

EL OXIGENO SINGULETE

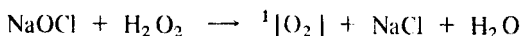
Nadia Gamboa y Walter Leidinger*

Pontificia Universidad Católica del Perú

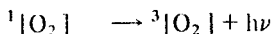
INTRODUCCION

Uno de los efectos más vistosos de la química es la quimiluminiscencia del oxígeno singulete.

Al introducir una corriente de cloro a través de una solución alcalina de peróxido de hidrógeno se forma oxígeno singulete por la reacción de hipoclorito con agua oxigenada [1], según:



Las moléculas excitadas del oxígeno singulete pasarán luego al estado triplete emitiendo energía en forma de una luz roja intensa (quimiluminiscencia):

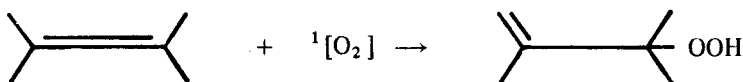


Esta reacción es fácil de realizar en el laboratorio, es muy interesante de observar y le permite al estudiante de química repasar algunos de los conceptos fundamentales de la teoría atómica y de enlace.

El oxígeno singulete se utiliza en el laboratorio y en la técnica en reacciones de fotooxidación. Esta reacción permite introducir una función oxi-

* PUCP. Departamento de Ciencias. Sección Química.

genada en hidrocarburos. Así, por ejemplo, se puede convertir un alqueno en un hidroperóxido manteniendo un enlace doble:



La fotooxidación puede producirse por un proceso de fotosensibilización. Así se tiene que el oxígeno singlete es el agente activo en los tratamientos de tumores con rayos laser [2].

Otro uso importante del oxígeno singlete se presenta en el tratamiento de aguas por su propiedad desinfectante. Los virus que son resistentes al cloro en el agua pueden ser eliminados fácilmente.

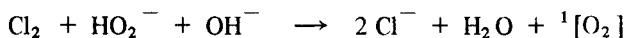
¿QUE ES EL OXIGENO SINGULETE?

Oxígeno singlete es oxígeno en estado electrónico activado. Se forma por activación del oxígeno molecular por radiación (luz). El mecanismo de la activación de la molécula de oxígeno se produce generalmente por transmisión de energía procedente de una molécula colorante. Esta molécula absorbe primero la luz ultravioleta o visible y traspasa su energía al oxígeno fungiendo como sensibilizador espectral y desactivándose a la vez. Las moléculas que tienen esta propiedad son, entre otras, la clorofila, la eosina y el azul de metileno.

Si el oxígeno puede oxidar a otro compuesto adyacente (aceptor), entonces se produce una oxidación fotosensibilizada.

Algunos efectos de estas reacciones conocidos de la vida diaria son el amarilleo de plásticos por exposición al sol o el palidecer de los colores al sol [3]. El sensibilizador puede actuar también como aceptor. Este es el caso de la clorofila. La pérdida de color de la clorofila debido a la oxidación por oxígeno singlete hace que las hojas cambien de color en el otoño.

Oxígeno singlete se puede formar asimismo por reacciones químicas. La siguiente reacción:



conduce a la formación de una quimiluminiscencia roja en las burbujas de oxígeno, debido a la formación de oxígeno singlete.

UN POCO DE TEORIA:

La regla de máxima multiplicidad de Hund establece que el estado fundamental de un átomo será el que tenga la mayor multiplicidad. Esta se relaciona con el número de electrones no apareados y se encuentran mediante la expresión $(2s + 1)$ [4].

Así, si $s = 0$, la multiplicidad toma valor 1 y se denomina singulete, si $s = 1/2$ se tiene multiplicidad 2 y se conoce como doblete, para $s = 1$ se obtiene multiplicidad 3 y se denomina triplete, etc.

La configuración electrónica de la molécula de O_2 fundamental es $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p}^2 \pi_{2p}^4 \pi_{2p}^{*1} \pi_{2p}^{*1}$ según se muestra en la Figura 1.

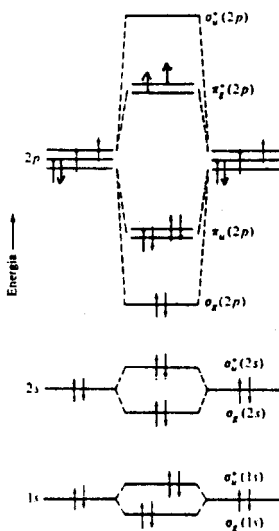


Figura 1: Diagrama de energía de los orbitales moleculares del O_2 .

Los dos electrones que ingresan al nivel π^* ocuparán dos orbitales antienlazantes diferentes, otorgándole carácter paramagnético a la molécula. La multiplicidad es 3, de manera que el O_2 fundamental es triplete.

Los dos electrones en los orbitales π^* tienen espines paralelos desapareados. Agregando energía pueden aparearse y así pasar a un primer nivel excitado para el que se requieren 22 kcal/mol. Con una mayor cantidad de energía (37 kcal/mol) se puede pasar a un segundo nivel de excitación. Los

electrones pueden desaparecer nuevamente quedando en forma antiparalela [5] (ver Figura 2).

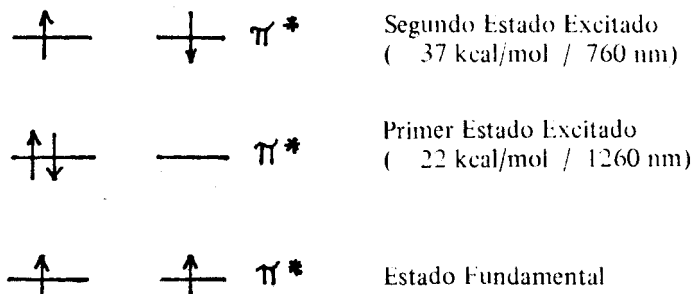


Figura 2: Estados electrónicos fundamental y excitados para el O₂.

El retorno de los niveles activados al nivel fundamental se realiza con emisión de energía luminosa (1260 y 760 nm) que corresponde al color rojo.

EXPERIMENTO

En el presente artículo se desea proponer un experimento sencillo para la obtención de oxígeno singulete en el laboratorio.

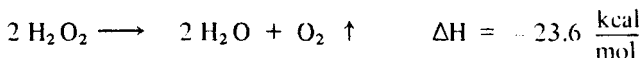
Procedimiento

En una trampa de vidrio con filtro poroso se coloca un volumen apropiado (llenar a un tercio) de soluciones frías de NaOH al 15% y H₂O₂ al 30% en una proporción en volumen de 14 a 3.

La trampa se conecta a un equipo generador de cloro. Este se obtiene convenientemente goteando HCl concentrado sobre permanganato de potasio, KMnO₄. Se burbujea el cloro a través de la solución observándose una luminosidad roja intensa.

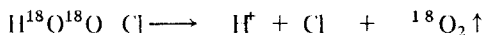
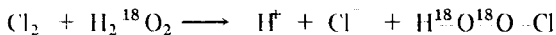
DISCUSION

Las reacciones de oxidación de soluciones diluidas de H₂O₂ (aproximadamente 30%) en medio básico son generalmente rápidas. La descomposición del H₂O₂ según:

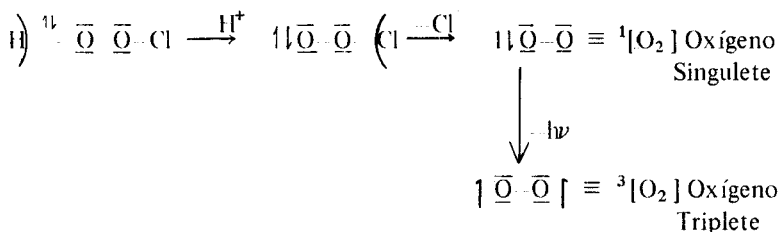


que puede ser considerada como una autodescomposición, se produce más rápidamente en medio básico.

La acción de agentes oxidantes sobre H_2O_2 ha sido estudiada en detalle [6]. En el caso de la oxidación mediante cloro, se puede postular el siguiente mecanismo en base a que no se produce intercambio de los átomos de oxígeno marcados, ^{18}O , entre el H_2O_2 y $\text{H}^{18}\text{O}^{18}\text{OH}$.



La formación del oxígeno singlete puede inferirse en consecuencia con este mecanismo de reacción, de la siguiente manera:



La descomposición de la especie $\text{HOOC}\cdot$ resulta en la presencia de un par electrónico apareado en un orbital π^* quedando el otro vacío y formándose así oxígeno singlete.

REFERENCIAS

- 1) Smith, L.; Kulig, M. (1976) *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1027.
- 2) Bland, J. (1976) *J. Chem. Educ.* **53**, 274.
- 3) Ranby, B.; Rabeck, J. (1978) **Singlet Oxygen: Reaction with Organic Compounds and Polymers**. Ed. Wiley.
- 4) Huheey, J. (1981) **Química Inorgánica - Principios de Estructura y Reactividad**. Ed. Harla.
- 5) Cotton, F.; Wilkinson, G. (1980) **Advanced Organic Chemistry**. Ed. Wiley & Sons, Inc.
- 6) Adam, W.; Baader, W. (1982) *Chemie in Unserer Zeit* **16**, 169.