

DISS.ETH NO. 25996

Characterizing organic matter triplet states reactivity and
aromatic amine oxidation by time-resolved spectroscopy

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

MARKUS SCHMITT

M.Sc., Universität Bayreuth

born on 04.10.1989

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Kristopher McNeill, examiner

Dr. Silvio Canonica, co-examiner

Dr. Paul Erickson, co-examiner

2019

Summary

Photochemical transformations are important for the environmental fate of micropollutants and for natural element cycling. Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) is a main light absorber in natural systems. It forms photochemically reactive species, that can enhance transformation for several compound classes via indirect photolysis. Triplet-state dissolved organic matter ($^3\text{CDOM}^*$) has a central role in indirect photochemistry because it can not only directly react with target compounds, but is also the precursor of other reactive species that can contribute to transformation of a target compound. Characterizing $^3\text{CDOM}^*$ reactivity is difficult, because it is a short-lived and complex mixture that possesses a wide range of photophysical and photochemical properties.

The goals of the thesis were to gain new insights into $^3\text{CDOM}^*$ properties, provide values to improve estimations of its steady-state concentrations in surface waters, and further the understanding of its role in the phototransformation of aromatic amines. To reach these goals a new time-resolved approach was developed, that enabled the characterization of $^3\text{CDOM}^*$ in a transient absorption spectrum by simplifying the complex mixture to a single signal. To connect triplet quenching with target compound transformation, the efficiency of triplet-induced oxidations of aromatic amines was studied through model sensitizer experiments, steady-state photolysis experiments, and kinetic modeling.

N,N,N',N'-Tetramethyl-*p*-phenylenediamine (TMPD) was used as a triplet probe, that was oxidized to $\text{TMPD}^{*\cdot+}$ at near diffusion-controlled rates with high yields by model triplet sensitizers that possessed a wide range of excited triplet state reduction potentials. $\text{TMPD}^{*\cdot+}$ formation from $^3\text{CDOM}^*$ was also directly observable by transient absorption spectroscopy. This gives support to the idea that $\text{TMPD}^{*\cdot+}$ can capture the whole complex mixture of $^3\text{CDOM}^*$. $\text{TMPD}^{*\cdot+}$ formation kinetics were thus used to indirectly monitor $^3\text{CDOM}^*$, and

the natural triplet lifetimes (12 to 26 μs) and intersystem crossing quantum yields (4.1-7.8%) were quantified for different DOM isolates and natural waters. These values are important for modeling $^3\text{CDOM}^*$ steady-state concentrations under certain environmental conditions. Furthermore, $^3\text{CDOM}^*$ triplet energy distributions were studied by utilizing TMPD⁺⁺ formation yields and a competition kinetics-based approach with energy transfer quenchers. Most of the $^3\text{CDOM}^*$ oxidants possess triplet energies greater than 150 kJ mol^{-1} , but on average only 59% were energetic enough to be quenched by sorbic acid (184 kJ mol^{-1}). $^3\text{CDOM}^*$ rate constants with sorbic acid of 2.4 to $7.7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ were determined, which can be used to calculate $^3\text{CDOM}^*$ steady-state concentrations based on sorbic acid isomerization rates. Finally, the efficiency of triplet-induced oxidation was investigated for a set of *p*-phenylenediamines. The steady-state transformation was significantly slower than triplet quenching, as this efficiency was only around 10% with the model sensitizer lumichrome. Yet, the efficiency was similar for different phenylenediamines indicating that triplet-induced oxidation was still the rate determining step. Repair of phenylenediamine radical cations back to the starting materials by superoxide and the reduced sensitizer species were mainly responsible for the lower efficiency. Kinetic modeling showed that these processes were most likely only relevant under typical lab conditions but not in sunlit surface waters. On the other hand, repair by phenolic antioxidants present also in DOM can slow down phenylenediamine transformation also under natural conditions if DOM reacts via electron transfer with the phenylenediamine radical cation to regenerate the starting material.

This work contributes to an improved understanding of $^3\text{CDOM}^*$ by providing new time-resolved approaches to determine its photophysical properties and bimolecular rate constants. Based on these values, $^3\text{CDOM}^*$ steady-state concentrations can be estimated. Improved understanding of how triplet quenching is connected to steady-state transformation for

aromatic amines helps to assess the relevance of triplet quenching rate constants for photochemical transformation of micropollutants under natural conditions.

Zusammenfassung

Photochemische Umwandlungsprozesse spielen eine wichtige Rolle für das Schicksal von Mikroschadstoffen in der Umwelt und für natürliche Stoffkreisläufe. Chromophores gelöstes organisches Material (engl. Chromophoric dissolved organic matter; CDOM) ist ein Hauptabsorber von Sonnenlicht in natürlichen Gewässern. Es kann photochemisch reaktive Verbindungen bilden, die die Umwandlung von verschiedenen Klassen chemischer Verbindungen über indirekte Photolyse beschleunigen können. Angeregte Triplett-Zustände von CDOM ($^3\text{CDOM}^*$) spielen eine Schlüsselrolle in der indirekten Photochemie, weil sie direkt mit der Zielverbindung reagieren können. Aber sie sind auch wichtige Vorläufer für andere reaktive Verbindungen, die ebenfalls die Zielverbindung umwandeln können. Die Charakterisierung der Reaktivität von $^3\text{CDOM}^*$ ist erschwert, weil es eine komplexe Mischung von kurzlebigen Verbindungen ist, deren photophysikalische und photochemische Eigenschaften in einem weiten Bereich variieren können.

Die Ziele dieser Arbeit sind, neue Einblicke in Eigenschaften von $^3\text{CDOM}^*$ zu gewinnen, Parameter zu ermitteln, die die Schätzungen der Steady-State-Konzentration in Oberflächengewässern verbessern können, und das Verständnis von der Rolle von $^3\text{CDOM}^*$ in der photochemischen Umwandlungen von aromatischen Aminen zu erweitern. Um diese Ziele zu erreichen, wurde ein neuer Ansatz zur zeitaufgelösten Messung entwickelt, der es ermöglicht $^3\text{CDOM}^*$ zu charakterisieren, indem diese komplexe Mischung zu einem einzigen Signal in dem transienten Absorptionsspektrum vereinfacht wurde. Um Triplett-Quenching mit der Umwandlung einer Zielverbindung zu verknüpfen, wurde die Effizienz von triplett-induzierter Oxidation von aromatischen Aminen in Modell-Photosensibilisatoren Experimenten, Steady-State Photolyse Experimenten und kinetischer Modellierung untersucht.

N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-phenylendiamin (TMPD) wurde verwendet, um Triplett-indirekt zu messen. Es wurde diffusionskontrolliert mit hoher Ausbeute zu TMPD^{*+} von Modell-Photosensibilisatoren oxidiert, die einen weiten Bereich an Reduktionspotentialen im angeregtem Triplett-Zustand abdeckten. TMPD^{*+} Bildung wurde auch direkt von ${}^3\text{CDOM}^*$ mit transients Absorptionsspektroskopie beobachtet. Das unterstützte die Idee, dass mit TMPD^{*+} die komplette komplexe Mischung ${}^3\text{CDOM}^*$ erfasst werden kann. TMPD^{*+} Bildungskinetiken wurden daher verwendet, um indirekt ${}^3\text{CDOM}^*$ zu beobachten. Die natürliche Lebenszeit (12 bis 26 μs) und die Interkombination Quantenausbeute (4.1-7.8%) wurden für verschiedene DOM-Isolate und natürliche Wasserproben bestimmt. Diese Werte sind wichtig, um Steady-State-Konzentrationen von ${}^3\text{CDOM}^*$ unter bestimmten Umweltbedingungen zu modellieren. Darüber hinaus wurde die Triplett-Energieverteilung von ${}^3\text{CDOM}^*$ mit Hilfe von TMPD^{*+} Bildungsausbeuten und einem Wettbewerbskinetikansatz mit Energietransfer-Quenchern untersucht. Fast alle ${}^3\text{CDOM}^*$ Oxidantien erreichen Triplett-Energien grösser als 150 kJ mol^{-1} , aber im Durchschnitt sind nur 59% genügend energiereich um von Sorbinsäure (184 kJ mol^{-1}) gequench zu werden. ${}^3\text{CDOM}^*$ Geschwindigkeitskonstanten mit Sorbinsäure von 2.4 bis $7.7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ wurden für verschiedene DOM Proben bestimmt und können verwendet werden, um Steady- State- Konzentrationen von ${}^3\text{CDOM}^*$ basierend auf Sorbinsäure Isomerisierungsraten zu ermitteln. Schliesslich wurde die Effizienz von triplett-induzierter Oxidation von Phenylendiaminen untersucht. Die Steady-State Umwandlung war signifikant verlangsamt im Vergleich zum Triplett-Quenching, da diese Effizienz nur ungefähr 10% für den Modell-Photosensibilisator Lumichrom betrug. Jedoch war sie ähnlich für verschiedene Phenylendiamine, was darauf hindeutet, dass triplett-induzierte Oxidation immer noch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Umwandlung war. Die Reparatur des Phenylendiaminradikalkations zurück zu dem Ausgangsstoff durch Superoxid und reduzierte

Photosensibilisatoren war hauptsächlich für die niedrige Effizienz verantwortlich. Kinetische Modellierung zeigte, dass diese Prozesse vermutlich nur unter typischen Laborbedingungen relevant sind, aber nicht bei Sonnenlichteinfluss in Oberflächengewässern. Wohingegen Reparatur durch phenolische Antioxidantien, die auch in DOM vorhanden sind, auch unter natürlichen Bedingungen relevant sein können, wenn DOM über einen Elektronentransfermechanismus mit dem Phenylendiaminradikalkation reagiert und so den Ausgangsstoff regeneriert.

Diese Arbeit trägt zu einem verbesserten Verständnis von $^3\text{CDOM}^*$ bei, indem sie neue zeitaufgelöste Ansätze zur Bestimmung ihrer photophysikalischen Eigenschaften und bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten zur Verfügung stellt. Das verbesserte Verständnis des Zusammenhangs zwischen Triplett-Quenching und der Steady-State Umwandlung von aromatischen Aminen kann helfen, die Aussagekraft von Geschwindigkeitskonstanten des Triplett-Quenchings für die Umwandlung von Mikroverunreinigungen unter natürlichen Bedingungen besser einzuschätzen.