

## La riduzione fotochimica della tionina

**Descrizione:** una soluzione acidificata di tionina e solfato di ferro (II) viene esposta ad una sorgente di luce intensa. Il colore della soluzione vira dal porpora all'incolore nel giro di pochi secondi. Il color porpora viene ripristinato quando si rimuove la sorgente luminosa. Aggiungendo vari reattivi a questo complesso equilibrio redox, le velocità con cui si verificano questi cambiamenti possono essere modificate.

### Materiali

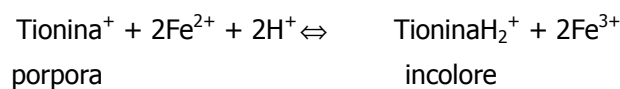
20 ml di tionina 0,001M (0,23 g di tionina/litro)  
5 ml di ferro nitrato (III) 0,1 M  
4 g di solfato ferroso eptaidrato  
5 ml di diidrogeno fosfato sodico 1 M  
10 ml di idrossido di sodio 6 M

### Procedimento – Parte prima

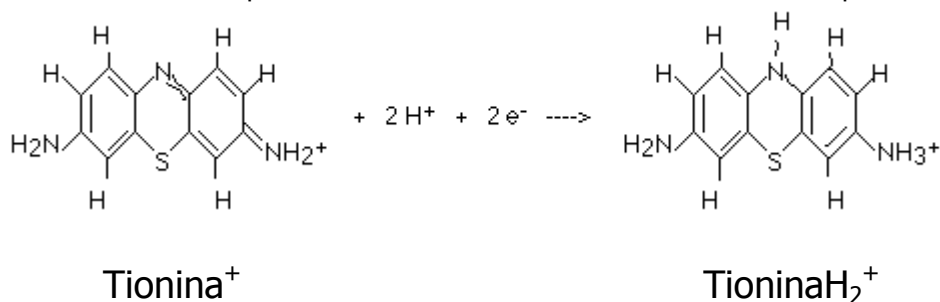
- 1) Prima della dimostrazione bisogna miscelare in un becher da 1 litro 10 ml di tionina 0,001 M, 10 ml di acido solforico 6 M, acqua distillata q.b. fino a 500 mL; al tutto aggiungere 2 grammi di solfato ferroso eptaidrato. Preparare una seconda soluzione nello stesso modo, ma senza aggiungere il solfato ferroso. Mettere 100 ml di questa seconda soluzione in un becher da 250 ml in modo da poterla utilizzare in un secondo momento.
- 2) Mettere il primo becher (contenente il solfato ferroso) sul piano di una lavagna luminosa. Accendere la lampada e chiedere agli studenti di osservare quello che succede. La soluzione si decolorerà nel giro di pochi secondi. Spegnerne la lampada; si vedrà ritornare il colore precedente.
- 3) Ripetere il ciclo alcune volte, invitando gli studenti ad indicare quale delle due reazioni, quella diretta o quella inversa, è più rapida.
- 4) Mettere il secondo becher sulla lavagna luminosa e accendere la lampada. Si vedrà che il colore non muterà. Aggiungere circa 2 grammi di solfato ferroso eptaidrato mentre il becher è ancora sul proiettore ed agitare. Il color porpora ora scomparirà.
- 5) Per dimostrare che la decolorazione nel primo becher è stata innescata dalla luce e non dal calore, mettere un cartoncino su metà del piano del proiettore in modo tale che solo la metà del volume della soluzione sia esposta alla luce. (Una porzione della soluzione può essere scaldata per dimostrare che anche se portata all'ebollizione, non si decolora). Discutere la reazione in termini di rottura/formazione di legami, ossidazione-riduzione, equilibrio e velocità di reazione, mostrando lo schema di reazione.

**Discussione:** in soluzione acida il ferro (II) riduce la tionina in presenza di luce intensa. Questo è un esempio sorprendentemente visibile della conversione della luce in energia chimica e la dimostrazione può condurre alla discussione sulla fotosintesi.

La reazione è reversibile e le velocità della reazioni diretta (luce) e inversa (buio) sono facilmente misurabili. L'equilibrio della reazione può essere rappresentato dall'equazione:



Tionina<sup>+</sup> rappresenta la forma monoprotonata del colorante. Questa è molto probabilmente in equilibrio con la forma diprotonata. Le strutture per le forme ossidata e ridotta della tionina sono riprodotte qui di seguito:



Nella forma ossidata del colorante, c'è una coniugazione dei doppi legami attraverso i tre anelli. L'energia elettronica di eccitazione per questa molecola cade nell'ambito della regione visibile dello spettro. Nella forma ridotta il doppio legame sull'azoto dell'anello centrale non è più presente e la coniugazione si restringe ai due anelli laterali. Ogni transizione elettronica ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) cade ora nella regione U.V. L'uso di una soluzione di controllo contenente solo la tionina e l'acido solforico mostra che il processo di decolorazione richiede la presenza di Fe(II).

### **Procedimento – Parte seconda**

1. Versare 100 ml della soluzione preparata come al punto 1 della prima parte, in 3 becher da 250 ml. Utilizzare uno di questi becher come riferimento. Mettere il secondo becher vicino al becher di riferimento sopra la lavagna luminosa e accendere la lampada. Quando le soluzioni sono decolorate, spegnere la lampada. Aggiungere rapidamente 5 ml di nitrato di ferro (III) nel secondo becher. Si vedrà che il colore porpora sarà ripristinato più rapidamente.
2. Mettere il terzo becher vicino al becher di riferimento sulla lavagna luminosa e accendere la lampada. Quando le soluzioni sono decolorate, spegnere la lampada. Aggiungere rapidamente 5 ml di diidrogeno fosfato di sodio nel terzo becher. Si vedrà il color porpora tornare più lentamente; anche la tonalità del colore non sarà più quella originale.
3. Usare i 100 ml della soluzione contenente solo tionina e acido solforico in un becher da 250 ml e aggiungere 10 ml di NaOH 6 M. Il colore vira dal porpora al rosso.

**Discussione:** l'aggiunta di Fe(III) dopo la riduzione sposta l'equilibrio verso sinistra. Il Fe(III) forma complessi stabili con gli ioni fosfato. Il complesso del fosfato con il ferro trivalente ha un potenziale di riduzione più basso di quello del ferro non complessato; la formazione del complesso sposta l'equilibrio verso destra. L'aggiunta di una base forte provoca la formazione della molecola deprotonata della tionina che ha un colore rosso.

Il tipo di riduzione alla quale la tionina viene sottoposta (guadagno di ioni  $H^+$  ed elettroni) è caratteristica di diverse reazioni biochimiche di riduzione, quali il trasferimento di NADH all'ossigeno molecolare nella fosforilazione ossidativa.