ETH zürich

ETH Library

Isotope fractionation associated with direct and indirect photolysis of substituted anilines

Doctoral Thesis

Author(s):
Ratti, Marco

Publication date:
2015

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-010525310

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. 22750

ISOTOPE FRACTIONATION ASSOCIATED WITH DIRECT AND INDIRECT PHOTOLYSIS OF SUBSTITUTED ANILINES

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

MARCO RATTI

Dottore Magistrale in SCIENZE CHIMICHE, Università degli Studi di Milano

born on 24.09.1984

citizen of Italy

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Kristopher McNeill, examiner
PD Dr. Thomas B. Hofstetter, co-examiner
Dr. Silvio Canonica, co-examiner
Prof. Dr. Petr Klán, co-examiner

2015

Summary

Aromatic amines are widely used chemicals in the industrial synthesis and many chemical products including pharmaceuticals, pesticides, and personal care products contain aromatic amine moieties. As a consequence of their frequent use, contamination of aquatic environment with aromatic amines occurs from point sources, such as accidental release or incomplete removal during waste treatment processes, as well as through diffuse pollution, for example when applied during pest control. In addition, aromatic amines can also be formed in the environment through the transformation of anthropogenic contaminants. Because of their considerable toxicity and carcinogenicity, quantification of the exposure of humans and the environment to this contaminant class is essential for a reliable assessment of adverse effects. Understanding the transformation processes of aromatic amines, however, is challenging due to numerous possible biological and abiotic degradation pathways. In this work, we explored the use of compound specific stable isotope analysis (CSIA) to contribute to a reliable assessment of the (bio)degradation of aromatic amines. As has been shown for some enzymatic and mineral-catalyzed oxidations of aromatic amines, changes of natural abundance $^{13}C/^{12}C$, $^{15}N/^{14}N$, and $^{2}H/^{1}H$ ratios in the residual amine enables one to identify ongoing degradation processes even if reactions take place simultaneously and regardless of contaminant dilution or phase transfer. But it is currently unknown whether CSIA is also applicable to study the important photochemical degradation of aromatic amines, because kinetic and equilibrium isotope effects of reactions of excited state species are not well understood. The specific goal of this PhD thesis was therefore to identify isotope fractionation patterns of that could enable one to track direct and indirect photolytic transformations of aromatic amines by using chlorinated anilines as model compounds.

We studied the *direct* photolysis of 2-chloro-, 3-chloro, and 4-chloroaniline in laboratory batch experiments at an irradiation wavelength of 254 nm over the pH range 2.0 to 9.0 in the presence and absence of Cs^+ used as a singlet state quencher. Photolysis leads to a dechlorination of excited state chloroaniline species and was associated with measurable C and N isotope fractionation. The extent of isotope fractionation, quantified by C and N isotope enrichment factors, ϵ_C and ϵ_N was distinctly different for each chloroaniline isomer and varied with pH and presence of Cs^+. We also observed substantial variations in the preference of light vs. heavy C and N isotopes, that is isotope fractionation was both *normal* and *inverse*.

Linear correlations of the apparent ^{13}C- and ^{15}N-kinetic isotope effects (AKIE) associated with the photolysis of 4-Cl-aniline revealed photolysis by two reaction pathways that may be due to different spin states of excited 4-Cl-aniline species. Such magnetic isotope effects were hypothesized to originate from spin-orbit coupling of unpaired electrons with spin carrying nuclei (^{13}C, ^{14}N, ^{15}N but not ^{12}C). In the presence of 1 M Cs^+ or at solution pH values below 5, we found a marked increase of ^{13}C- and ^{15}N-AKIEs that could be indicative for reactions from triplet excited states. Photolysis of 4-Cl-aniline at pH-values between 5.0 to 9.0, on the other hand, showed a correlation of increasing ^{15}N-AKIE with decreasing ^{13}C-AKIE. The latter may hint at reactions from excited singlet states because experiments at pH 7.0 and 9.0 in the presence of Cs^+, result in the former AKIE patterns. Photolytic dechlorination of 2-Cl-aniline also revealed mass independent C and N isotope fractionation. In contrast to 4-Cl-aniline, different ^{13}C- and ^{15}N-AKIEs could be assigned to protonated and neutral 2-Cl-aniline species. Only C and N isotope fractionation of the 2-Cl-anilinium cation changed in the presence of Cs^+ suggesting that AKIEs of this species reacted, at least in part, through excited singlet states. The almost negligible C isotope fractionation associated with the dechlorination of 3-Cl-aniline was also influenced by its protonation state whereas the larger N isotope fractionation did not follow this trend.

The *indirect* photolysis of a series of four *para*-substituted anilines was studied at irradiation wavelengths $\geq$ 400 nm, using aerated aqueous solutions of a model photosensitizer, namely anthraquinone disulfonate (AQDS) or methylene blue. The excited triplet states formed upon irradiation of such photosensitizers were used to mimic excited triplet states of dissolved organic matter, which are

the reactive species initiating these indirect photolysis reactions in sunlit natural waters. Transformation of aniline, 4-CH_3-, 4-OCH_3- and 4-Cl-aniline photosensitized by AQDS and methylene blue is assumed to occur through an N atom oxidation mechanisms. Transformation was associated with inverse or normal N isotope fractionation, depending on the compound, whereas C isotope fractionation was negligible. The apparent ^{15}N-AKIE-values were almost identical for both photosensitizers and correlated well with the electron donating properties of the substituent at the aromatic ring. N isotope fractionation is pH-dependent in that it is dominated by H^+ exchange reactions below and N atom oxidation processes above the pK_a-value of the substituted aniline's conjugate acid. As opposed to direct photolysis, isotope fractionation could be rationalized with changes of N bonds after one electron oxidation.

The findings presented in this study show that the direct and indirect photo-transformations of substituted anilines can be associated with distinctly different C and N isotope fractionation that could be detected in sunlit surface waters. Because direct and indirect photo-transformations of many aromatic amines are potentially competing reactions, the identification of specific C and N isotope fractionation patterns trends, is of great importance to assess the relative importance of those transformation pathways. A more widespread application of CSIA will benefit from further study with aromatic amines that react through other direct photolysis mechanisms than dechlorination as well as by indirect photolysis with other important transient oxidants such as reactive oxygen species (e.g. singlet oxygen, hydroxyl radical) and carbonate radical.

Riassunto

Le ammine aromatiche sono largamente utilizzate nell'industria chimica per la sintesi di prodotti farmaceutici, insetticidi, cosmetici o destinati all'uso per l'igiene personale. Le ammine aromatiche vengono rilasciate nell'ambiente, per via accidentale, antropogenica oppure attraverso gli impianti per il trattamento delle acque reflue, quando la loro rimozione risulta essere inefficiente. Trattandosi di composti altamente tossici e cancerogeni è fondamentale quantificarne l'impatto nocivo sull'ambiente e sulla salute delle persone. Tuttavia la piena comprensione dei processi di trasformazione delle ammine aromatiche risulta essere un'opera laboriosa, in seguito alle molteplici vie di degradazione (biotiche a abiotiche), alle quali questa classe di composti si sottopone nell'ambiente. In questo lavoro è stata impiegata la tecnica di analisi isotopica di composti specifici (Compound-Specific Isotope Analysis, CSIA) per effettuare una valutazione affidabile delle diverse vie di degradazione (biotiche e abiotiche) delle ammine aromatiche nell'ambiente. In passato è stato dimostrato come la variazione nel rapporto dell'abbondanza isotopica naturale ($^{13}C/^{12}C$, $^{15}N/^{14}N$, e $^{2}H/^{1}H$) abbia permesso di monitorare la degradazione delle ammine aromatiche di interesse ambientale. Ciò è stato possibile per la reazione di ossidazione delle ammine aromatiche, catalizzata per via enzimatica o da legami con la superficie di un minerale. È tuttora incerto se la tecnica di analisi CSIA sia applicabile allo studio di fotodegradazione delle ammine aromatiche. Gli effetti isotopici cinetici e di equilibrio relativi a reazioni che avvengono allo stato elettronico eccitato sono perlopiù tuttora sconosciuti. La presente tesi di dottorato ha avuto come obbiettivo lo studio del frazionamento isotopico associato alle reazioni di fotodegradazione diretta ed indiretta delle ammine aromatiche. È stato scelto di utilizzare le cloroaniline come composti di riferimento per le ammine aromatiche.

La fotolisi diretta della 2-, 3- e 4-cloroanilina è stata studiata in laboratorio mediante irradiazione di soluzioni acquose a pH variabile ad una lunghezza d'onda di 254 nm. È stato fatto uso anche di uno spegnitore (quencher, Cs^+) di stati elettronici eccitati di singoletto. Mediante l'uso di analisi CSIA, è stato possibile determinare il frazionamento isotopico degli atomi di carbonio e di azoto associato alla declorinazione fotolitica delle cloroaniline in soluzione acquosa.

Al variare delle condizioni sperimentali, variando dunque il pH della soluzione e facendo o meno utilizzo di Cs^+,il frazionamento isotopico, quantificabile come fattore di arricchimento isotopico (ϵ_C, ϵ_N), è risultato essere variabile. A seconda del substrato utilizzato per la reazione, è stato possibile osservare l'arricchimento preferenziale negli atomi di C e di N dell'isotopo pesante rispetto a quello leggero e viceversa. Come risultato si ha che il fattore di arricchimento isotopico è risultato essere sia *normale* che *inverso*.

Dalle correlazioni lineari degli effetti isotopici cinetici (^{13}C- e ^{15}N-AKIE), ossevabili nel caso della fotolisi diretta della 4-cloroanilina, si evince che la reazione di fotolisi può ricondursi fondmentalmente a due differenti meccanismi di reazione, a seconda che avvenga da uno stato elettronico eccitato di singoletto o di tripletto. Si pensa dunque che le interazioni magnetiche, derivanti dall'accoppiamento del momento orbitale dell'elettrone disaccoppiato con lo spin magnetico del nucleo (^{13}C, ^{14}N, ^{15}N) diano luogo a degli effetti isotopici magnetici. Reazioni di fotolisi riconducibili allo stato elettronico eccitato di tripletto sono state individuate per le reazioni condotte a valori di pH inferiori a 5 oppure in presenza di Cs^+ 1M, dove è stato possibile osservare un incremento sia per i valori di ^{13}C-AKIE che per quelli relativi a ^{15}N-AKIE. D'altro canto, le reazioni condotte a dei valori di pH superiori a 5, sono state associate a delle fotolisi riconducibili allo stato elettronico eccitato di singoletto. In quest'ultimo caso l'incremento si verifica solo per i valori di ^{15}N-AKIE, mentre quelli relativi a ^{13}C-AKIE tendono a diminuire. La declorinazione fotolitica della 2-cloroanilina ha prodotto anch'essa degli effetti isotopici magnetici e, a differenza del caso della 4-cloroanilina, è stato possibile assegnare valori di ^{13}C- e ^{15}N-AKIE alle specie neutra e protonata del composto. In seguito all'aggiunta di Cs^+, solo la forma protonata della 2-cloroanilina ha prodotto variazioni nel frazionamento isotopico del carbonio e dell'azoto, lasciando pensare che la reazione di fotodeclorinazione avvenga perlopiù da stati elettronici eccitati di

singoletto. La fotolisi diretta della 3-cloroanilina ha prodotto un frazionamento isotopico, anch'esso funzione del livello di protonazione, trascurabile per l'atomo di carbonio. Mentre il frazionamento isotopico associato all'atomo di azoto, è risultato essere maggiore.

La fotolisi indiretta relativa a una serie di quattro aniline *para*-sostituite, è stata condotta in soluzioni acquose areate, contenenti fotosensibilizzatori rappresentativi della classe dei composti DOM (dissolved organic matter), mediante irraggiamento a delle lunghezze d'onda superiori ai 400 nm. L'anilina, la 4-CH_3-anilina, la 4-OCH_3-anilina e la 4-Cl-anilina reagiscono per trasferimento di carica con gli stati elettronici eccitati di tripletto dell'antrachinone-1,5-disolfonato e del blu di metilene, dando luogo ad un meccanismo di ossidazione localizzato sull'atomo di azoto. Questo tipo di trasformazione è associato con un frazionamento *normale* od *inverso* per l'atomo di azoto, a seconda dell'anilina sostituita, mentre per l'atomo di carbonio è trascurabile. I valori di ^{15}N-AKIE si sono rivelati essere piuttosto identici per entrambi i fotosensibilizzatori, dando luogo a correlazione con i sostituenti dell'anello aromatico, a seconda del loro effetto elettron-attrattore. Il frazionamento isotopico dell'atomo di azoto è risultato essere funzione del pH. Al di sotto del valore della pK_a, il frazionamento isotopico dell'azoto è risultato essere dominato dalla reazione di scambio con H^+, mentre per valori superiori alla pK_a, il frazionamento isotopico è dovuto all'ossidazione dell'atomo di azoto. Il frazionamento isotopico nella fotolisi indiretta si è dimostrato, al contrario di quella diretta, riconducibile a delle variazioni di legame coinvolgenti l'azoto, in seguito a trasferimento monoelettronico.

Le scoperte presentate in questo studio dimostrano che la fotolisi diretta ed indiretta delle aniline sostituite possono essere associate a dei frazionamenti isotopici diversi per l'atomo di C e di N nelle acque di superficie. Dato che la fotolisi diretta ed indiretta sono reazioni competitive per la trasformazione di molte ammine aromatiche, l'individuazione di specifici andamenti per il frazionamento di C ed N, è di grande impatto ambientale. L'applicazione di CSIA può essere applicata per lo studio della fotolisi diretta di altre ammine aromatiche, funzionalizzate in modo diverso da quelle clorurate, e per la fotolisi indiretta mediante l'uso di specie di ossigeno altamente reattive (ROS).