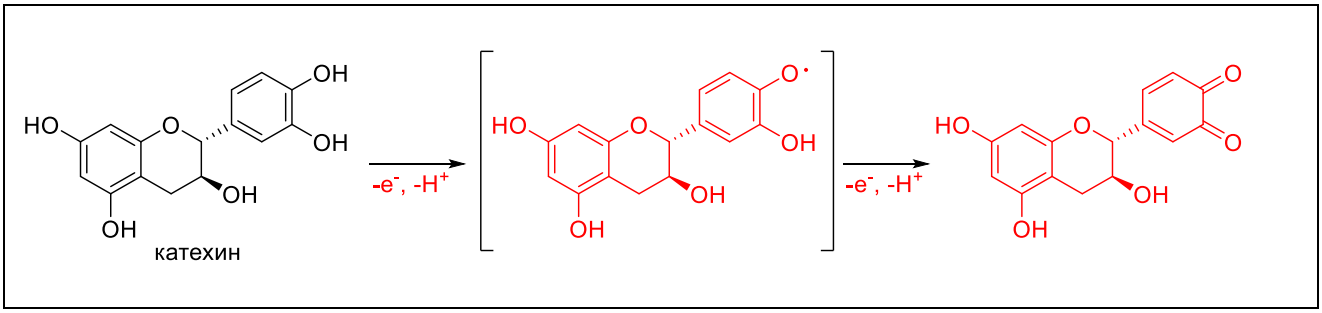
Задача. Чайные посиделки (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Всего
Очки	2	2	2	4	1	2	3	1	2	2	4	25
Оценка												

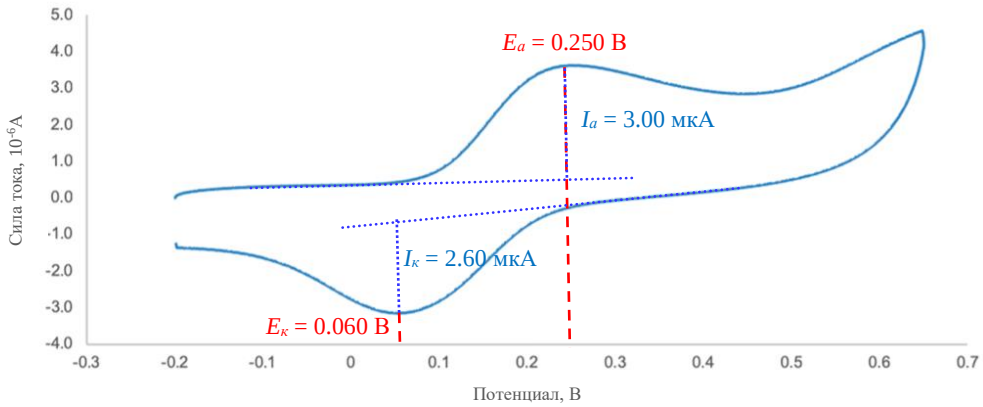
Чай является популярным напитком уже много лет. Его полезные свойства связывают с наличием антиоксидантов – фенольных соединений, называемых флавоноидами. Большинство флавоноидов в чае относятся к ряду катехинов, которые окисляются в хиноны через образование семихинон-радикала.

1. Напишите механизм окисления катехина в хинон:



Циклическая вольтамперометрия – удобный метод анализа веществ, которые могут подвергаться окислительно-восстановительным превращениям, в частности, катехина. Для записи вольтамперограмм используется линейное изменение потенциала, вызывающее появление тока в системе при протекании реакции.

2. Для представленной на рисунке циклической вольтамперограммы (в качестве электрода сравнения был использован насыщенный хлорсеребряный электрод) стандартного раствора катехина в фосфатном буфере (pH 7) обозначьте потенциалы катодного ($E_к$) и анодного (E_a) пиков, а также покажите, как из графика найти значения катодного ($I_к$) и анодного (I_a) токов.



3. Рассчитайте значения $E_к$ и анодного E_a относительно стандартного водородного электрода, если потенциал насыщенного ХСЭ составляет +0.222 В. Сколько по времени (t) длился эксперимент, если скорость развёртки потенциала составляла 0.1 В/с?

Расчёты:		
$E_{(отн.\ ХСЭ)} = E_{(отн.\ СВЭ)} - E_{ХСЭ} \Rightarrow E_{к\ (отн.\ СВЭ)} = E_{к\ (отн.\ ХСЭ)} + E_{ХСЭ} = 0.060 + 0.222 = 0.282$ (В) $E_{a\ (отн.\ СВЭ)} = E_{a\ (отн.\ ХСЭ)} + E_{ХСЭ} = 0.250 + 0.222 = 0.472$ (В) $t = \frac{2(E_{max} - E_{min})}{v} = \frac{2(0.66-(-0.2))}{0.1} = 17.2\ (c)$		
$E_{к\ (отн.\ СВЭ)} = 0.282$ В	$E_{a\ (отн.\ СВЭ)} = 0.472$ В	$t = 17.2$ с

4. Как потенциалы катодного и анодного пиков для катехина зависят от pH среды? Приведите соответствующие выражения к линейному виду.

Расчёты:	
$Q + 2H^+ + 2e^- = QH_2 \Rightarrow E = E^0 + \frac{RT}{2F}\ln\frac{[Q][H^+]^2}{[QH_2]} = E^0 + \frac{RT}{2F}\ln\frac{[Q]}{[QH_2]} + \frac{RT}{2F}\ln[H^+]^2 =$ $= E^0 + \frac{RT}{2F}\ln\frac{[Q]}{[QH_2]} + 2.303\frac{RT}{F}\lg[H^+] = E^0 + \frac{RT}{2F}\ln\frac{[Q]}{[QH_2]} - 2.303\frac{RT}{F}pH = const - 2.303\frac{RT}{F}pH$	
$E_к = const_1 - 2.303\frac{RT}{F}pH$	$E_a = const_2 - 2.303\frac{RT}{F}pH$

Электрохимический процесс является обратимым, если $\Delta E_p = E_a - E_к$ равно $0.059/n$ В (n – число электронов), а $I_a/I_к = 1$. Если не выполняется первое условие, но $I_a/I_к \approx 1$, то процесс называют квазиобратимым.

5. Окисление катехина в хинон является (отметьте правильный ответ):

□ обратимым □ квазиобратимым □ необратимым

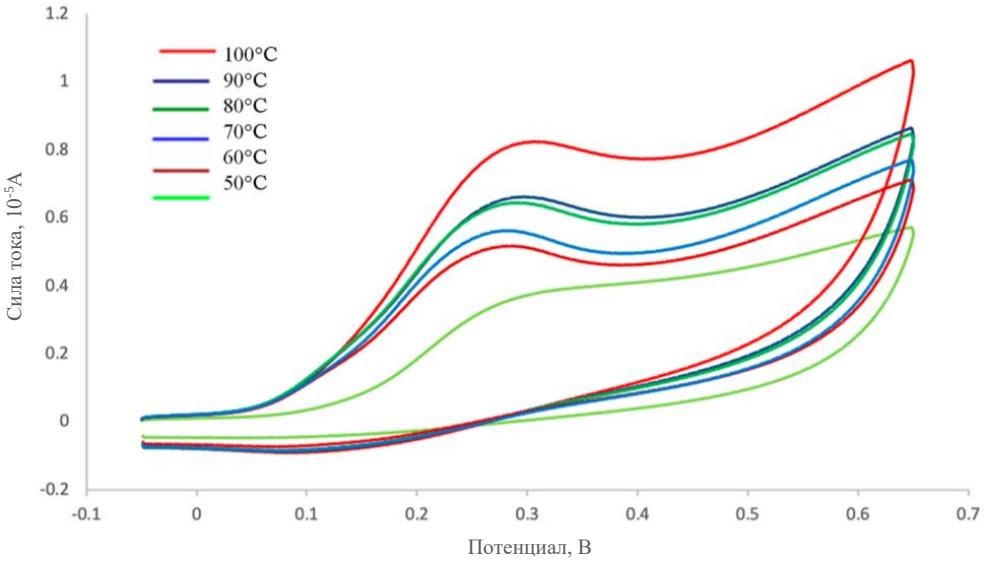
Циклическая вольтамперометрия может быть использована и для количественного анализа, что основано на линейной зависимости катодного или анодного тока пика от концентрации. Для построения калибровочной кривой были измерены значения анодного тока (I_a) для ряда стандартных растворов, представленные в таблице.

c, мМ	0.05	0.15	0.25	0.50
I_a, мкА	1.20	2.06	3.94	7.15

6. Запишите выражение для калибровочной прямой.

Расчёты: Принимается расчёт любым корректным способом (построение графика, статистика на калькуляторе, расчёт по парам точек и др.). *I(мкА) = a+ b·c(мМ)*
Выражение для калибровочной прямой: *I(мкА) = 0.3588 + 13.59·c(мМ)*

Стоит ожидать, что такие сложные растворы, как чай, содержат очень много редокс-активных веществ, однако считается, что только флавоноиды способны обеспечивать появление тока при потенциалах ниже 400 мВ. Образцы чая *Earl Gray* были приготовлены путём замачивания чайного пакетика в 200 мл деионизованной воды при разных температурах, после чего по 1 мл полученных растворов разбавили до объёма 50 мл с помощью фосфатного буфера (pH 7). Вольтамперограммы образцов представлены на рисунке.



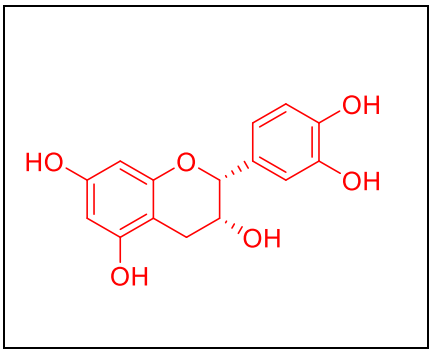
7. Оцените массу катехина (мг), которая переходит из чайного пакетика в раствор, для каждого образца.

Расчёты: $m(мг) = Mn = M \cdot \frac{I-a}{b} \cdot V_{кон.} \cdot \frac{V_{нач.}}{V_{аликв.}} = 290 \cdot \frac{I(мкА) - 0.3588}{13.59} \cdot 0.050 \cdot \frac{200}{1}$ *Примерные значения I (мкА) из графика: 3.5; 5.2; 5.7; 6.2; 6.6; 8.3*

Массы катехина:					
50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
m = 670 мг	*m* = 1033 мг	*m* = 1139 мг	*m* = 1246 мг	*m* = 1331 мг	*m* = 1694 мг

Интересной особенностью при заваривании чая является то, что концентрация катехина в растворе возрастает с увеличением температуры не за счёт улучшения экстракции, а за счёт термической эпимеризации эпикатехина, также переходящего в раствор при заваривании, в катехин.

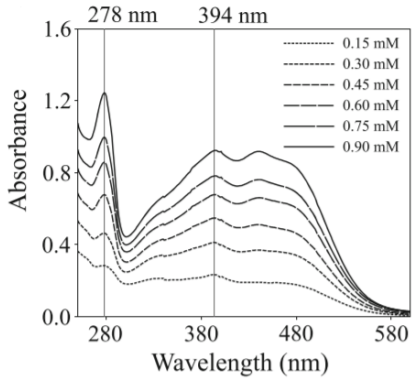
8. Напишите структурную формулу эпикатехина, если эпимеризация происходит при 3-ем положении гетероциклического кольца.

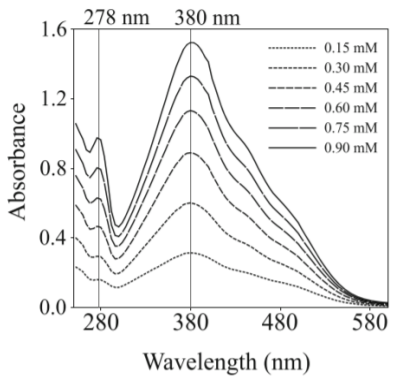


9. Объясните, почему с помощью метода циклической вольтамперометрии удалось различить катехин от его эпимера. Можно ли теоретически определить содержание каждого из них в одном растворе с помощью данного метода анализа?

Ваш ответ:
Катехин и эпикатехин имеют, по-видимому, разные потенциалы, которые будут представлены на циклической вольтамперограмме отдельными пиками. Теоретически определить содержание каждого из изомеров можно, если задать изменение потенциала, при котором будут видны эти два пика. Тогда содержание эпикатехина определяется аналогично катехину – сначала строится калибровочная прямая по стандартным растворам, а затем определяется содержание каждого изомера по силе тока соответствующего пика.

Использование спектрофотометрии для количественного анализа катехина и эпикатехина в сложных смесях затруднено в связи с перекрыванием их сигналов с многими другими органическими веществами (оба вещества имеют максимум поглощения при $\lambda = 278$ нм и практически одинаковый коэффициент экстинции). В то же время, катехин и эпикатехин можно селективно окислить и таким образом отличить от остальных веществ с помощью фермента тирозиназы, окисляющей *о*-дифенолы в *о*-хиноны. При этом спектры поглощения после окисления индивидуальных веществ выглядят следующим образом (слева – продукт окисления катехина, справа – эпикатехина):





10. Предложите, на какой длине волны можно проводить измерения, чтобы оптическая плотность линейно зависела от общей концентрации катехина и эпикатехина в смеси. Как называется данная длина волны?

Ваш ответ:
Для определения общей концентрации веществ в смеси можно проводить измерения при такой длине волны, при которой молярные коэффициенты экстинции веществ равны. Тогда оптическая плотность будет прямо пропорциональна общей концентрации веществ в растворе. Такую длину волны называют изобестической точкой, в данном случае это может быть, например, 450 нм.

Рассмотрим равновесие эпимеризации *эпикатехин* ⇄ *катехин*, описываемое константой равновесия *K*. Если в растворе установилось равновесие, то оптическая плотность зависит линейно от общей концентрации эпикатехина и катехина при любых длинах волн.

11. Оптическая плотность равновесной смеси эпикатехина и катехина с общей концентрацией c_0 составила *A*. Измерения проводили на некоторой длине волны λ, при которой молярные коэффициенты экстинции катехина и эпикатхеина составляют ε_1 и ε_2, соответственно. Длина оптического пути *l*. Выведите выражение для нахождения константы равновесия *K*.

Расчёты:

$$A = \varepsilon_1 l c_1 + \varepsilon_2 l c_2 = \varepsilon_1 l c_1 + \varepsilon_2 l (c_0 - c_1) = l c_1 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + \varepsilon_2 l c_0 \Rightarrow c_1 = \frac{A - \varepsilon_2 l c_0}{l(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}$$

$$K = \frac{c_1}{c_2} = \frac{c_1}{c_0 - c_1} = \frac{A - \varepsilon_2 l c_0}{l(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(c_0 - c_1)} = \frac{A - \varepsilon_2 l c_0}{l(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\left(c_0 - \frac{A - \varepsilon_2 l c_0}{l(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}\right)} = \frac{A - \varepsilon_2 l c_0}{l(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)c_0 - A + \varepsilon_2 l c_0} = \frac{A - \varepsilon_2 l c_0}{\varepsilon_1 l c_0 - A}$$

$$K = \frac{A - \varepsilon_2 l c_0}{\varepsilon_1 l c_0 - A}$$