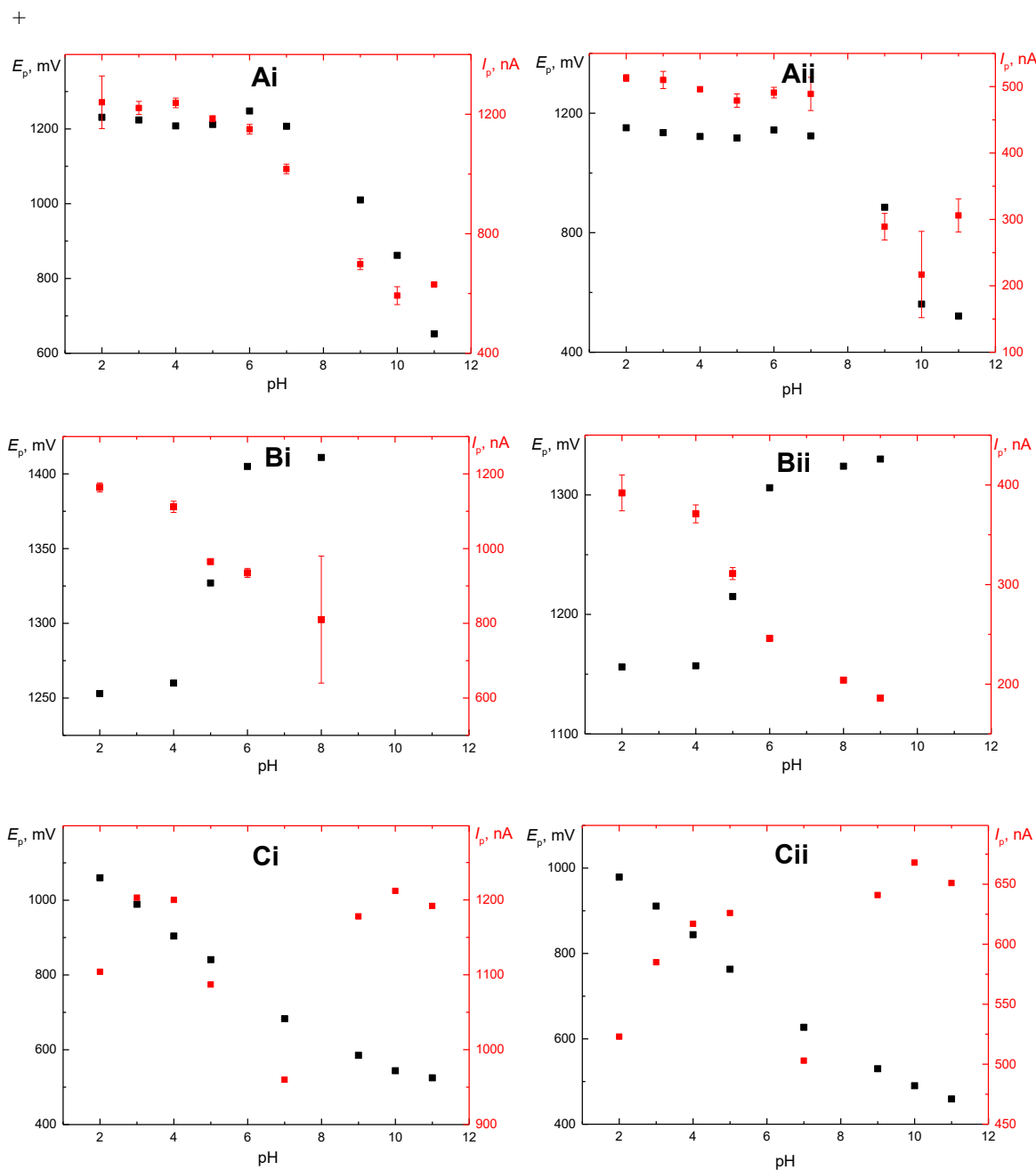
Na oxidovaném povrchu se 3-HPPA chovala obdobně jako předchozí fenolická kyselina 3-HBA. Na rozdíl od předešlé kyseliny se zde podařilo zaznamenat v rozsahu potenciálového okna více píků. Z grafu je zřejmé, že závislosti  $E_p$  i  $I_p$  na pH má sigmoidální charakter, přičemž potenciály se pohybují v rozmezí +1253 mV (pH = 2) do +1411 mV (pH = 8) pro DCV a od +1156 mV (pH = 2) do +1330 mV (pH = 9) pro DPV. V obou případech však dochází k postupnému snižování intenzity a posunu oxidačního potenciálu za hranici potenciálového okna. Stejně jako v předchozím případě je možné si tento jev vysvětlit disociací obou disociovatelných skupin a následnému elektrostatickému odpuzování s částečně záporným nábojem povrchu O-BDD.

Na H-BDD probíhala anodická oxidace 3-HPPA v rozmezí potenciálů +1085 mV (pH = 2) do +542 mV (pH = 11) při DCV a od +1001 mV (pH = 2) do +472 mV (pH = 11) pro DPV. Závislost  $E_p$  na pH má relativně lineární charakter s postupným poklesem 69 mV/pH (pro DCV) a 65 mV/pH (pro DPV). Závislost změnám  $I_p$  na pH má prakticky stejný charakter jako pro 3-HBA. Proudová odezva je tak relativně konstantní v celém rozsahu pH až na pH = 7, kdy se objevuje další, špatně vyhodnotitelný pík při potenciálu

+810 mV, což si lze vysvětlit změnou mechanismu oxidace z důvodů disociace obou skupin.



**Obr. 16:** Voltamogramy 3-HPPA ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí BR pufru o pH 2,0 až 11,0 naměřené (A) na p-BDD ( $t = 30 \text{ s}$ ), (B) O-BDD ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ ,  $t = 30 \text{ s}$ ), (C) na H-BDD ( $2,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = -2500 \text{ mV}$ ,  $t = 60 \text{ s}$ ). Měřeno metodami (i) DCV, rychlost skenu  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (ii) DPV, rychlost skenu  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Zobrazen vždy první sken.



**Obr. 17:** Závislosti  $E_p$  a  $I_p$  3-HPPA ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na pH v prostředí BR pufru o pH 2,0 až 11,0 naměřené na (A) p-BDD, (B) O-BDD, (C) H-BDD; podmínky aktivace povrchů viz obr. 16. Měřeno metodami (i) DCV, rychlost skenu  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (ii) DPV, rychlost skenu  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Chybové úsečky pro proudovou odezvu  $I_p$  byly vyhodnocovány jako směrodatná odchylka ( $n = 5$ ) – nevyhodnocováno pro H-BDD.



### 3.2.6 Vliv pH na elektrochemickou oxidaci 3-NP

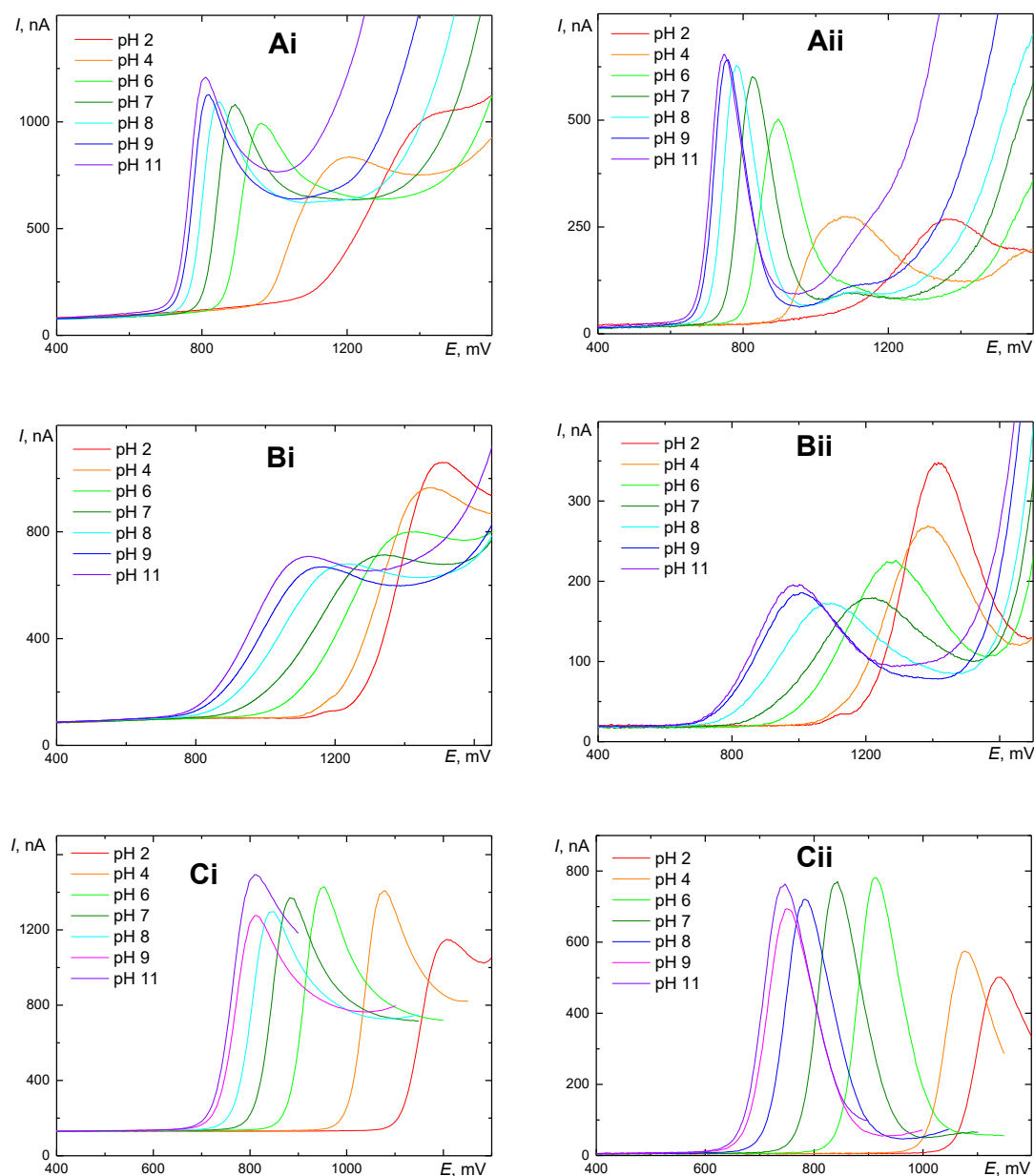
Ke sledování vlivu pH na elektrochemickou odezvu 3-NP byly použity metody DCV a DPV v prostředí BR pufru v rozsahu pH 2 až 11. Jelikož došlo ke zničení elektrody od firmy Windsors Scientific používané pro ostatní studované látky z důvodů silné pasivace a nemožnosti odstranit pasivační film dosavadním způsobem leštění, byla elektroda nahrazena od aktuálního dodavatele BioLogic a změněna byla též lešticí podložka. Proto je zde použito leštění na speciální lešticí sadě (Elektrochemické detektory, Turnov, ČR), které bylo účinné. Elektrochemická aktivace anodickou oxidací a katodickou redukcí byla zachována. Koncentrace 3-NP v měřicí cele byla  $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Měření byla prováděna od kyselého prostředí o pH 2 až po pH 11. Výsledné voltamogramy jsou zobrazeny v grafech na obrázku (Obr. 18).

Bylo zjištěno, že elektrochemická oxidace 3-NP na mechanicky aktivovaném povrchu probíhá při potenciálech v rozmezí od +1441 mV (pH = 2) do +805 mV (pH = 11) při DCV a od +1353 mV (pH = 2) do +747 mV (pH = 11) pro DPV. Z grafu závislosti  $E_p$  a  $I_p$  na pH (Obr. 19) lze usuzovat na exponenciální či polynomičnou závislost poklesu potenciálu se vzrůstajícím pH. Proudová závislost na pH má *de facto* v obou případech sigmoidální charakter, přičemž k nejvýraznějšímu nárůstu dochází v oblasti pH 4–7. V zásadité oblasti pH 7–11 je  $I_p$  již relativně konstantní.

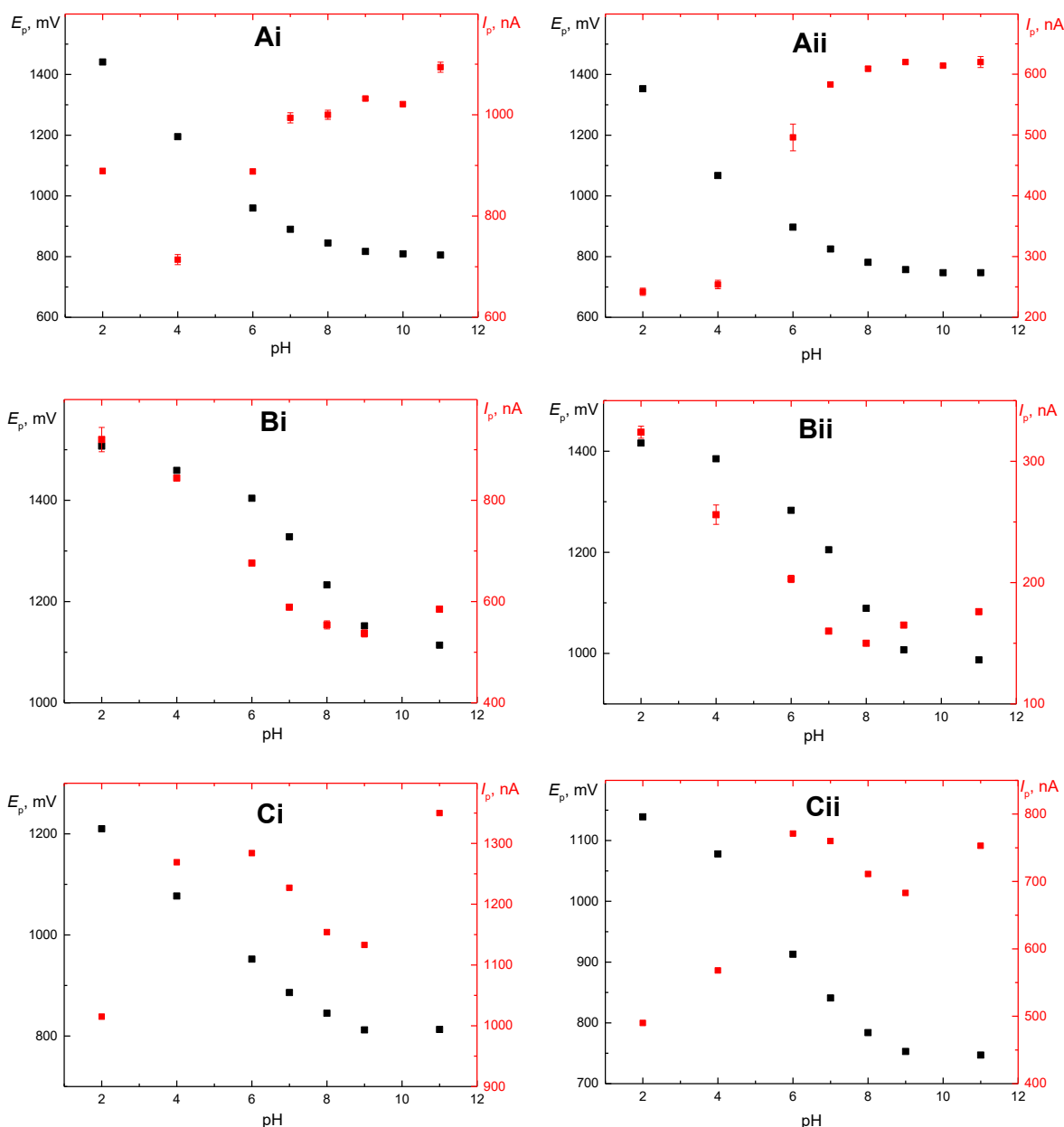
Na O-terminovaném povrchu BDD se potenciály pohybovaly v rozmezí +1507 mV (pH = 2) do +1114 mV (pH = 11) pro DCV a od +1416 mV (pH = 2) do +987 mV (pH = 11) pro DPV. Na rozdíl od leštěného povrchu, zde má závislost  $E_p$  na pH sigmoidální charakter, přičemž k nejprudšímu poklesu dochází v oblasti pH 6–9. Proudová odezva v obou případech klesala od pH 2 do pH 8. V oblasti pH 8–11 lze považovat  $I_p$  za relativně konstantní.

Povrch připravený katodickou redukcí vykazoval potenciály oxidace v rozsahu od +1239 mV (pH = 2) do +829 mV (pH = 11) při DCV a od +1154 mV (pH = 2) do +757 mV (pH = 11) pro DPV. Stejně jako je tomu na p-BDD, i zde v oblasti pH 2–9 dochází k významnému poklesu potenciálů prakticky lineárně se směrnici 58 mV/pH pro DCV a 60 mV/pH při DPV. Jak je patrné z grafu, tak nejnižší  $I_p$  pro 3-NP byly zaznamenány v kyselé oblasti, přičemž v oblasti pH 6–9 dochází k stabilizaci a proudová odezva má zde

jen nepatrný klesající charakter s rostoucím pH. Z grafu je patrné, že při pH = 11 došlo k opětovnému nárustu  $I_p$  při DCV i DPV.



**Obr. 18:** Voltamogramy 3-NP ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí BR pufru o pH 2,0 až 11,0 naměřené (A) na p-BDD ( $t = 30 \text{ s}$ ), (B) O-BDD ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ ,  $t = 30 \text{ s}$ ), (C) na H-BDD ( $2,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = -2500 \text{ mV}$ ,  $t = 60 \text{ s}$ ). Měřeno metodami (i) DCV, rychlost skenu  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (ii) DPV, rychlost skenu  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Zobrazen vždy první sken.



**Obr. 19:** Závislosti  $E_p$  a  $I_p$  3-NP ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) na pH v prostředí BR pufru o pH 2,0 až 11,0 naměřené na (A) p-BDD, (B) O-BDD, (C) H-BDD; podmínky aktivace povrchů viz obr. 16. Měřeno metodami (i) DCV, rychlost skenu  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (ii) DPV, rychlost skenu  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Chybové úsečky pro proudovou odezvu  $I_p$  byly vyhodnocovány jako směrodatná odchylka ( $n = 5$ ) – nevyhodnocováno pro H-BDD.

### 3.3 Hammettovy korelace

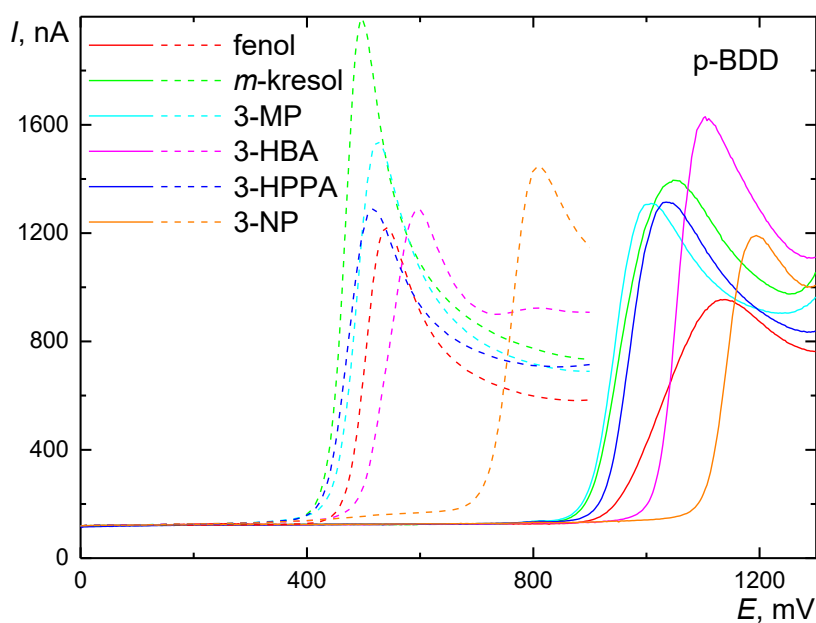
V této kapitole jsou prezentovány a diskutovány vztahy mezi strukturou studovaných fenolických látek a potenciálem elektrochemické oxidace na základě Hammettových substitučních konstant  $\sigma_m$ , které byly získány z publikace<sup>11</sup>.

Jelikož v průběhu práce byly vystřídány dva postupy leštění a více BDD elektrod, byla korelace prováděna v jeden pracovní den, aby byla zajištěna co největší spolehlivost těchto výsledků. Hodnoty byly získány pouze metodou DCV v prostředí BR pufru v rozsahu pH = 2 a pH = 11. Tato pH byla vybrána z důvodu, že sloučeniny nebyly ovlivněny již výraznou změnou disociace, v kyselém pH se nacházejí všechny funkční skupiny prakticky v nedisociované formě, zatímco v zásaditém pH jsou disociovány zcela. Měřeno bylo na mechanicky, anodicky i katodicky aktivovaném povrchu. Leštění bylo prováděnou už výhradně se speciální lešticí sadou (Elektrochemické detektory, Turnov, ČR) pro všechny studované látky. Jejich koncentrace v měřící cele byla  $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Bylo zjištěno, že na elektrochemickou oxidaci nemá vliv pouze pH a způsob předúpravy BDD, ale i jednotlivé substituenty, které svými indukčními a mezomerními efekty ovlivňují fyzikálně-chemické charakteristiky.

### 3.3.1 Mechanicky aktivovaný – leštěný povrch

První povrch, pro který byla provedena Hammettova korelace, byl mechanicky aktivovaný leštěním. Naměřené voltamogramy jsou na obrázku (Obr. 20). Z tohoto grafu je již patrné, že substituenty výrazně ovlivňují potenciál oxidačního píku, jelikož hustota elektronů v delokalizovaném systému  $\pi$ -elektronů na benzenovém jádře je ovlivněna, součtem jejich indukčních a mezomerních efektů.



**Obr. 20:** Voltamogramy všech studovaných fenolických sloučenin ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí BR pufru o pH 2,0 (plná čára) a 11,0 (přerušovaná čára) naměřené na p-BDD (doba leštění  $t = 30 \text{ s}$ ). Měřeno metodou DCV, rychlost skenu  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Zobrazen vždy první sken.

**Tab. 3:** Hodnoty  $E_p$  a  $I_p$  pro jednotlivé různě substituované fenolické látky ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí BR pufru o pH 2,0 a 11,0 naměřené na p-BDD (doba leštění  $t = 30 \text{ s}$ ). Měřeno metodou DCV, rychlost skenu  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

	R-	Indukční efekt	Mezomerní efekt	$\sigma_m$	$I_p, \text{nA}$	$E_p, \text{mV}$
pH = 2	-H			0	825.7	1134
	-CH <sub>3</sub>	+		-0.07	1267	1049
	-OCH <sub>3</sub>	-	+	0.11	1181	1007
	-COOH		-	0.35	1500	1105
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	+		-0.03	1181	1035
	-NO <sub>2</sub>	-	-	0.71	1051	1193
pH = 11	-H			0	1097	540
	-CH <sub>3</sub>	+		-0.07	1857	498
	-OCH <sub>3</sub>	-	+	0.11	1389	525
	-COOH		-	0.35	1141	595
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	+		-0.03	1153	516
	-NO <sub>2</sub>	-	-	0.71	1262	810

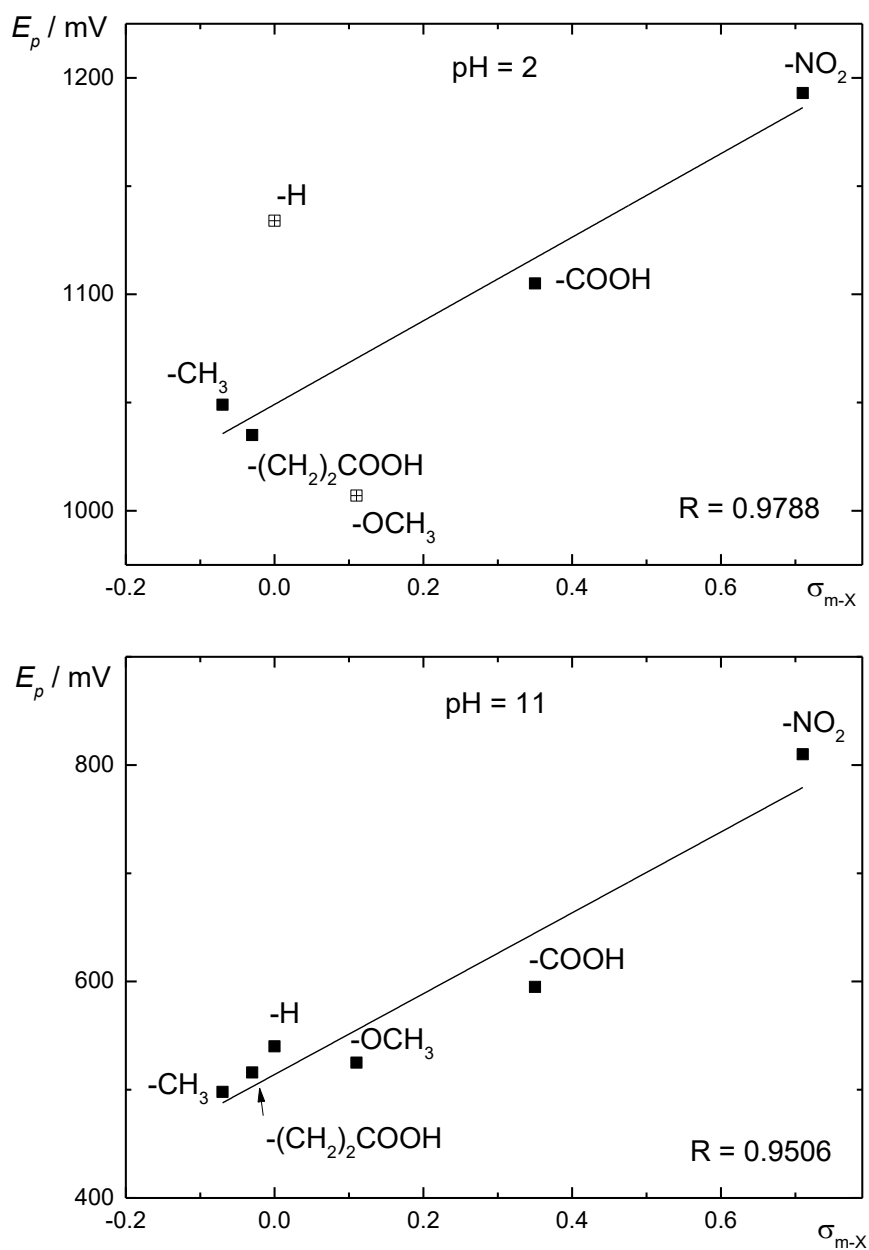
Experimentálně získané hodnoty oxidačních potenciálů anodických píků byly korelovány s Hammettovými substitučními konstantami, přičemž výsledné grafy pro pH 2 a pH 11 je možné vidět na obrázku (Obr. 21). Jak je z grafů patrné, lze sestavit lineární korelaci mezi hodnotami  $\sigma_m$  a potenciály oxidace a vyhodnotit korelační koeficient.

V kyselém prostředí o pH = 2 je evidentní odlehlost nesubstituovaného fenolu a fenolu substituovaného methoxy skupinou (3-MP). Jednoduchou příčinu tohoto jevu je těžké odvodit, potenciál oxidace může být např. ovlivněn i adsorpčními jevy. V případě methoxyfenolu, který má méně kladný oxidační potenciál než je očekáváno, připadá v úvahu odlišný mechanismus oxidace zahrnující stabilizaci fenoxyradikálu odštěpením metanolu, jak bylo popsáno pro další fenolické sloučeniny<sup>66-68</sup>. Pokud jsou tyto dvě sloučeniny z korelace vyřazeny, vzniklá lineární závislost má směrnici  $213 \pm 17 \text{ mV}$  ( $R = 0,9788$ ); se zahrnutím obou pak  $169 \pm 79 \text{ mV}$  ( $R = 0,6468$ ). Substituenty zvyšující elektronovou hustotu na benzenovém jádře jako jsou -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>, ale

i  $-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$  vykazující kladný indukční ( $-\text{CH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ ) nebo mezomerní ( $-\text{OCH}_3$ ) způsobily posun oxidační potenciál k nižším hodnotám, což značí usnadnění elektrochemické oxidace v souladu se zvýšením elektronové hustoty. Naproti tomu skupina  $-\text{NO}_2$  a  $-\text{COOH}$ , které mají výrazný záporný mezomerní efekt. tj. schopnost snižovat elektronovou hustotu benzenového jádra způsobují posun oxidačních potenciálů k více pozitivním hodnotám. Znamená to, že je potřeba dodat více energie pro oxidaci takto substituovaných fenolických sloučenin.

Z grafu pro zásadité prostředí o  $\text{pH} = 11$  je patrné, že korelace mnohem lépe sedí pro všechny studované substituenty. Lineární závislost má sklon  $373 \pm 59$  mV ( $R = 0,9506$ ). Lze tak říci, že na takto leštěném povrchu v zásaditém prostředí běží studované elektrodové reakce stejným mechanismem, přičemž jsou tyto děje řízeny převážně difúzně. Stejně jako v předchozím případě, i zde lze z výsledku vyzorovat, že substituenty Zvyšující elektronovou hustotu na benzenovém jádře ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ ) způsobují posun oxidačních potenciálů k nižším hodnotám, což značí usnadnění elektrochemické oxidace. Naproti tomu skupiny  $-\text{COOH}$  a  $-\text{NO}_2$ , které elektronovou hustotu na benzenovém jádře snižují, způsobují posun potenciálů k více pozitivním oproti nesubstituovanému fenolu ( $-\text{H}$ ).

Podle Zumana<sup>69</sup> hodnota sklonu lineární korelace ukazuje, jak silně substituent ovlivňuje elektrochemickou oxidaci sloučenin. Lze tedy usuzovat, že v zásadité oblasti na leštěném povrchu je elektrochemická oxidace mnohem více ovlivněna substituenty, než v kyselé oblasti  $\text{pH}$ .

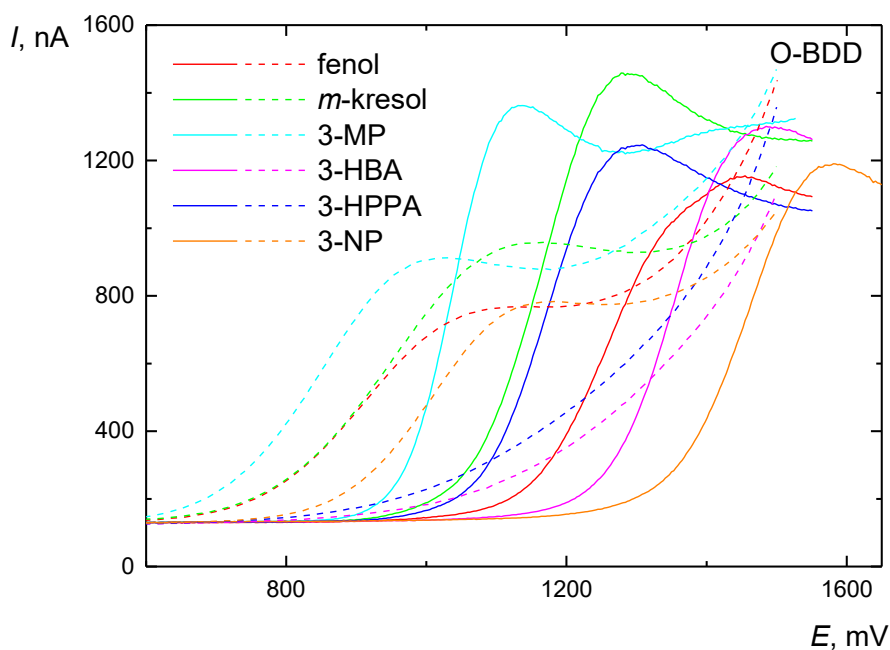


**Obr. 21:** Závislost potenciálu anodické oxidace různě substituovaných fenolických látek na Hammettově substituční konstantě  $\sigma_m$ . Měřeno v prostředí BR pufru o pH 2,0 a 11,0 na p-BDD (doba leštění  $t = 30$  s) metodou DCV, rychlost skenu  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



### 3.3.2 Anodicky aktivovaný – oxidovaný povrch

Dalším specifickým povrchem, pro který byla provedena Hammettova korelace, byl anodicky oxidovaný povrch. Získané voltamogramy jsou uvedeny na obrázku (Obr. 22). Stejně jako na leštěném povrchu, i zde je zřejmé, že substituenty mají značný vliv na polohu oxidačních píků. Na první pohled je oproti p-BDD povrchu patrný menší rozdíl mezi potenciálem oxidace v prostředí o pH 2 a pH 11.



**Obr. 22:** DC voltamogramy všech fenolických sloučenin ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí BR pufru o pH 2,0 (plná čára) a 11,0 (přerušovaná čára) naměřené na O-BDD (aktivace v  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ ,  $t = 30 \text{ s}$ ). Rychlost skenu  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Zobrazen vždy první sken.

**Tab. 4:** Hodnoty  $E_p$  a  $I_p$  pro jednotlivé různě substituované fenolické látky ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí BR pufru o pH 2,0 a 11,0 naměřené na O-BDD ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ ,  $t = 30 \text{ s}$ ). Měřeno metodou DCV, rychlost skenu  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

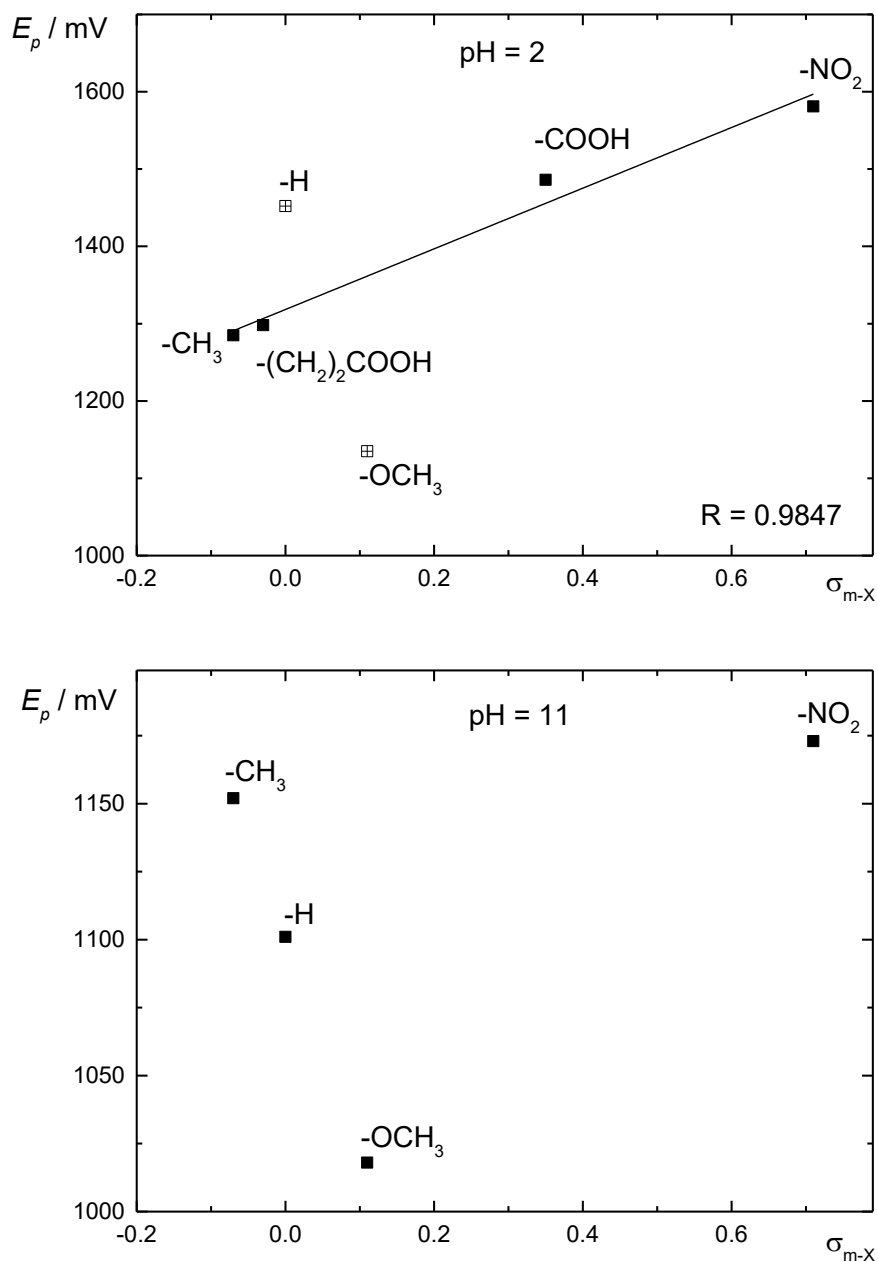
	R-	Indukční efekt	Mezomerní efekt	$\sigma_m$	$I_p$ , nA	$E_p$ , mV
<b>pH = 2</b>	-H			0	1011	1452
	-CH <sub>3</sub>	+		-0.07	1316	1285
	-OCH <sub>3</sub>	-	+	0.11	1223	1135
	-COOH		-	0.35	1151	1486
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	+		-0.03	1103	1298
	-NO <sub>2</sub>	-	-	0.71	1038	1581
<b>pH = 11</b>	-H			0	599.4	1101
	-CH <sub>3</sub>	+		-0.07	800.6	1152
	-OCH <sub>3</sub>	-	+	0.11	758.1	1018
	-COOH		-	0.35	-	-
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	+		-0.03	-	-
	-NO <sub>2</sub>	-	-	0.71	637.7	1173

Hodnoty oxidačních potenciálů anodických píků byly korelovány s Hammettovými substitučními konstantami, přičemž výsledné grafy pro pH 2 a pH 11 jsou zobrazeny na obrázku (Obr. 24). Jak je z grafů patrné, lze sestavit lineární korelaci mezi hodnotami  $\sigma_m$  a potenciály oxidace.

Na O-BDD v kyselém prostředí o pH = 2 byl pozorován stejný jev jako na p-BDD, tj, odlehle potenciály oxidace pro 3-MP a fenolu. Vzniklá lineární závislost má směrnici  $392 \pm 40 \text{ mV}$  ( $R = 0,9847$ ) bez zahrnutí těchto dvou sloučenin do korelace a  $374 \pm 195 \text{ mV}$  ( $R = 0,5911$ ), pokud jsou zahrnuty. Bylo zjištěno, že substituenty zvyšující elektronovou hustotu na benzenovém jádře jako jsou -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>, ale i -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH způsobují posun oxidačního potenciálu k nižším hodnotám a usnadňují tak elektrochemickou oxidaci. U skupin, které mají záporný mezomerní efekt jako -COOH a -NO<sub>2</sub>, posunují potenciál k pozitivnějším hodnotám oproti nesubstituovanému fenolu.

Jak je patrné z grafu pro zásaditou oblast pH, nebylo možné provést Hammettovu korelaci pro danou sérii fenolických látek. Tento fakt je s velkou pravděpodobností způsoben silnou interakcí disociovaných forem s kyslíkovými skupinami na O-BDD. Obě kyseliny 3-HBA a 3-HPPA v této oblasti neposkytují žádný signál (viz kapitola 3.2.4 a 3.2.5) a jelikož ostatní body zřetelně nesplňují lineární závislost, nelze tedy tyto substituenty spolehlivě korelovat.

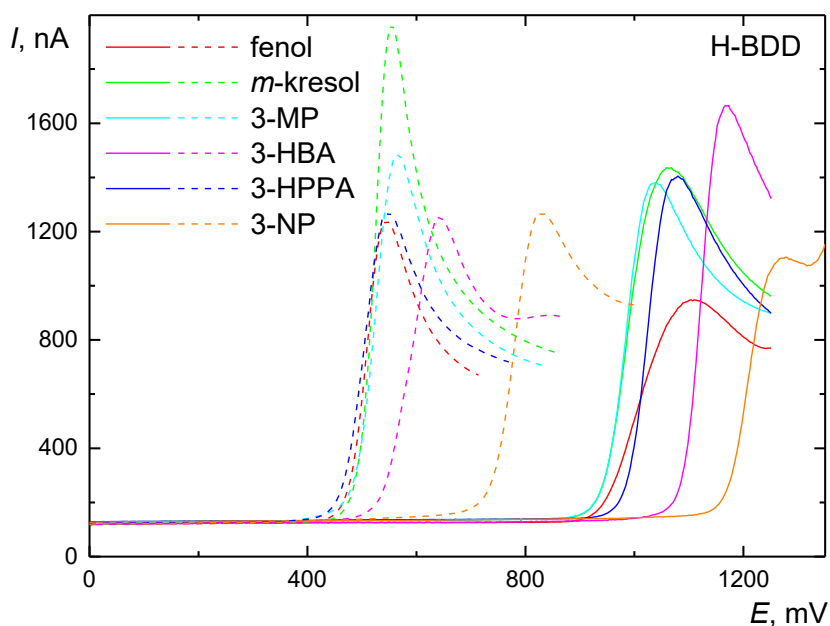
Porovnáme-li směrnice pro O-BDD a p-BDD v kyselé oblasti pro  $\text{pH} = 2$  s vyloučením fenolu a 3-MP, panuje zde výrazný rozdíl – směrnice na O-BDD je skoro dvojnásobná a všechny deriváty jsou oxidovány při vyšších potenciálech. Na tomto základě je možné konstatovat, že na O-BDD dochází k mnohem většímu ovlivnění elektrochemické oxidace jednotlivými substituenty, přenos elektronů přes kyslíkové skupiny na elektrodu je ztížen i pro substituenty s kladným mezomerním nebo indukčním efektem.



**Obr. 23:** Závislost potenciálu anodické oxidace různě substituovaných fenolických látek na Hammettově substituční konstantě  $\sigma_m$ . Měřeno v prostředí BR pufru o pH 2,0 a 11,0 na O-BDD (aktivace v  $0,5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = +2400$  mV,  $t = 30$  s) metodou DCV, rychlost skenu  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### 3.3.3 Katodicky aktivovaný – redukovaný povrch

Posledním povrchem, na kterém byla provedena série měření pro Hammettovu korelaci, byl H-BDD. Voltamogramy získané měřením jsou na obrázku (Obr. 24). I v tomto případě substituenty výrazně ovlivňovaly polohu píků.



**Obr. 24:** Voltamogramy všech fenolických sloučenin ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí BR pufru o pH 2,0 (plná čára) a 11,0 (přerušovaná čára) naměřené na H-BDD (aktivace v  $2,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = -2500 \text{ mV}$ ,  $t = 60 \text{ s}$ ). Měřeno metodou DCV, rychlost skenu  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Zobrazen vždy první sken.

**Tab. 5:** Hodnoty  $E_p$  a  $I_p$  pro jednotlivé různě substituované fenolické látky ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí BR pufru o pH 2,0 a 11,0 naměřené na H-BDD ( $2,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = -2500 \text{ mV}$ ,  $t = 60 \text{ s}$ ). Měřeno metodou DCV, rychlost skenu  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

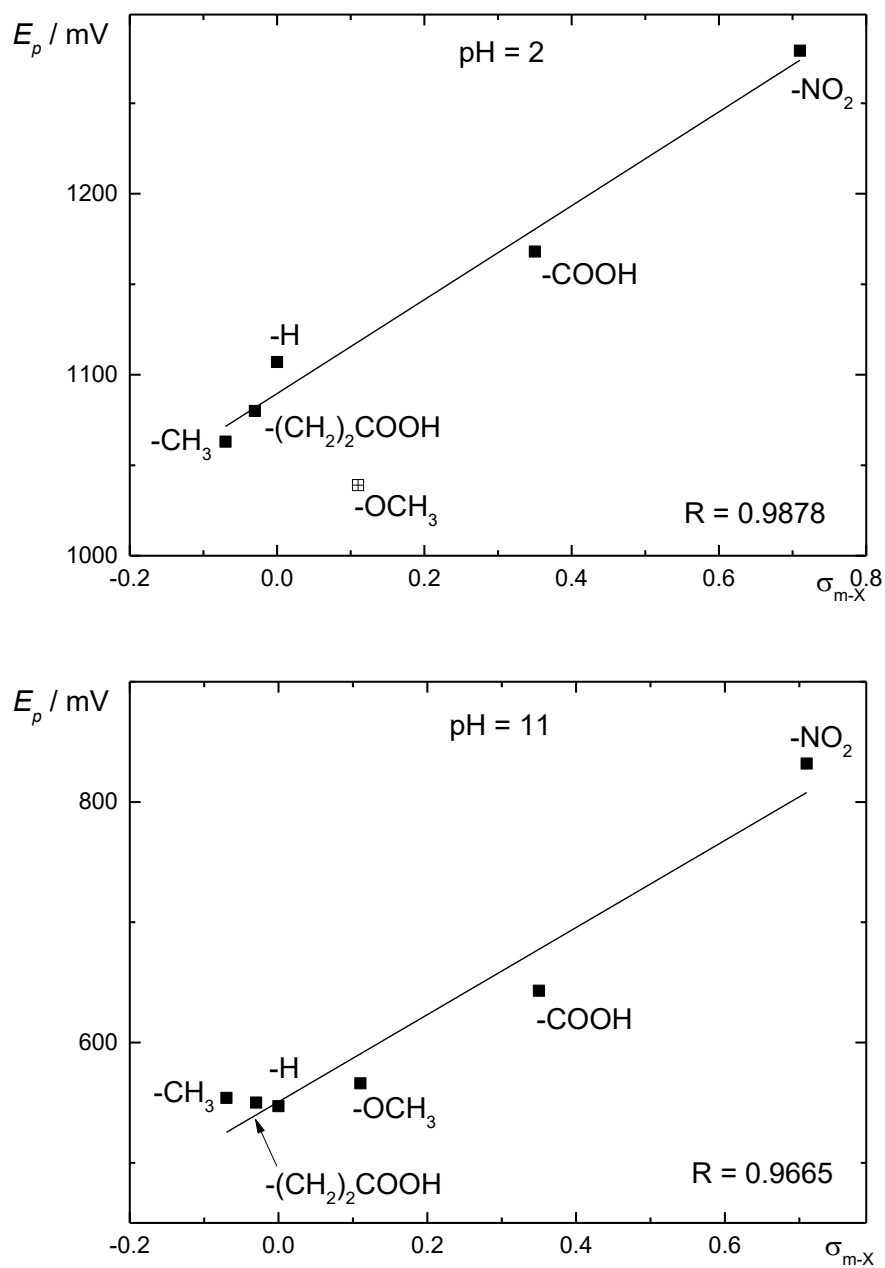
	R-	Indukční efekt	Mezomerní efekt	$\sigma_m$	$I_p$ , nA	$E_p$ , mV
pH = 2	-H			0	818.8	1107
	-CH <sub>3</sub>	+		-0.07	1292	1063
	-OCH <sub>3</sub>	-	+	0.11	1238	1039
	-COOH		-	0.35	1524	1168
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	+		-0.03	1260	1080
	-NO <sub>2</sub>	-	-	0.71	961.8	1279
pH = 11	-H			0	1111	547
	-CH <sub>3</sub>	+		-0.07	1832	554
	-OCH <sub>3</sub>	-	+	0.11	1350	566
	-COOH		-	0.35	1125	643
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	+		-0.03	1141	550
	-NO <sub>2</sub>	-	-	0.71	1112	832

Naměřená data oxidačních potenciálů anodických píků na H-BDD byly korelovány s Hammettovými substitučními konstantami a grafy pro pH 2 a pH 11 jsou na obrázku (Obr. 25). Jak je z grafů patrné, lze sestrojít lineární korelaci mezi hodnotami  $\sigma_m$  a potenciály oxidace pro obě pH.

Na prezentovaném grafu pro pH = 2 lze vidět, že pro H-BDD bylo nutné vyřazovat pouze methoxy-substituovaný fenol jako odlehlý výsledek. Ostatní body jsou lineárně závislé se směrnici  $259 \pm 20 \text{ mV}$  ( $R = 0,9878$ ) s vyřazením odlehlého bodu a  $271 \pm 56 \text{ mV}$  ( $R = 0,9042$ ). Znovu lze z přiložených grafů vyčíst, že substituenty zvyšující elektronovou hustotu na benzenovém jádře jako jsou -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub> a -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH způsobují posun oxidačního potenciálu k nižším hodnotám, což značí snazší anodickou oxidaci. Skupiny mající záporný mezomerní efekt, a tedy snižují hustotu elektronů v benzenovém jádře -COOH a -NO<sub>2</sub>, způsobovaly posun k vyšším potenciálům oproti nesubstituovanému fenolu.

V prostředí o  $\text{pH} = 11$  nebylo nutné z důvodu odlehlosti vyřazovat žádné experimentálně získané hodnoty. Absence kyslíkových skupin na elektrodovém povrchu má evidentně za následek minimalizaci interakcí hydrofobního povrchu H-BDD se záporně nabitými fenoláty a k přenosu elektronu ovlivněnému pouze efektem substituentu. Z tohoto hlediska tedy lze potvrdit jednotnost mechanismu oxidace vybraných fenolických látek na H-terminovaném povrchu pro zásaditou oblast. Lineární závislost získaná proložení bodů přímkou má směrnici  $376 \pm 26 \text{ mV}$  ( $R = 0,9665$ ). Z grafu je patrné, že v zásaditém  $\text{pH}$  na H-BDD nedocházelo k přílišnému ovlivnění oxidačního potenciálu substituenty mající schopnost elektrony do benzenového jádra dodávat ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ ). Substituční skupiny  $-\text{COOH}$  a  $-\text{NO}_2$ , které mají schopnost elektrony z benzenového jádra odebírat, způsobují posun potenciálů k více pozitivním oproti nesubstituovanému fenolu. V případě 3-MP převládá záporný indukční efekt kyslíkového atomu v substituentu a došlo k mírnému posunutí oxidačního potenciálu směrem ke kladnější hodnotě oproti potenciálu oxidace fenolu.

Porovnáním směrnic pro kyselou a zásaditou oblast na H-BDD lze dojít k závěru, že v zásadité oblasti je anodická oxidace ovlivněna substituenty mnohem více než v oblasti kyselé, což lze přisuzovat vysokému stupni disociace při  $\text{pH} = 11$ . Za povšimnutí stojí i vysoká podobnost mezi leštěným a hydrogenovaným povrchem.



**Obr. 25:** Závislost potenciálu anodické oxidace různě substituovaných fenolických látek na Hammettově substituční konstantě  $\sigma_m$ . Měřeno v prostředí BR pufru o pH 2,0 a 11,0 na H-BDD (aktivace v  $2,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = -2500 \text{ mV}$ ,  $t = 60 \text{ s}$ ) metodou DCV, rychlost skenu  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .



## 4 ZÁVĚR

Tato diplomová práce byla věnována studiu vlivu faktorů, které ovlivňují elektrochemickou oxidaci vybraných *meta*-substituovaných derivátů fenolu na bórem dopované diamantové elektrodě. V první fázi studia byla věnována pozornost vlivu vnějších podmínek na anodickou oxidaci hydroxylové skupiny fenolických látek. Mezi faktory ovlivňující potenciál oxidace, ale i výšku signálu, jsou pH základního elektrolytu, ve kterém je měření prováděno a terminace povrchu BDD. V druhé fázi byl studován samotný vliv struktury fenolické látky na elektrochemické chování na jednotlivých typech povrchů, k čemuž byla využita Hammettova korelace. Díky té lze oxidační potenciály fenolických látek dát do závislosti s tabelovanými substitučními Hammettovými konstantami a porovnat tak nejen míru vlivu substituentu na potenciál elektrodové reakce, ale i potvrdit či vyvrátit jednotnost mechanismu reakce. Při studiu byly využívány metody DCV a DPV.

Bylo zjištěno a potvrzeno, že při elektrochemické oxidaci všech studovaných fenolických sloučenin docházelo při opakovaných skenech ke snižování odezvy, což zřejmě souvisí s tvorbou polymerních pasivačních filmů na povrchu BDD. Z toho důvodu musely být elektrody před každým skenem aktivovány způsobem odpovídajícím požadované úpravě povrchu. Mechanická aktivace spočívala v leštění na speciální podložce s oxidem hlinitým po dobu  $t = 30$  s. Regenerace oxidovaného povrchu spočívala v aplikaci vysokého kladného potenciálu  $E_{akt} = +2400$  mV po dobu 30 s. Hydrogenovaný povrch byl naopak obnovován aplikací vysokého záporného potenciálu  $E_{akt} = -2500$  mV po dobu 60 s.

Při studiu se podařilo zjistit, že pH stejně jako způsob aktivace povrchu silně ovlivňují potenciál signálu oxidace a jeho výšku. V převážné většině bylo zjištěno, že v zásaditém prostředí dochází k anodické oxidaci při nižších potenciálech než v kyselém prostředí, což lze patrně nejlépe vysvětlit disociací hydroxylové skupiny. Vyšší elektronová hustota aniontů vede ke snadnějšímu odštěpení elektronu v první fázi elektrochemické oxidace hydroxylové skupiny, což se projeví nižším oxidačním potenciálem. Výjimku tvoří fenolické karboxylové kyseliny 3-HBA a 3-HPPA, které mají dvě disociující skupiny. V zásadité oblasti jsou obě tyto slabé kyseliny samozřejmě disociovány i společně s hydroxylovou skupinou. Záporný náboj takto disociované sloučeniny je tak vyšší než u ostatních látek. Na O-BDD v zásadité oblasti nebyly pozorovány žádné signály, které by nasvědčovaly oxidaci těchto kyselin v potenciálovém okně, což si lze vysvětlit silným

elektrostatickým odpuzováním disociované formy a povrchem terminovaným kyslíkovými skupinami, které dávají povrchu částečně záporný náboj.

Odlišné vlastnosti povrchů bylo možné pozorovat i na velikosti posunu oxidačních potenciálů v závislosti na pH. Zatímco na leštěném a hydrogenovaném povrchu byl pozorován výrazný pokles, tj. výrazný rozdíl v hodnotě oxidačních potenciálů studovaných látek mezi pH 12,0 a 2,0 (500–700 mV), na O-BDD k takové změně nedocházelo (pokles o 200–400 mV). I to lze vysvětlit přítomností vysoké koncentrace skupin obsahujících kyslík na povrchu BDD, které inhibují přenos elektronu v průběhu oxidace fenolických látek a vliv prostředí a struktury je menší oproti p-BDD a H-BDD. V případě fenolických kyselin se ovšem projeví výrazná elektrostatická repulze mezi povrchem a příslušnou kyselinou díky disociaci obou funkčních skupin při záporných hodnotách pH, kdy jejich oxidace v rámci potenciálového na BDD není pozorována. Další odlišností jednotlivých typů povrchů byly i proudové odezvy. Obecně lze říci, že vyšší proudové odezvy byly pozorovány na p-BDD a H-BDD, které se vyznačují vyšší povrchovou vodivostí, obzvláště v případě H-BDD.

Druhým velkým cílem této diplomové práce bylo charakterizovat vliv substituentu na potenciál anodické oxidace pomocí Hammettovy korelace. Bylo zjištěno, že různé substituenty mají díky svým kladným či záporným, indukčním a mezomerním efektům významný vliv na posun oxidačních potenciálů. Substituenty, které svým vlivem snižují elektronovou hustotu benzenového jádra ( $-\text{COOH}$  a  $-\text{NO}_2$ ), posunovaly potenciál směrem ke kladnějším hodnotám v porovnání s nesubstituovaným fenolem. Naproti tomu substituenty, které elektronovou hustotu v benzenovém jádře zvyšují ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$  a  $-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ ), posunovaly oxidační potenciály k nižším hodnotám a umožňovaly tak snazší oxidaci.

Nejvyšší korelační koeficient pro závislost sestavenou ze všech studovaných fenolů byl získán pro p-BDD a H-terminovaný povrch a pH 11, tj. disociovanou formu fenolických látek. Vysoká elektronová hustota vede na těchto površích k snadné oxidaci bez ovlivnění kinetiky přenosu elektronu jinými efekty než substituentem, což svědčí o minimální interakci mezi relativně hydrofobním povrchem těchto elektrod a fenolátem. O velkém vlivu substituentu svědčí i vysoká hodnota směrnice závislosti Hammettových konstant substituentů na potenciálu oxidace. Pro O-BDD šlo vytvořit korelaci pouze pro pH = 2, po vyloučení fenolu a 3-MP, přičemž míra ovlivnění byla srovnatelná se zásaditou oblastí H-BDD a p-BDD. Tento fakt lze vysvětlit tím, že na anodicky aktivovaném povrchu se nachází velké množství kyslíkových skupin a dochází tak k většímu ovlivnění elektronového přenosu a interakcím se studovanými látkami mající za následek horší Hammettovu korelaci.

Ve většině případů bylo při tvorbě lineární závislosti nutné z důvodů odlehlosti vyřadit  $-OCH_3$ . Je tedy velmi pravděpodobné, že oxidace 3-MP má jiný mechanismus.

Na samotný závěr, bórem dopovaný diamant je unikátním elektrodovým materiálem, který je studován už více než 20 let. I po takové době existuje mnoho neznámých, které má stále význam studovat. Přestože tato práce je pouhým zlomkem v řadě studií zabývajících se vztahem mezi strukturou a složením povrchu a jeho vodivostí a elektrochemickými vlastnostmi věřím, že přispěje k lepšímu pochopení dějů, které se na povrchu odehrávají.

---

## 5 POUŽITÁ LITERATURA

1. Patel, K.; Hashimoto, K.; Fujishima, A., Application of boron-doped CVD-diamond film to photoelectrode. *Denki Kagaku* **1992**, *60*, 659-659.
2. Rajkumar, D.; Palanivelu, K.; Balasubramanian, N., Combined electrochemical degradation and activated carbon adsorption treatments for wastewater containing mixed phenolic compounds. *J. Environ. Eng. Sci.* **2005**, *4*, 1-9.
3. Pitter, P., *Hydrochemie*. 5 ed.; Vysoká škola chemicko-technologická: Praha, **2015**.
4. Ferreira, M.; Varela, H.; Torresi, R. M.; Tremiliosi-Filho, G., Electrode passivation caused by polymerization of different phenolic compounds. *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 434-442.
5. Teofilo, R. F.; Kiralj, R.; Ceragioli, H. J.; Peterlevitz, A. C.; Baranauskas, V.; Kubota, L. T.; Ferreira, M. M. C., QSPR study of passivation by phenolic compounds at platinum and boron-doped diamond electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, D640-D650.
6. Yang, X. Y.; Kirsch, J.; Zhang, Y. Y.; Fergus, J.; Simonian, A., Electrode Passivation by Phenolic Compounds: Modeling Analysis. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, E3036-E3041.
7. Ferreira, M.; Varela, H.; Torresi, R. M.; Tremiliosi, G., Electrode passivation caused by polymerization of different phenolic compounds. *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 434-442.
8. Ajeel, M. A.; Aroua, M. K.; Daud, W.; Mazari, S. A., Effect of Adsorption and Passivation Phenomena on the Electrochemical Oxidation of Phenol and 2-Chlorophenol at Carbon Black Diamond Composite Electrode. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2017**, *56*, 1652-1660.
9. Narmadha, M.; Noel, M.; Suryanarayanan, V., Relative deactivation of boron-doped diamond (BDD) and glassy carbon (GC) electrodes in different electrolyte media containing substituted phenols - Voltammetric and surface morphologic studies. *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *655*, 103-110.
10. Sochr, J.; Svorc, L.; Vosahlova, J.; Schwarzova-Peckova, K., *Utilization of Boron Doped Diamond Electrode for Voltammetric Study and Determination of o-cresol*. Lenka Srsenova-Best Servis: Usti Nad Labem, **2016**; p 206-210.
11. Zuman, P., *Vplyvy substituentov v organickej polarografii*. ALFA, n. p.: Bratislava, **1970**.
12. Xu, J.; Granger, M. C.; Chen, Q.; Strojek, J. W.; Lister, T. E.; Swain, G. M., Boron-doped diamond thin-film electrodes. *Anal. Chem. News Feat.* **1997**, 591A-597A.

13. Peckova, K.; Musilova, J.; Berek, J., Boron-Doped Diamond Film Electrodes – New Tool for Voltammetric Determination of Organic Substances. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **2009**, *39*, 148-172.
14. Kraft, A., Doped diamond: A compact review on a new, versatile electrode material. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2007**, *2*, 355-385.
15. McCreery, R. L., Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2646-2687.
16. Tenne, R.; Patel, K.; Hashimoto, K.; Fujishima, A., Efficient electrochemical reduction of nitrate to ammonia using conductive diamond film electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *347*, 409-415.
17. Musilova, J.; Berek, J.; Peckova, K., The Use of Boron-Doped Diamond Film Electrodes for Detection of Organic Compounds (Použití bórem dopovaných diamantových filmových elektrod pro stanovení organických látek). *Chemické Listy* **2009**, *103*, 469-478.
18. Garcia, L. F.; Moreno, E. K. G.; Brito, L. B.; de Oliveira, G. A. R.; Linares, J. J.; Gil, E. D., Effective degradation of the antineoplastic doxorubicin by electrochemical oxidation on boron doped diamond. *J. Electroanal. Chem.* **2020**, *870*, 7.
19. Pueyo, N.; Ormad, M. P.; Miguel, N.; Kokkinos, P.; Ioannidi, A.; Mantzavinos, D.; Frontistis, Z., Electrochemical oxidation of butyl paraben on boron doped diamond in environmental matrices and comparison with sulfate radical-AOP. *J. Environ. Manage.* **2020**, *269*, 9.
20. Goto, H.; Kanai, Y.; Yotsui, A.; Shimokihara, S.; Shitara, S.; Oyobiki, R.; Fujiwara, K.; Watanabe, T.; Einaga, Y.; Matsumoto, Y.; Miki, N.; Doi, N., Microfluidic screening system based on boron-doped diamond electrodes and dielectrophoretic sorting for directed evolution of NAD(P)-dependent oxidoreductases. *Lab Chip* **2020**, *20*, 852-861.
21. Medeiros, A. S.; Silva, D. B.; Santos, A. O.; Castro, S. S. L.; Oliveira, T., Voltammetric sensing of E,E-dienestrol in fish tissue by combining a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode and QuEChERS extraction method. *Microchem. J.* **2020**, *155*, 8.
22. Szunerits, S.; Manesse, M.; Actis, P.; Marcus, B.; Denuault, G.; Jama, C.; Boukherroub, R., Influence of the surface termination of boron-doped diamond electrodes on oxygen reduction in basic medium. *Electrochem. Solid State Lett.* **2007**, *10*, G43-G46.

- 
23. Svitkova, J.; Ignat, T.; Svorc, L.; Labuda, J.; Barek, J., Chemical Modification of Boron-Doped Diamond Electrodes for Applications to Biosensors and Biosensing. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2016**, *46*, 248-256.
  24. Einaga, Y., Diamond electrodes for electrochemical analysis. *J. Appl. Electrochem.* **2010**, *40*, 1807-1816.
  25. Fujishima, A.; Einaga, Y.; Rao, T. N.; Tryk, D. A., *Diamond Electrochemistry*. Elsevier: Amsterdam, 2005.
  26. Lourencao, B. C.; Brocenschi, R. F.; Medeiros, R. A.; Fatibello, O.; Rocha, R. C., Analytical Applications of Electrochemically Pretreated Boron-Doped Diamond Electrodes. *ChemElectroChem* **2020**, *7*, 1291-1311.
  27. Trellu, C.; Chakraborty, S.; Nidheesh, P. V.; Oturan, M. A., Environmental Applications of Boron-Doped Diamond Electrodes: 2. Soil Remediation and Sensing Applications. *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 2143-2156.
  28. Sousa, C. P.; Ribeiro, F. W. P.; Oliveira, T.; Salazar-Banda, G. R.; de Lima-Neto, P.; Morais, S.; Correia, A. N., Electroanalysis of Pharmaceuticals on Boron-Doped Diamond Electrodes: A Review. *Chemelectrochem* **2019**, *6*, 2350-2378.
  29. Nidheesh, P. V.; Divyapriya, G.; Oturan, N.; Trellu, C.; Oturan, M. A., Environmental Applications of Boron-Doped Diamond Electrodes: 1. Applications in Water and Wastewater Treatment. *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 2124-2142.
  30. Ganiyu, S. O.; Martinez-Huitle, C. A., Nature, Mechanisms and Reactivity of Electrogenenerated Reactive Species at Thin-Film Boron-Doped Diamond (BDD) Electrodes During Electrochemical Wastewater Treatment. *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 2379-2392.
  31. Yang, N. J.; Yu, S. Y.; Macpherson, J. V.; Einaga, Y.; Zhao, H. Y.; Zhao, G. H.; Swain, G. M.; Jiang, X., Conductive diamond: synthesis, properties, and electrochemical applications. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 157-204.
  32. Baluchova, S.; Danhel, A.; Dejmkova, H.; Ostatna, V.; Fojta, M.; Schwarzova-Peckova, K., Recent progress in the applications of boron doped diamond electrodes in electroanalysis of organic compounds and biomolecules - A review. *Analytica Chimica Acta* **2019**, *1077*, 30-66.
  33. Panizza, M.; Cerisola, G., Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochim. Acta* **2005**, *51*, 191-199.

- 
34. Cvacka, J.; Quaiserova, V.; Park, J.; Show, Y.; Muck, A.; Swain, G. M., Boron-doped diamond microelectrodes for use in capillary electrophoresis with electrochemical detection. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 2678-2687.
  35. Macpherson, J. V., A practical guide to using boron doped diamond in electrochemical research. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 2935-2949.
  36. Luong, J. H. T.; Male, K. B.; Glennon, J. D., Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications. *Analyst* **2009**, *134*, 1965-1979.
  37. Taylor, A.; Fekete, L.; Hubik, P.; Jager, A.; Janicek, P.; Mortet, V.; Mistrik, J.; Vacik, J., Large area deposition of boron doped nano-crystalline diamond films at low temperatures using microwave plasma enhanced chemical vapour deposition with linear antenna delivery. *Diam. Relat. Mater.* **2014**, *47*, 27-34.
  38. Taylor, A.; Fendrych, F.; Fekete, L.; Vlcek, J.; Rezacova, V.; Petrak, V.; Krucky, J.; Nesladek, M.; Liehr, M., Novel high frequency pulsed MW-linear antenna plasma-chemistry: Routes towards large area, low pressure nanodiamond growth. *Diam. Relat. Mater.* **2011**, *20*, 613-615.
  39. Schwander, M.; Partes, K., A review of diamond synthesis by CVD processes. *Diam. Relat. Mater.* **2011**, *20*, 1287-1301.
  40. Watanabe, T.; Shimizu, T. K.; Tateyama, Y.; Kim, Y.; Kawai, M.; Einaga, Y., Giant electric double-layer capacitance of heavily boron-doped diamond electrode. *Diam. Relat. Mat.* **2010**, *19*, 772-777.
  41. Ashcheulov, P.; Sebera, J.; Kovalenko, A.; Petrak, V.; Fendrych, F.; Nesladek, M.; Taylor, A.; Zivcova, Z. V.; Frank, O.; Kavan, L.; Dracinsky, M.; Hubik, P.; Vacik, J.; Kraus, I.; Kratochvilova, I., Conductivity of boron-doped polycrystalline diamond films: influence of specific boron defects. *Eur. Phys. J. B* **2013**, *86*.
  42. Bernard, M.; Deneuille, A.; Muret, P., Non-destructive determination of the boron concentration of heavily doped metallic diamond thin films from Raman spectroscopy. *Diam. Relat. Mat.* **2004**, *13*, 282-286.
  43. Levy-Clement, C., Semiconducting and Metallic Boron-Doped Diamond Electrodes. In *Diamond Electrochemistry*, Fujishima, A.; Einaga, Y.; Rao, T. N.; Tryk, D. A., Eds. Elsevier: Amsterdam, **2005**; Vol. 9, pp 80-114.

- 
44. Schwarzova-Peckova, K.; Vosahlova, J.; Barek, J.; Sloufova, I.; Pavlova, E.; Petrak, V.; Zavazalova, J., Influence of boron content on the morphological, spectral, and electroanalytical characteristics of anodically oxidized boron-doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta* **2017**, *243*, 170-182.
  45. Compton, R. G.; Foord, J. S.; Marken, F., Electroanalysis at diamond-like and doped-diamond electrodes. *Electroanalysis* **2003**, *15*, 1349-1363.
  46. Duo, I.; Levy-Clement, C.; Fujishima, A.; Comninellis, C., Electron transfer kinetics on boron-doped diamond Part I: Influence of anodic treatment. *J. Appl. Electrochem.* **2004**, *34*, 935-943.
  47. Enache, T. A.; Chiorcea-Paquim, A. M.; Fatibello-Filho, O.; Oliveira-Brett, A. M., Hydroxyl radicals electrochemically generated in situ on a boron-doped diamond electrode. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 1342-1345.
  48. Liu, F. B.; Wang, J. D.; Liu, B.; Li, X. M.; Chen, D. R., Effect of electronic structures on electrochemical behaviors of surface-terminated boron-doped diamond film electrodes. *Diam. Relat. Mater.* **2007**, *16*, 454-460.
  49. Chaplin, B. P.; Hubler, D. K.; Farrell, J., Understanding anodic wear at boron doped diamond film electrodes. *Electrochim. Acta* **2013**, *89*, 122-131.
  50. Pleskov, Y. V., Electrochemistry of diamond: A review. *Russ. J. Electrochem.* **2002**, *38*, 1275-1291.
  51. Salazar-Banda, G. R.; Andrade, L. S.; Nascente, P. A. P.; Pizani, P. S.; Rocha-Filho, R. C.; Avaca, L. A., On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 4612-4619.
  52. Kasahara, S.; Natsui, K.; Watanabe, T.; Yokota, Y.; Kim, Y.; Iizuka, S.; Tateyama, Y.; Einaga, Y., Surface Hydrogenation of Boron-Doped Diamond Electrodes by Cathodic Reduction. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 11341-11347.
  53. Suffredini, H. B.; Pedrosa, V. A.; Codognoto, L.; Machado, S. A. S.; Rocha, R. C.; Avaca, L. A., Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pre-treatment. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4021-4026.
  54. Hoffmann, R.; Kriele, A.; Obloh, H.; Hees, J.; Wolfer, M.; Smirnov, W.; Yang, N.; Nebel, C. E., Electrochemical hydrogen termination of boron-doped diamond. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*.



- 
55. Zavazalova, J.; Prochazkova, K.; Schwarzova-Peckova, K., Boron-doped Diamond Electrodes for Voltammetric Determination of Benzophenone-3. *Analytical Letters* **2016**, *49*, 80-91.
56. Hutton, L. A.; Iacobini, J. G.; Bitziou, E.; Channon, R. B.; Newton, M. E.; Macpherson, J. V., Examination of the Factors Affecting the Electrochemical Performance of Oxygen-Terminated Polycrystalline Boron-Doped Diamond Electrodes. *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 7230-7240.
57. Takahashi, K.; Tanga, M.; Takai, O.; Okamura, H., DNA bonding to diamond. *BioIndustry (BioInd.)* **2000**, *17*, 44-51.
58. Yang, W. S.; Auciello, O.; Butler, J. E.; Cai, W.; Carlisle, J. A.; Gerbi, J.; Gruen, D. M.; Knickerbocker, T.; Lasseter, T. L.; Russell, J. N.; Smith, L. M.; Hamers, R. J., DNA-modified nanocrystalline diamond thin-films as stable, biologically active substrates. *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 253-257.
59. Troupe, C. E.; Drummond, I. C.; Graham, C.; Grice, J.; John, P.; Wilson, J. I. B.; Jubber, M. G.; Morrison, N. A., Diamond-based glucose sensors. *Diam. Relat. Mat.* **1998**, *7*, 575-580.
60. Huang, L. C. L.; Chang, H. C., Adsorption and immobilization of cytochrome c on nanodiamonds. *Langmuir* **2004**, *20*, 5879-5884.
61. Kulisch, W.; Popov, C.; Vorlicek, V.; Gibson, P. N.; Favaro, G., Nanocrystalline diamond growth on different substrates. *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 1005-1010.
62. Perrin, D., *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution. IUPAC Chemical Data Series: Supplement*. Butterworth, London, **1972**.
63. Ferreira, D. C.; Rodrigues, L. P.; Madurro, J. M.; Madurro, A. G. B.; de Oliveira, R. T. S.; Abrahao, O., Graphite Electrodes Modified with poly(3-hydroxybenzoic acid) for Oligonucleotides Sensors. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2014**, *9*, 6246-6257.
64. Vosahlova, J.; Sochr, J.; Baluchova, S.; Svorc, L.; Taylor, A.; Schwarzova-Peckova, K., Comparison of Carbon-based Electrodes for Detection of Cresols in Voltammetry and HPLC with Electrochemical Detection. *Electroanalysis*, **2020**, *13*.
65. Baluchová, S.; Schwarzová-Pecková, K., Vanillylmandelic and Homovanillic acid: Electroanalysis at Carbon-Based Electrodes (Kyselina vanilmandlová a homovanilová: Elektroanalýza na elektródach na báze uhlíku). *Czech Chemical Society Symposium Series* **2017**, *15*, 52-55.

66. Medeiros, R. A.; Rocha, R. C.; Fatibello, O., Simultaneous voltammetric determination of phenolic antioxidants in food using a boron-doped diamond electrode. *Food Chem.* **2010**, *123*, 886-891.
67. Blanco-Lopez, M. C.; Lobo-Castanon, M. J.; Ordieres, A. J. M.; Tunon-Blanco, P., Electrochemical behavior of catecholamines and related compounds at in situ surfactant modified carbon paste electrodes. *Electroanalysis* **2007**, *19*, 207-213.
68. Petek, M.; Bruckens, S.; Feinberg, B.; Adams, R. N., Anodic-Oxidation of Substituted Methoxyphenols - Mass-Spectrometric Identification of Methanol Formed. *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *42*, 397-401.
69. Zuman, P., *Substituent effects in organic polarography*. Plenum Press: New York, **1967**.