

# Fenomen tlenu singletowego

Katarzyna KRUKIEWICZ – Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, **65**, 11, 1190-1192

Tlen w swojej czystej formie odkryty został niezależnie przez Scheele'ego (1773) i Priestley'a (1774). W 1840 r. Faraday zaobserwował, że cząsteczki tlenu są przyciągane przez magnes (1840) – świadczyło to o ich specyficznej strukturze elektronowej. W swojej publikacji z 1867 r., Fritzsche po raz pierwszy opisał reakcję, w której udział brał tlen singletowy: wytrącanie się osadu z roztworu 2,3-benzantracenu poddanego działaniu światła słonecznego i powietrza [1]. Wtedy jednak nikt jeszcze nie podejrzewał prawdziwej natury tej reakcji.

Pierwszy dowód istnienia metastabilnej i wysoce reaktywnej formy tlenu podał w 1931 r. Kautsky [2]. W zaledwie trzy lata później, Herzberg dokładnie opisał możliwe stany energetyczne tlenu cząsteczkowego, w tym stan singletowy, i potwierdził ich istnienie za pomocą spektroskopii w podczerwieni [3]. Pierwsze celowe wykorzystanie tlenu singletowego miało miejsce w 1944 r., kiedy Schenck i Ziegler przeprowadzili z jego udziałem reakcję utleniania  $\alpha$ -terpinenu w obecności chlorofilu, w wyniku czego powstał askaridol [4].

## Struktura elektronowa i właściwości

W stanie podstawowym, tlen cząsteczkowy posiada dwa elektrony o przeciwnym spinie, zajmujące prostopadłe do siebie orbitale antywiążące  $\pi$  [5]. Spinowa liczba kwantowa wynosi 1, w związku z czym cząsteczka tlenu wykazuje właściwości paramagnetyczne. Gdy dostarczona zostaje określona ilość energii, cząsteczka ulega wzbudzeniu, a wspomniane elektrony sparowaniu. W tym wypadku spinowa liczba kwantowa będzie miała wartość równą zero. Tak wzbudzona cząsteczka tlenu nazywana jest tlenem singletowym. W zależności od tego, ile energii zostanie dostarczonej i zaabsorbowanej, wyróżnić można dwie formy tlenu singletowego: *delta* i *sigma*. Różnica między stanem podstawowym a stanami wzbudzonymi wynosi odpowiednio: 22,5 kcal mol<sup>-1</sup> (energia odpowiadająca 1 eV) i 31,5 kcal mol<sup>-1</sup>. W związku z tym, że tlen singletowy jest bardziej elektrofilowy i posiada lepsze właściwości utleniające od tlenu w stanie podstawowym, uznawany jest za uniwersalny utleniacz.

## Produkcja

Tlen singletowy otrzymać można dwojako: w wyniku reakcji fotochemicznych lub bez użycia światła. Reakcje wykorzystujące światło są preferowane z powodu ich prostoty i łatwej kontroli [6]. Aby otrzymać tlen singletowy, potrzeba zaledwie:

- źródła tlenu (może nim być powietrze)
- światła o odpowiedniej długości fali (zazwyczaj jest to światło słoneczne)
- fotoaktywnych cząsteczek.

Cząsteczki fotoaktywne ulegają wzbudzeniu pochłaniając światło i przekazują nadwyżkę energii cząsteczkom tlenu, w wyniku czego powstaje tlen singletowy. Efektywność procesu określa parametr nazywany wydajnością kwantową. Do najczęściej stosowanych cząsteczek fotoaktywnych zalicza się: fenotiazyny (błękit toluidyny, błękit metylowy, lazur A), porfiryny (tetrafenyloporfina, hematoporfina), ftalocyjaniny, związki kompleksowe metali grup przejściowych

(rutenu, chromu) i półprzewodniki (TiO<sub>2</sub>). Związki te ulegają wzbudzeniu przy świetle o długości pomiędzy 400 nm a 700 nm, a ich wydajności kwantowe osiągają wartość nawet 86%.

Tlen singletowy może być również generowany w reakcjach chemicznych bez użycia światła. W literaturze opisanych zostało kilka tzw. ciemnych reakcji:

- rozkład peroksohydratów nadtlenu wapnia, molibdenu, wolframu i lantanu [7]
- rozkład termiczny adduktów ozonofosfinowych (metoda Myrray'a) [8]
- rozkład termiczny aromatycznych endonadtlenków [8]
- rozkład nadtlenu wodoru [8].

## Zastosowanie

Bardzo silne właściwości utleniające tlenu singletowego mogą znaleźć zastosowanie w ochronie środowiska, a szczególnie w oczyszczaniu ścieków przemysłowych zawierających fenole pochodzących z przemysłu papirniczego. Procesy neutralizacji fenoli są często opisywane w literaturze; jako związki fotoaktywne wykorzystywane są: eozyna, czerwień bengalska, błękit metylenowy, tetrafenyloporfiryny cynku i ftalocyjaniny [9, 10].

Wykorzystywanie tlenu singletowego do usuwania 2-chlorofenolu ze ścieków przemysłowych zostało dokładnie zbadane i opisane przez grupę naukowców z Politechniki Łódzkiej [11]. W metodzie tej, do generacji tlenu singletowego używany jest tlen z powietrza i światło słoneczne. Co więcej, immobilizacja fotoaktywnych cząsteczek czerwieni bengalskiej w żelu krzemionkowym umożliwia ich odzyskiwanie i wielokrotne wykorzystanie.

Tlen singletowy znajduje również wiele zastosowań w medycynie. Naukowcy pracujący dla Szwajcarskiego Czerwonego Krzyża wykorzystują go do sterylizacji pobranej krwi [12]. Cząsteczki fotoaktywne wykorzystywane w medycynie muszą spełniać rygorystyczne warunki: wysoka aktywność przeciwdrobnoustrojowa powinna iść w parze z brakiem toksyczności w stosunku do ludzi. Kryteria te spełnia m.in. błękit metylenowy, związek chemiczny należący do fenotiazyn [13]. Mechanizm działania bazuje na oddziaływaniach tlenu singletowego z komórkami obcych organizmów. Pierwszym etapem jest wzbudzenie cząsteczki fotoaktywnej, na skutek przeniesienia energii powstaje tlen cząsteczkowy, który utlenia bakteryjne ściany komórkowe, fragmenty kwasu nukleinowego oraz enzymy [14]. Wysoki stopień adsorpcji fenotiazyn sprawia, że można je skutecznie stosować w miejscowej terapii przeciwbakteryjnej. Zarówno wspomniany już błękit metylenowy, jak i błękit toluidyny, okazały się być wysoce skuteczne w walce z takimi mikroorganizmami, jak: *Helicobacter pylori*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecium*, etc. [13, 15].

Obecnie znanych jest już ponad 50 głównych typów pochodnych fenotiazyny. Naukowcy nie spoczywają jednak na laurach, bowiem nawet niewielka modyfikacja struktury wyjściowej prowadzi zwykle do stworzenia związku o znaczącej aktywności biologicznej [16]. Pochodne fenotiazyny nazywane są często „antybiotykami przyszłości” i jako takie mogą wkrótce stać się nowoczesną alternatywą dlastosowanych obecnie środków przeciwbakteryjnych [17].

**Literatura**

1. Fritzsche M.: Compt. Rend. 1867, **64**, 1035.
2. Kautsky H., de Bruijn N.: Naturwissenschaften 1931, **19**, 1043.
3. Khan A.U.: International Journal of Quantum Chemistry 1991, **39**, 251.
4. Schenck G.O., Ziegler K.: Naturwissenschaften 1944, **32**, 157.
5. Bartosz G.: *Druga twarz tlenu. Wolne rodniki w przyrodzie*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2008.
6. DeRosa M.C., Crutchley R.J.: Coordination Chemistry Reviews 2002, **233-234**, 351.
7. Wahlen J., De Vos D.E., Jacobs P.A., Alsters P.L.: Adv. Synth. Catal. 2004, **346**, 152.
8. Frimer A.A.: Singlet Oxygen Volume I, Physical-Chemical Aspects, CRC Press, 1985.
9. Gerdes R., Bartels O., Schneider, Wöhrle D., Schulz-Ekloff G.: Polym. Adv. Technol. 2001, **12**, 152.
10. Nowakowska M., Kepczynski M., J. Photochem. Photobiol. A: Chem.: 1998, **116**, 251.
11. Grylik D., Miller J.S., Ledakowicz S.: Journal of Hazardous Materials 2007, **146**, 502.
12. Sharman W.M., Allen C.M., van Lier J.E.: Drug Discovery Today 1999, **4**, 507.
13. Wainwright M.: Dyes and Pigments 2007, **73**, 7.
14. Wagner S.J.: Transfusion Medicine Reviews 2002, **16**, 61.
15. Phoenix D.A., Sayed Z., Hussain S., Harris F., Wainwright M.: Immunology and Medicinal Microbiology 2003, **39**, 17.
16. Pluta K., Morak-Młodawska B., Jeleń M.: European Journal of Medicinal Chemistry, 2001 (Accepted 5 May 2011).
17. Phoenix D.A., Harris F.: Trends in Molecular Medicine 2003, **9**, 7.

Mgr inż. Katarzyna KRUKIEWICZ – w 2011 r. ukończyła Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej, gdzie obecnie jest doktorantką. Należy do kolegium redakcyjnego miesięcznika CHEMIK, kwartalnika Chemiklight. Jest autorką licznych artykułów popularno-naukowych, współautorką skryptu dla nauczycieli szkół średnich, współpracuje również z Uniwersytetem Dziecięcym „Unikids” prowadząc warsztaty chemiczne dla dzieci.

## The phenomenon of singlet oxygen

Katarzyna KRUKIEWICZ – Department of Physical Chemistry and Technology of Polymers, Faculty of Chemistry, Silesian University of Technology, Gliwice

Please cite as: CHEMIK 2011, **65**, 11, 1190-1192

Oxygen in its pure form was discovered independently by Scheele (1773) and Priestley (1774). However, it was Faraday who noticed that oxygen is attracted by magnet (1840). This observation was a first indication of the unusual electronic structure of molecular oxygen. In 1867 Fritzsche described the first process, in which the singlet oxygen was involved – the formation of a precipitation in a solution of 2,3-benzanthracene exposed to ambient light and air [1]. Nevertheless, the nature of this reaction was not recognized at that time.

The first evidence for a presence of a metastable and highly reactive form of oxygen was given by Kautsky and his co-workers in 1931 [2]. Three years later the lowest states of molecular oxygen were precisely defined via infrared spectroscopy measurements done by Herzbergs [3]. In 1944 singlet oxygen was deliberately used in the chemical synthesis for the first time, Schenck and Ziegler conducted the oxidation of  $\alpha$ -terpinene in the presence of chlorophyll and light leading to the formation of ascaridole [4].

### Electronic structure and properties

In the ground state, molecular oxygen possesses of two electrons with parallel spins, which occupy  $\pi$ -antibonding orbitals that are perpendicular to each other [5]. The spin quantum number of this molecule equals 1, hence the paramagnetic can be observed. When the specific amount of energy is provided, these two electrons may rearrange and pair. In this case the spin quantum number has a zero value and the molecule is called singlet oxygen. Depending on the amount of energy absorbed by the molecule, two forms of singlet oxygen may be distinguished: singlet oxygen  $\delta$  and singlet oxygen  $\sigma$ . The energy difference between the ground state and the  $\delta$  and  $\sigma$  states are: 22.5 kcal mol<sup>-1</sup> (energy corresponding to 1 eV) and 31.5 kcal mol<sup>-1</sup>, respectively. Since the singlet oxygen is more electrophilic and has higher oxidizing properties than oxygen in its

triplet state, it is consider as a versatile synthetic reagent. It may act as an oxidizing agent in chemical reaction or it may transfer the energy to other molecule in a process called physical quenching.

### Generation

Singlet oxygen can be generated *via* two routes: the photosensitization and the dark reactions. The most important advantages of photosensitization are its simplicity and controllability [6]. The only requirements for this reaction are:

- source of oxygen, typically air is a good choice
- light of a proper wavelength range, usually ambient light is sufficient
- photosensitizer.

Photosensitizer is a molecule that is able to absorb light and transfer its excited state energy to molecular oxygen. As a result the singlet oxygen is formed. The sensitizer excitation is the one-photon transition between the ground state and excited state. The efficiency of this excitation is given by the quantum yield, which is the number of photons that are used to excite a sensitizer molecule to the number of photons absorbed by the system.

The commonly used photosensitizers are: phenothiazines (toluidine blue O, methylene blue, azure A), porphyrins (tetraphenylporphine, haematoporphyrin), phthalocyanines (phthalocyanine, zinc phthalocyanine tetrasulfonate), transition metal complexes (ruthenium(II) tris-bipyridine, chromium(III) tris(2,2'-bipyridine)) and semiconductors (titanium dioxide).

The singlet oxygen can be also generated *via* chemical route, mainly the peroxide decomposition. This method is called dark reaction. The following dark reactions have been already described in the literature:

- dark reactions of calcium, molybdenum, tungsten and lanthanum peroxide perhydrates [7]

- the Murray's method: thermal decomposition of ozone-phosphite adducts [8]
- thermal decomposition of aromatic endoperoxides [8]
- decomposition of hydrogen peroxide with bleach [8].

### Applications

The strong oxidizing power of the singlet oxygen can be utilized in the wastewater treatment. Phenol derivatives comprise one of the main classes of water pollutants, coming from paper and dye industry. The process of the phenols neutralization is well described in the literature: eosin, rose bengal, methylene blue, Zn(II) tetraphenylporphyrin and phthalocyanines [9], [10] have been applied as photosensitizers.

2-chlorophenol removal from wastewater was proposed by the group of the Lodz Technical University [11]. The main advantage of this new method is the application of oxygen from air and photons in visible range. Moreover, the immobilization of photosensitizer (rose bengal was used in this case) on silane gel carrier enables its recovery and reuse.

Singlet oxygen may also be used in various medical applications, like freshly frozen plasma decontamination [12]. The photosensitizer employed in all medical processes must be of high antimicrobial activity in addition to its non-toxicity for humans. These criteria are perfectly satisfied by methylene blue, a compound belonging to phenothiazines [13]. The mechanism of its action is based on the interaction between singlet oxygen and the nucleic acid, thus the reaction sequence involves the excitation of a dye molecule, formation of singlet oxygen and oxidation of electronegative moieties in nucleic acid, cell walls and enzymes [14]. A good adsorption of phenothiazine dyes, makes possible of the local antimicrobial therapy. Both methylene blue and toluidine blue O, have been already demonstrated to possess a high photoactivity against microorganisms such like *Helicobacter pylori*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecium*, etc [13], [15].

Nowadays, a great number of phenothiazine derivatives (over 50 main structures) are being synthesized, since the modification of parent structure frequently leads to formation of a compound with significant biological activity [16]. Phenothiazine derivatives are sometimes called "antibacterial of the future" and thought to become a novel alternative to conventional antibiotics [17].

*Translation into English by the Author*

### Literature

1. Fritzsche M.: Compt. Rend. 1867, **64**, 1035.
2. Kautsky H., de Bruijn N.: Naturwissenschaften 1931, **19**, 1043.
3. Khan A.U.: International Journal of Quantum Chemistry 1991, **39**, 251.
4. Schenck G.O., Ziegler K.: Naturwissenschaften 1944, **32**, 157.
5. Bartosz G.: *Druga twarz tlenu. Wolne rodniki w przyrodzie*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2008.
6. DeRosa M.C., Crutchley R.J.: Coordination Chemistry Reviews 2002, **233-234**, 351.
7. Wahlen J., De Vos D.E., Jacobs P.A., Alsters P.L.: Adv. Synth. Catal. 2004, **346**, 152.
8. Frimer A.A.: Singlet Oxygen Volume I, Physical-Chemical Aspects, CRC Press, 1985.
9. Gerdes R., Bartels O., Schneider, Wöhrle D., Schulz-Ekloff G.: Polym. Adv. Technol. 2001, **12**, 152.
10. Nowakowska M., Kepczynski M., J. Photochem. Photobiol. A: Chem.: 1998, **116**, 251.
11. Gryglik D., Miller J.S., Ledakowicz S.: Journal of Hazardous Materials 2007, **146**, 502.
12. Sharman W.M., Allen C.M., van Lier J.E.: Drug Discovery Today 1999, **4**, 507.
13. Wainwright M.: Dyes and Pigments 2007, **73**, 7.
14. Wagner S.J.: Transfusion Medicine Reviews 2002, **16**, 61.
15. Phoenix D.A., Sayed Z., Hussain S., Harris F., Wainwright M.: Immunology and Medicinal Microbiology 2003, **39**, 17.
16. Pluta K., Morak-Młodawska B., Jeleń M.: European Journal of Medicinal Chemistry, 2001 (Accepted 5 May 2011).
17. Phoenix D.A., Harris F.: Trends in Molecular Medicine 2003, **9**, 7.

Katarzyna KRUKIEWICZ – M.Sc., graduated from the Faculty of Chemistry, Silesian University of Technology, Gliwice (2011); currently being Ph.D. student at the same university. She was invited to join the editorial board of CHEMIK and Chemik light. She is the author of numerous popular scientific articles and co-author of a textbook for high-school teachers. She also holds the workshops on chemical experiments for children as a part of Children's University "Unikids".

## Computational methods in chemistry - on the trail of the secrets of life

Computer prediction of the construction of biological systems based on their sequences may allow to skip the expensive and time-consuming experimental studies. Knowledge of such structures can help in designing drugs, argues Dr. Mariusz Makowski from the University of Gdańsk. The researcher improves computational methods in chemistry with particular emphasis on the methods of quantum mechanics. He explained in an interview with PAP that modern computational methods are not perfect, but allow to select the best test particles. This results in research costs reduction. In his assessment, these tests may help, and even sometimes replace experiments. For his work has received grants from: "Polityka", the Foundation for Polish Science, the Foundation for the Development of the University of Gdańsk, a team award of the Ministry of Education and Sport and the second degree Rector's Award. In his view, foreign fellowships allow to establish new scientific and social contacts. Researchers can often accomplish many tasks impossible in Poland due to lack of proper equipment. The researcher deplores the fact that many research centres in Poland are still unable to buy modern equipment due to the low level of funding allocated to science in our country. At Cornell University, Dr. Makowski joined the team of Prof. Harold A. Scheraga, who had been cooperating with the University of Gdańsk for more than 20 years, and, together with Prof. Adam Liwo from the University of Gdańsk Faculty of Chemistry developed a force field (equations describing the energy hypersurface) which will allow for predicting the structure of peptides and proteins. Dr. Makowski refines the selected part of the field.

(<http://www.naukawpolsce.pap.pl>, 10.10.2011)