



Doctoral Thesis

Transformation mechanisms of organic micropollutants via direct and indirect photochemistry

Author(s):

Erickson, Paul R.

Publication Date:

2014

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010195680> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 21854

Transformation mechanisms
of organic micropollutants via
direct and indirect
photochemistry

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

For the degree of

Doctor of Sciences

Presented by

Paul Ragnar Erickson Jr.

MSc Chemistry, University of Minnesota-Twin Cities

born 12 March 1985

citizen of the

United States of America

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Kristopher McNeill, examiner

Prof. Dr. David Blank, co-examiner

Dr. Silvio Canonica, co-examiner

2014

Summary

The release of organic pollutants into the environment is a global problem and can have adverse effects on both human and environmental health. To accurately assess the health and environmental risks associated with the use and disposal of pharmaceuticals, pesticides, and other industrially produced chemicals, it is important to know their fate in the environment. To properly determine the risks of a given compound in the environment, we must first determine which processes are important for its fate and account for the products of its transformation, which may also be of environmental concern. For many environmental pollutants one route of transformation is exposure to sunlight or reactive intermediates that are generated photochemically in the environment. Numerous possible photoreactions can affect the fate of organic compounds. To achieve the goal of pollutant fate prediction, the precise mechanisms that drive these chemical changes must be known.

The goal of this thesis was to examine in detail some of the different photochemical processes that can occur for environmental pollutants upon exposure to sunlight under aqueous conditions. Three different mechanistic systems were studied, consisting of both direct and indirect photochemical reactions. In the first and third sections, our goal was to take a closer look at the source of pollutants to see if photochemical transformations could help explain the presence of specific compounds in the aquatic environment. In the second section, we performed a more fundamental study to understand indirect photooxidation reactions with the goal of aiding in transformation rate predictions for some pollutant classes.

The first part of this thesis examines the phototransformation of hydroxylated polybrominated diphenyl ethers (OH-PBDEs), which are known to be both natural

products as well as transformation products of flame retardant chemicals. The reactivity of some of these compounds via direct photolysis was investigated, and a number of transformation products were identified and quantified. The most concerning transformation products of OH-PBDEs were polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDDs), which were formed by a photochemical ring closure reaction that all of the studied compounds were found to undergo with differing efficiencies. The OH-PBDE congener, 6-OH-PBDE 99, which is known to be a natural product, generated the most PBDD with a yield of 7%. Another congener, 6'-OH-PBDE 118, which is thought to only be a transformation product of other anthropogenic compounds was capable of generating 2,3,7,8-PBDD, one of the most toxic PBDD congeners, but with yields of only 0.5%. The results of this study further support the findings of others that most of the PBDDs found in marine environments, more specifically the Baltic Sea, are derived from natural sources through a variety of production mechanisms.

The second part of this thesis was devoted to studying the indirect photochemical oxidation of two sets of model pollutants. The reaction mechanism for the oxidation of anilines and phenols by a model triplet state oxidant, Methylene Blue (MB) was investigated in aqueous solution. Using transient absorption spectroscopy, the reaction rate constants were determined for the oxidative reaction between MB and series of substituted anilines and phenols. The goal of this project was to determine an empirical relationship between the reaction free energy and reaction rate constant for each set of model pollutants to aid in the understanding of the mechanism as well as fate prediction of these compounds in the environment. The anilines, which reacted with MB by a one-electron transfer mechanism, were observed to react with rate constants ranging from $1.06 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ to $4.85 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. These reaction rate constants were found to correlate well to the reaction free energy when fit using a

Sandros-Boltzmann distribution model. The reaction between MB and phenols was found to occur by a proton concerted electron transfer mechanism. Evidence for this reaction mechanism over a simple electron transfer came from spectroscopic data, which suggested the immediate formation of a protonated MB species following reaction. Additional kinetic isotope effect experiments further demonstrated that the OH bond strength of the phenols directly affected the observed reaction rate constants. The reaction rate constants for substituted phenols could be predicted with high accuracy by a linear free energy relationship that depended on the bond dissociation free energy and the pK_a .

In the third section of this thesis, the mechanism of the photochemical formation of 1-chloropyrene from pyrene and chloride in aqueous solution was investigated. The motivation for this work came from the observation that the concentration of 1-chloropyrene found in marine sediments correlated with the water salinity, thus suggesting that the formation from pyrene was occurring *in situ*. A combination of steady state photolysis experiments and transient absorption measurements were carried out to study this reaction mechanism. Our results suggest 1-chloropyrene is formed by a nucleophilic attack of chloride on the pyrene radical cation, which is generated by the oxidation of photoexcited pyrene by O_2 . The nucleophilic behavior of chloride was demonstrated by performing photolysis experiments in the presence of chloride and other nucleophiles. When pyrene was irradiated in the presence of equal concentrations of bromide and chloride, 1-bromopyrene was observed to form at approximately ten times the rate of 1-chloropyrene. Based on the relative nucleophilicities of bromide and chloride these results supports a nucleophilic mechanism. The addition of electron donors, which were observed to quench the pyrene radical cation signal in transient absorption

experiments, also eliminated the production of 1-chloropyrene during steady-state photolysis.

Overall, this thesis added to the understanding of three different mechanistic systems relevant to the fate of organic pollutants in aquatic environments. The results of this work demonstrate that laboratory-scale experiments are important in explaining the presence of specific environmental pollutants based on transformations occurring within the environment. Additionally, our investigation of the mechanisms of indirect photooxidation and modeling of the observed reaction rate constants may be crucial in future attempts to create pollutant fate prediction tools.

Zusammenfassung

Die Freisetzung von organischen Schadstoffen in der Umwelt ist ein globales Problem und kann negative Auswirkungen auf die Umwelt und auf den Menschen haben. Um die Risiken für Mensch und Umwelt ausgehend von der Verwendung und der Beseitigung von Pharmazeutika, Pestiziden und anderen industriell produzierten Chemikalien genau abschätzen zu können, sind gute Kenntnisse über deren Verbleib in der Umwelt von Nöten. Um das von einer chemischen Verbindung ausgehende Risiko zu erfassen, müssen wir zuerst die wichtigen Abbauprozesse ermitteln und abklären ob umweltschädliche Transformationsprodukte gebildet werden.. Für viele Umweltschadstoffe stellen die Aussetzung zum Sonnenlicht und Interaktionen mit reaktiven photochemisch produzierten Zwischenprodukten die wichtigsten Umwandlungsprozesse dar. Viele mögliche Photoreaktionen können den Abbau von organische Substanzen beeinflussen. Um das Verhalten eines Schadstoffes in der Umwelt vorhersagen zu können, ist ein detailliertes Verständnis der chemischen Mechanismen dieser Photoreaktionen von Nöten.

Diese Doktorarbeit verfolgte das Ziel einige oxidative Prozesse von Umweltschadstoffen zu untersuchen, die im Wasser durch Sonneneinstrahlung erfolgen. Die drei untersuchten mechanistischen Systeme schlossen sowohl direkte als auch indirekte Photoreaktionen ein. Im ersten sowie im dritten Teil dieser Studie haben wir das Ziel verfolgt, die Herkunft von Schadstoffen genauer zu untersuchen um zu sehen ob Photoreaktionen das Vorkommen dieser Schadstoffe erklären können. Im dritten Fall wurde eine eher fundamentale Studie durchgeführt um indirekte photooxidative Reaktionen genauer zu verstehen und damit Transformationsraten für verschiedene Substanzklassen vorhersagen zu können.

Im ersten Teil dieser Doktorarbeit geht es um die Phototransformation von hydroxylierten polybromierten Diphenylethern (OH-PBDEs), welche als natürliche Produkte aber auch als Transformationsprodukte von Flammschutzmitteln in der Umwelt vorkommen. Für einige dieser Verbindungen wurde die Reaktivität durch direkte Lichtabsorption untersucht und Transformationsprodukte wurden identifiziert und quantifiziert. Die bedenklichsten Transformationsprodukte der OH-PBDEs waren die polybromierten dibenzo-p-Dioxine (PBDDs), welche durch eine photochemische Ringschliessung gebildet wurden. Alle untersuchten Verbindungen gingen diese Ringschliessung ein, mit unterschiedlicher Effizienz. Das OH-PBDE Kongener, 6-OH-PBDE 99, ein Naturprodukt, bildete mit einer Ausbeute von 7% am meisten PBDD. Ein anderes Kongener, 6'-OH-PBDE 118, welches vermutlich ein Transformationsprodukt anthropogener Verbindungen ist, bildete 2,3,7,8-PBDD, eines der giftigsten PBDD Kongeneren, allerdings mit einer Ausbeute von nur 0.5%. Die Resultate dieser Studie bestätigen andere Forschungsergebnisse, welche zeigten dass die meisten PBDDs in der marinen Umwelt, konkret im baltischen Meer, aus natürlichen Quellen stammen und durch verschiedene Mechanismen gebildet werden können.

Im zweiten Teil dieser Doktorarbeit wurde die indirekte photochemische Oxidation von zwei Modellschadstoffklassen untersucht. Die Reaktionsmechanismen für die Oxidation von Anilinen und Phenolen wurde anhand eines Modell-Triplet-Oxidationsmittel, Methylenblau (MB) untersucht. Die Geschwindigkeitskonstanten für die oxidative Reaktion zwischen MB und einer Reihe von substituierten Anilinen und Phenolen wurden mittels transientser Absorptionsspektroskopie ermittelt. Das Ziel dieses Projekts war es, eine empirische Beziehung zwischen den freien Bindungsenthalpien und den Geschwindigkeitskonstanten für jede der zwei Modellschadstoffklassen zu ermitteln und damit zum Verständnis des

Reaktionsmechanismus und dem Verbleib dieser Verbindungsklassen in der Umwelt beizutragen. Für die Aniline, welche mit MB mit einem Ein-Elektronentransfermechanismus reagierten, wurden Reaktionskonstanten zwischen $1.06 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $4.85 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ beobachtet. Diese Geschwindigkeitskonstanten korrelierten gut mit der freien Bindungsenergie wenn die Daten an ein Sandros-Boltzmann Verteilungsmodell angepasst wurden. Die Reaktion zwischen MB und den Phenolen folgte einem Protonen-gekoppeltem Elektronentransfermechanismus. Ein einfacher Elektronentransfermechanismus konnte aufgrund spektroskopischer Daten ausgeschlossen werden, da diese auf eine sofortige Bildung von protoniertem MB nach der Reaktion hinweisen. Weitere Experimente zum kinetischen Isotopeneffekt zeigten, dass die OH-Bindungsstärke der Phenole die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten direkt beeinflussten. Die Geschwindigkeitskonstanten für die substituierten Phenole konnten mit hoher Genauigkeit durch eine lineare freie Energie-Beziehung, abhängig von der freien Bindungsenergie und dem pK_a , vorhergesagt werden.

Im dritten Teil dieser Doktorarbeit wurde der Mechanismus der photochemischen Bildung von 1-Chloropyren aus Pyren und Chlorid in wässriger Lösung untersucht. Diese Forschungsarbeit wurde motiviert durch die Beobachtung, dass ein Zusammenhang zwischen der Konzentration von 1-Chloropyren in marinen Sedimenten und der Wassersalinität besteht, welcher auf in-situ Bildung aus Pyren hindeutete. Der Mechanismus wurde mit einer Kombination aus stationärer Bestrahlung und transienten Absorptionsexperimenten untersucht. Unsere Resultate zeigen, dass 1-Chloropyren durch den nukleophilen Angriff von Chlorid auf das Pyrenradikalkation gebildet wird, welches wiederum durch die Oxidation von lichtangeregtem Pyren durch O_2 entstand. Dass sich Chlorid als Nukleophil verhält wurde in Photolyseexperimenten mit Chlorid und anderen Nukleophilen demonstriert.

Wenn Pyren in der Gegenwart von gleichen Konzentrationen an Chlorid- und Bromidionen photolysiert wird, entsteht ungefähr zehn mal mehr 1-Bromopyren als 1-Chloropyren. Die relativen Nukleophilitäten von Chlorid und Bromid lassen auf einen nukleophilen Mechanismus schliessen. Ausserdem wurde gezeigt, dass die Zugabe von Elektronendonoren, welche in den transienten Absorptionsexperimenten das Pyrenradikalsignal abgeschwächt haben, auch die Produktion von 1-Chloropyren während der stationären Bestrahlung verhinderten.

Zusammenfassend hat diese Doktorarbeit zum Verständnis von drei verschiedenen mechanistischen Systemen beigetragen, welche alle für das Verständnis des Verbleibs von organischen Schadstoffen in Gewässern relevant sind. Die Resultate dieser Arbeit zeigen, dass Experimente im Labor wichtig sind um das Vorkommen von gewissen Umweltschadstoffen zu erklären, welche durch Transformationen in der Umwelt entstanden sind. Zusätzlich kann unsere Untersuchung von indirekten photooxidativen Mechanismen und die Modellierung von beobachteten Geschwindigkeitskonstanten entscheidend sein für zukünftige Tools, die den Verbleib von Schadstoffen in der Umwelt versuchen vorherzusagen.