A QUENCHOFLUOROMETRIC INVESTIGATION OF ALTERNATIVE SOLVENT MEDIA

MANISH KUMAR

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

FEBRUARY 2026

A QUENCHOFLUOROMETRIC INVESTIGATION OF ALTERNATIVE SOLVENT MEDIA

by

MANISH KUMAR

Department of Chemistry

SUBMITTED

IN FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS OF THE

DEGREE OF **DOCTOR OF PHILOSOPHY**

to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

FEBRUARY 2026

Dedicated to

Mom, Dad and

brother

CERTIFICATE

This is to certify that the thesis entitled, "**A Quenchofluorometric Investigation of Alternative Solvent Media**", being submitted by **Mr. Manish Kumar** to the **Indian Institute of Technology Delhi** for the award of the degree of **Doctor of Philosophy** in Chemistry is a record of bonafide research work carried out by him. He has worked under my guidance and supervision and has fulfilled the requirements for the submission of this thesis, which to my knowledge has reached the requisite standard.

The results reported in the dissertation have not been submitted in part or full to any other University or Institute for the award of any degree or diploma.

Date:

Prof. Siddharth Pandey

Department of Chemistry

Indian Institute of Technology Delhi

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to sincerely express my heartfelt gratitude to my supervisor, Prof. Siddharth Pandey, from the Department of Chemistry, IIT Delhi, for his unwavering support and constant encouragement throughout the course of my research. His exceptional expertise and insightful guidance have been instrumental in making this journey both smooth and fruitful. His deep interest, enthusiasm, and passion for research have consistently inspired me to improve both my skills and work ethic. Above all, his punctuality, strong professional commitment, and exceptional time management have been truly motivating. His trust in granting academic freedom has greatly contributed to the production of high-quality research. I feel both proud and honored to be a part of the Pandey Research Group. I would also like to thank my SRC members, Prof. Shashank Deep, Prof. Pravin P. Ingole and Prof. J. P. Singh, for their invaluable time, insightful reviews and suggestions for the improvement of my work.

I am deeply grateful for the unconditional support my family has shown in helping me pursue my goals. I would especially like to thank my parents, Mrs. Santosh and Mr. Prakash Chand, for their steadfast belief in me. This journey is not mine alone—it's a testament to your patience and sacrifices. You stood by every decision I made and consistently encouraged me to chase my dreams without limits. Your love and unshakable faith in me have been the light that guided me through the darkest moments of my doctoral journey, giving me the strength to keep moving forward. My achievements would be nothing without your belief you held in me, even when I doubted myself. I carry deep gratitude for the values you've instilled in me—they've been my anchor and guiding light through every step of my academic journey. My father has always been the embodiment of hard work, my mother a shining example of incredible strength, and my brother Sumit the very definition of pure love. This endeavor would have been rather impossible to achieve without the love and support of my family.

This journey would not have been complete without the emotional support of my friends, who have witnessed my growth from the very beginning to where I stand today. Their constant presence has lifted my spirits and helped me navigate the challenges of this path with ease. I am both grateful and proud to have had the opportunity to mentor two exceptionally talented and ambitious M.Sc. students, Mr. Abhishek Kumar and Mr. Rajat Chauhan, with whom I shared a truly heartfelt bond. Their warmth and positivity never failed to uplift me, and I am deeply moved to say that they stood as the strongest pillars of support throughout my Ph.D. journey.

I would also like to acknowledge all my past and present lab members of the Pandey Research Group, Dr. Bhawna, Dr. Divya, Dr. Meena, Dr. Gagandeep, Dr. Vaishali, Dr. Shreya, Anjali, Anushis, Siddharth, Avika, Vikash, Lipika, Himanshu, Tarun, Deepanshi, Ratnakar, Sudhanshu, Deepti, Shailee, Love and Harshwardhan, for their constant presence and encouragement. They all have shaped my Ph.D. journey, and with them, I heartedly enjoyed the very precious 5 years of my life.

I would like to express my heartfelt gratitude to all the past and present Heads of the Department, DRC Chairs, SRC committee members, as well as the academic and administrative staff of our Department for their assistance and advice throughout my research journey. I am also deeply thankful to the Council of Scientific and Industrial Research (CSIR), India, for their financial support, and to IIT Delhi for providing the necessary infrastructure and facilities that enabled the smooth execution of my research work.

Manish Kumar

ABSTRACT

From decades of inventions, researchers have developed some novel solvents, as the conventional organic solvents are believed to not just affect the environment but also living beings. These novel solvent systems have an immense potential to act as green solvents, and in turn, can replace hazardous organic solvents. Throughout the years, many of their properties have been discovered; however, an ample scope is still left. This thesis is devoted to the identification of unique solvation behavior and solute-solvent interactions that persist in different novel media.

The thesis titled **'A Quenchofluorometric Investigation of Alternative Solvent Media'** targets information concerning molecular-level dynamics within newly developed solvent systems, such as renewable solvents, deep eutectics solvents (DESs), and perfluorinated solvents, utilizing spectroscopic techniques, mainly fluorescence quenching among others. A comprehensive study is undertaken to explore the recently discovered anomalous behavior of pyrene fluorescence quenching by an efficient fluorescence quencher nitromethane within lithium salt-added DES/ionic liquid (IL). This is extended to various other DESs by undertaking detailed and rigorous analysis. A thorough investigation of the DESs constituting lithium salt and number of H-bond donors (HBDs) is carried out to reveal their physicochemical properties as well as solute dynamics therein. The thesis further continues with less explored perfluorinated media and focuses upon their distinct solvent features by comparing them with their hydrocarbon counterparts.

Chapter 1 (Background and Introduction) not only provides introduction to the work, it also lists up-to-date literature in the area. Although water's prospective qualities as a medium are still unrivalled, many compounds remain partially or completely insoluble in water due to its high dielectric strength. The discovery of volatile organic solvents (VOCs) has overcome some of the drawbacks of water, but their high toxicity and bio-incompatibility have prompted

researchers to create new classes of solvent media that have the potential to replace hazardous organic solvents and dissolve a variety of substances.

DESs have emerged as an important alternative for various synthetic, electroanalytical, and separation processes. They can be prepared by simple mixing and continuous heating/stirring at fairly low temperatures. Recently, peculiar diffusion dynamics of choline chloride (ChCl)-based DESs have been studied using fluorescence techniques which have garnered the attention of the scientific community. Apart from DESs, perfluorinated solvents are another emerging class of solvents whose distinctive solvation characteristics afford many interesting outcomes. They are extremely non-polar and have high thermal as well as chemical stability. Renewable solvents have also emerged as media of utmost importance recently. Overall, this work explores the physicochemical properties of these solubilizing media and provides a critical explanation of solute diffusion and solvation.

Chapter 2 titled **'Materials and Methodologies'** provides an in-depth description of all the techniques and protocols involved in the procurement/synthesis of chemicals as well as the investigative procedures followed. Specifically, steady-state, time-resolved fluorescence and UV-Vis molecular absorbance, dynamic viscosity (η) and density (ρ) measurements have been employed to establish the findings of this thesis. All the hygroscopic chemicals used in the work are stored in an Auto Secador desiccator cabinet. They are further dried under vacuum for at least 24 hours to expel traces of moisture before use. A freshly prepared LiCl-added glycerol solution is kept tightly covered with Teflon tape to avoid contact with moisture. Required amount of water is then added after monitoring the total moisture content using Karl-Fischer titrator. The type III hydrophilic DESs used are ChCl-based DESs including Glyceline (ChCl : glycerol) along with other HBDs, such as, ethylene glycol (EG), methyl urea (MeU) and phenol (Ph) in 1 : 2 mole ratios. The hydrophilic type IV DESs have been prepared using lithium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide ($LiTf_2N$) salt in combination with monoamides – acetamide and 2,2,2-trifluoroacetamide, and

diamide urea with varying constituents and molar ratios, namely, $LiTf_2N$: acetamide (1 : 2, 1 : 3 and 1 : 4), $LiTf_2N$: 2,2,2-trifluoroacetamide (1 : 2, 1 : 3 and 1 : 4), and $LiTf_2N$: urea (1 : 2, 1 : 3 and 1 : 4). *n*-Perfluorooctane (PFO) and *n*-octane are obtained in highest purity available and used as such. Due to their high volatility, they are kept in a refrigerator. Solvents with varying polarity, e.g., acetonitrile (ACN), ethanol (Eth), cyclohexane (Cyc) and ethylbenzene (EtB) are also utilized for comparison purposes. Popular fluorophore pyrene (Py), along with different electron-withdrawing fluorescence quenchers, such as, nitromethane and nitrobenzene and amide-based electron-donating materials, *N,N*-dimethylaniline (DMA) and triethylamine (TEA), are employed to determine bimolecular diffusion properties as well other solvent characteristics. Another popular fluorophore perylene is used to investigate rotational diffusion dynamics at different temperatures. Solvatochromic probes, such as, Reichardt's betaine dye 33, *N*,*N*-diethylaniline (DENA) and 4-nitroaniline (NA) are used to estimate dipolarity/polarizability and H-bond donating/accepting strength of the media investigated in the work.

Chapter 3 titled **'Effect of Lithium Salt on Fluorescence Quenching in Glycerol: A Comparison with Ionic Liquid/Deep Eutectic Solvent'** aims to study the influence of added LiCl on the solute diffusion *via* detailed fluorescence quenching analysis of fluorophore pyrene with a well-established fluorescence quencher nitromethane within a judicially selected 1 wt% water in glycerol solution. The results are then compared with those of previously reported lithium salt-added IL $[C_2C_1im][Tf_2N]$ ($[C_2C_1im]$:1-ethyl-3-methylimidazolium) and DES ChCl : urea (1 : 2). The choice of system is solely based on the similarity in terms of dynamic viscosity with LiCl-added ChCl : urea (1 : 2) in the temperature range 298 – 358 K. Increasing LiCl concentration of 1 wt% water in glycerol solution from 0 to 3.0 *m* causes the dynamic viscosity to increase exponentially, a behaviour similar to both ($[C_2C_1im][Tf_2N]$ + $LiTf_2N$) and [ChCl : urea (1 : 2) + LiCl] systems. However, despite of the parallel trends in dynamic

viscosity with the salt addition, trends in bimolecular quenching rate constant (k_q) [which was expected to follow Stokes-Einstein diffusion law] for the pyrene–nitromethane fluorophore–quencher pair at each investigated temperature showed a contrasting feature. In case of IL and DES, it was observed that, as the lithium salt is incrementally added, k_q, instead of decreasing monotonically, first increases, reaches a maximum and only then decreases. On the contrary, fluorescence quenching within LiCl-added 1 wt% water in glycerol solution is found to follow a simple Stokes-Einstein diffusion law. The unusual increase in k_q at initial additions of lithium salt within LiCl-added ChCl : urea (1 : 2) and $LiTf_2N$-added $[C_2C_1im][Tf_2N]$ is attributed to the higher "effective" concentration of the anions Cl^- and Tf_2N^-, respectively, since a substantial amount of Cl^- is already present in bulk DES ChCl : urea (1 : 2) and of Tf_2N^- in bulk IL $[C_2C_1im][Tf_2N]$. It is hypothesized that the anions solvate the pyrene moiety in the excited-state during the charge-transfer process which leads to stabilization and consequently to higher rate constants. No such stabilization is thought to occur in LiCl-added 1 wt% water in glycerol solution. It is thus believed that the anomalous behavior, where k_q increases even when the viscosity of the medium increases, originates from the unique structural features of the DES ChCl : urea (1 : 2) and IL $[C_2C_1im][Tf_2N]$, respectively, in the presence of lithium salt.

Chapter 4 titled **'Lithium Salt Added (Choline Chloride : Glycerol) Deep Eutectic Solvent: Lithium Salt Recognition and Solute Diffusion'** highlights the efficacy of Reichardt's betaine dye 33 in recognizing the presence of LiCl salt over other methods, such as, pyrene polarity scale (Py I_1/I_3), and further extends to study the impact of LiCl on physicochemical properties and solute diffusion within Glyceline (ChCl : glycerol in 1 : 2 molar ratio) DES. Solvatochromic probes have the potential to gauge changes occurring due to additives or any other external stimuli. Herein, it is reported that the negative solvatochromism of Reichardt's betaine dye 33 effectively manifests the changes taking place in DES Glyceline

as LiCl salt is added. From the absorbance spectra of betaine dye 33, normalized empirical scale of solvent polarity, E_T^N, is obtained which is a combination of solvent dipolarity/polarizability (π^*) and HBD acidity (α). A linearly increasing trend of E_T^N is noticed with addition of up to 3.0 m LiCl to Glyceline. With the help of DENA and NA (to obtain empirical Kamlet-Taft parameters), it is concluded that the addition of LiCl renders HBD acidity of the Glyceline to increase with little or no change in dipolarity/polarizability and HBA basicity (β). The interaction of lithium ions with oxygens of -OH functionalities of glycerol impart increased HBD acidity to the medium. It is important to note that the response of Py I_1/I_3 is only visible at higher concentrations of LiCl. It is noteworthy that the density of Glyceline increases linearly whereas dynamic viscosity is found to increase exponentially with increasing LiCl molality. Fluorescence quenching of pyrene with nitromethane in LiCl-added Glyceline follows simple Stern-Volmer formulation and reveals a monotonously decreasing trend of k_q as LiCl is progressively added up to 3.0 m. This is in contrast to the previously studied LiCl-added ChCl based DES ChCl : urea (1 : 2) where the effect of nano-heterogeneities on k_q was amply highlighted. To comprehend the observations, similar quenching studies of pyrene-nitromethane pair is performed within other LiCl-added ChCl-based DESs, namely, ChCl : EG (1 : 2), ChCl : MeU (1 : 2) and ChCl : Ph (1 : 2) at 358 K. Again, k_q is observed to decrease linearly as concentration of LiCl is increased. The contrasting behavior of LiCl-added amide-based DES and LiCl-added alcohol-based DESs is explained on the basis of higher affinity of Li^+ ions for -NH_2 group of urea in ChCl : urea (1 : 2) which releases more number of Cl^- to solvate and stabilize partially positively charged pyrene moiety in its excited-state. Thus, the relative translational diffusion of the solutes pyrene and nitromethane is governed simply by dynamic viscosity of the medium in case of LiCl-added alcohol-based DESs. Effect of LiCl on rotational diffusion of solute perylene again highlights the importance of dynamic viscosity in describing the solute diffusion within LiCl-added

Glyceline. The micro- and nano-heterogeneities associated with LiCl-added Glyceline reported earlier have no major role in the translational and rotational diffusion within this medium.

Chapter 5 titled **'Lithium *bis*(Trifluoromethylsulfonyl)imide Containing Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties, Empirical Polarity Parameters, and Fluorescence Quenching Analysis'** affords a detailed insights of the DESs prepared from $LiTf_2N$ as HBA with three different HBDs - acetamide, 2,2,2-trifluoroacetamide and urea in their molar ratios 1 : 2, 1 : 3 and 1 : 4. It is observed that the densities of $LiTf_2N$-containing DESs are in between those of ChCl-based and type IV lanthanide metal-based DESs of similar mole ratios filling the gap in the density spanning DESs of various types and classes. Dynamic viscosities also vary considerably depending on the identity of the HBA and composition of the DES. Both density and dynamic viscosity show a decreasing trend as the amount of HBD is increased. However, with increasing temperature in the range 298 – 358 K, the density of DESs decreases linearly whereas dynamic viscosity decreases exponentially, irrespective of the HBD identity and their mole ratios. Composition-dependent electrical conductivity (σ), surface tension (γ) and refractive index (n_D) of $LiTf_2N$-based DESs are determined at 298 K with 2,2,2-trifluoracetamide as HBD possessing the highest electrical conductivity and urea as HBD exhibiting the highest surface tension and refractive index among all the DESs. From the analysis of absorbance spectra of Reichardt's betaine dye 33, DENA and NA, a high dipolarity/polarizability and HBD acidity of these media is estimated with relatively poor HBA basicity. Fluorescence quenching experiments with pyrene–nitromethane fluorophore-quencher pair reveal the presence of both dynamic and static components as steady-state quenching data is found to follow 'sphere of action' model. This is confirmed by the TCSPC data, where quenching clearly satisfies the Stern-Volmer formulation and describes the dynamic component. Preferential solvation of excited pyrene and nitromethane by Tf_2N^- ions during the charge-transfer process can be the reason for such anomalous quenching behavior.

Chapter 6 titled **'*n*-Perfluorooctane *versus* *n*-Octane: Pyrene Fluorescence to Compare and Contrast Solute Solvation'** provides a comparative study of solute solvation/diffusion within PFO and its hydrocarbon analogue *n*-octane by utilising pyrene fluorescence. Due to the inherently high electronegativity of fluorine, PFO offers a considerably different solubilizing microenvironment as compared to *n*-octane. The density and dynamic viscosity of PFO is found to be much higher than that of *n*-octane owing to the bulkier fluorine atoms. Also, PFO displays more non-polar character to the cybotactic region of pyrene as observed from Py I_1/I_3 data. To study diffusional properties of PFO and *n*-octane, fluorescence quenching of pyrene is employed with electron/charge acceptor quenchers – nitrobenzene and nitromethane. Both pyrene-quencher pairs follow the Stokes-Einstein formulation in both PFO and *n*-octane. However, due to high electron affinity and aromatic π-π interactions between fluorophore and quencher, k_q of pyrene–nitrobenzene pair is significantly higher than the diffusion-controlled rate constant, k_{diff}, in both solvents. In contrast, relatively weak electron-withdrawing quencher nitromethane is able to manifest the different solvation behavior of PFO and *n*-octane, while $k_q < k_{diff}$ in *n*-octane, $k_q > k_{diff}$ in PFO. In addition to that, k_q in PFO is higher than k_q in *n*-octane, despite of the higher dynamic viscosity of PFO. This is due to the fact that highly electronegative fluorines on PFO stabilize the partial positive charge that develops on excited pyrene during electron/charge transfer to the quencher nitromethane, facilitating quenching in the process. In case of exciplex forming systems, fluorines also facilitate the development of charge on the pyrene-TEA exciplex in PFO, resulting in higher exciplex formation efficiency in PFO as compared to *n*-octane, despite $\eta_{PFO} > \eta_{n-octane}$. Exciplex formation efficiency is comparable in PFO and *n*-octane in the case of Pyrene-DMA system possibly due to charge delocalization over the benzene ring of DMA. Another striking feature in solvation is attributed to the fact that some ground-state heterogeneity is evident in the case of PFO for Pyrene-DMA exciplex-forming system whereas

n-octane does not exhibit such heterogeneities. Overall, this work highlights unusual solvation characteristics of fluorous solvents.

Chapter 7 titled **'Conclusions and Future Prospects'** encapsulates the key findings and insights derived from the comprehensive investigation undertaken. Detailed investigation into the solute solvation within alternative media is performed via different spectroscopic techniques, especially fluorescence quenching. A systematic analysis of various physicochemical properties served as the basis for the explanation of some never-seen-before phenomena. The findings from this thesis contribute not only to the fundamental understanding of fluorescence characteristics in unique solvents but also open new avenues in solvent-dependent chemical synthesis, extraction and other applications. The versatility of DESs and perfluorinated solvents as a replacement for conventional organic solvents is amply highlighted.

सारांश

दशकों के आविष्कारों से, शोधकर्ताओं ने कुछ नए सॉल्वैंट्स विकसित किए हैं, क्योंकि माना जाता है कि पारंपरिक कार्बनिक सॉल्वैंट्स न केवल पर्यावरण को बल्कि जीवित प्राणियों को भी प्रभावित करते हैं। इन नवीन विलायक प्रणालियों में हरित सॉल्वैंट्स के रूप में कार्य करने की अपार क्षमता है, और बदले में, खतरनाक कार्बनिक सॉल्वैंट्स की जगह ले सकते हैं। वर्षों के दौरान, उनकी कई संपत्तियों की खोज की गई है; हालांकि, अभी भी काफी गुंजाइश बाकी है। यह थीसिस अद्वितीय समाधान व्यवहार और विलेय-विलायक इंटरैक्शन की पहचान के लिए समर्पित है जो विभिन्न उपन्यास मीडिया में बनी रहती है।

'ए क्रेन्कोफ्लोरोमेट्रिक इन्वेस्टिगेशन ऑफ अल्टरनेटिव सॉल्वेंट मीडिया' शीर्षक वाली थीसिस नए विकसित विलायक प्रणालियों के भीतर आणविक-स्तर की गतिशीलता से संबंधित जानकारी को लक्षित करती है, जैसे कि नवीकरणीय सॉल्वैंट्स, डीप यूटेक्टिक्स सॉल्वैंट्स (डीईएस), और परफ्लोरिनेटेड सॉल्वैंट्स, स्पेक्ट्रोस्कोपिक तकनीकों का उपयोग करते हुए, मुख्य रूप से प्रतिदीप्ति शमन। लिथियम नमक से जुड़े डीईएस/आयनिक तरल (आईएल) के भीतर एक कुशल प्रतिदीप्ति शमन नाइट्रोमेथेन द्वारा पाइरीन प्रतिदीप्ति शमन के हाल ही में खोजे गए विषम व्यवहार का पता लगाने के लिए एक व्यापक अध्ययन किया गया है। इसे विस्तृत और कठोर विश्लेषण करके विभिन्न अन्य डीईएस तक बढ़ाया गया है। लिथियम नमक और एच-बॉन्ड दाताओं (एचबीडी) की संख्या का गठन करने वाले डीईएस की गहन जांच की जाती है ताकि उनके भौतिक-रासायनिक गुणों के साथ-साथ उसमें विलेय गतिशीलता का पता लगाया जा सके। थीसिस आगे कम खोजे गए परफ्लोरिनेटेड मीडिया के साथ जारी है और उनके हाइड्रोकार्बन समकक्षों के साथ उनकी तुलना करके उनकी विशिष्ट विलायक विशेषताओं पर ध्यान केंद्रित करती है।

अध्याय 1 (पृष्ठभूमि और परिचय) न केवल काम का परिचय प्रदान करता है, बल्कि यह क्षेत्र में अप-टू-डेट साहित्य को भी सूचीबद्ध करता है। यद्यपि एक माध्यम के रूप में पानी के संभावित गुण

अभी भी बेजोड़ हैं, कई यौगिक इसकी उच्च ढांकता हुआ ताकत के कारण पानी में आंशिक रूप से या पूरी तरह से अघुलनशील रहते हैं। वाष्पशील कार्बनिक सॉल्वैंट्स (वीओसी) की खोज ने पानी की कुछ कमियों को दूर कर दिया है, लेकिन उनकी उच्च विषाक्तता और जैव-असंगति ने शोधकर्ताओं को विलायक मीडिया के नए वर्ग बनाने के लिए प्रेरित किया है जिसमें खतरनाक कार्बनिक सॉल्वैंट्स को बदलने और विभिन्न प्रकार के पदार्थों को भंग करने की क्षमता है। डीईएस विभिन्न सिंथेटिक, इलेक्ट्रोएनालिटिकल और पृथक्करण प्रक्रियाओं के लिए एक महत्वपूर्ण विकल्प के रूप में उभरा है। इन्हें सरल मिश्रण और काफी कम तापमान पर लगातार गर्म करके/हिलाकर तैयार किया जा सकता है। हाल ही में, कोलीन क्लोराइड (ChCl) आधारित डीईएस की अजीबोगरीब प्रसार गतिशीलता का अध्ययन प्रतिदीप्ति तकनीकों का उपयोग करके किया गया है जिसने वैज्ञानिक समुदाय का ध्यान आकर्षित किया है। डीईएस के अलावा, परफ्लोरिनेटेड सॉल्वैंट्स सॉल्वैंट्स का एक और उभरता हुआ वर्ग है जिसकी विशिष्ट सॉल्वेशन विशेषताएं कई दिलचस्प परिणाम देती हैं। वे बेहद गैर-ध्रुवीय हैं और उच्च तापीय और रासायनिक स्थिरता रखते हैं। हाल ही में नवीकरणीय सॉल्वैंट्स भी अत्यंत महत्व के मीडिया के रूप में उभरे हैं। कुल मिलाकर, यह कार्य इन घुलनशील मीडिया के भौतिक-रासायनिक गुणों की पड़ताल करता है और विलेय प्रसार और सॉल्वेशन की एक महत्वपूर्ण व्याख्या प्रदान करता है।

अध्याय 2 शीर्षक **'सामग्री और कार्यप्रणाली'** रसायनों की खरीद/संश्लेषण में शामिल सभी तकनीकों और प्रोटोकॉल के साथ-साथ अपनाई गई जांच प्रक्रियाओं का गहन विवरण प्रदान करता है। विशेष रूप से, यूवी-विस आणविक अवशोषण, स्थिर-अवस्था और समय-हल प्रतिदीप्ति, गतिशील चिपचिपाहट (η) और घनत्व (ρ) माप को इस थीसिस के निष्कर्षों को स्थापित करने के लिए नियोजित किया गया है। काम में उपयोग किए जाने वाले सभी हीड्रोस्कोपिक रसायनों को ऑटो सेकाडोर डेसीकेटर कैबिनेट में संग्रहीत किया जाता है। उपयोग से पहले नमी के निशान को बाहर निकालने के लिए उन्हें कम से कम 24 घंटे के लिए वैक्यूम के तहत सुखाया जाता है। एक ताजा तैयार LiCl-जोड़ा ग्लिसरॉल समाधान नमी के संपर्क से बचने के लिए टेफ्लॉन टेप के साथ कसकर कवर किया जाता है। कार्ल-फिशर

टाइट्रेटर का उपयोग करके कुल नमी की मात्रा की निगरानी के बाद पानी की आवश्यक मात्रा को जोड़ा जाता है। उपयोग किए जाने वाले टाइप 'III' हाइड्रोफिलिक डीईएस ChCl-आधारित डीईएस हैं जिनमें ग्लाइसेलीन (ChCl : ग्लिसरॉल) के साथ-साथ अन्य एचबीडी, जैसे एथिलीन ग्लाइकोल (EG), मिथाइल यूरिया (MeU) और फिनोल (Ph) 1 : 2 मोल अनुपात में शामिल हैं। हाइड्रोफिलिक टाइप 'IV' DES को लिथियम *bis*(ट्राइफ्लोरोमिथाइलसल्फोनिल) imide ($LiTf_2N$) नमक के संयोजन में मोनोमाइड्स - एसिटामाइड और 2,2,2-ट्राइफ्लोरोएसिटामाइड, और डायमाइड यूरिया का उपयोग करके अलग-अलग दाढ़ अनुपातों में घटकों की विभिन्न जोड़ी के साथ तैयार किया गया है, अर्थात्, $LiTf_2N$: एसीटामाइड (1 : 2, 1 : 3 और 1 : 4), $LiTf_2N$: 2,2,2-ट्राइफ्लोरोएसिटामाइड (1 : 2, 1 : 3 और 1 : 4), और $LiTf_2N$: यूरिया (1 : 2, 1 : 3 और 1 : 4)। एन-परफ्लुओरोक्टेन (PFO) और एन-ऑक्टेन उच्चतम शुद्धता में प्राप्त किए जाते हैं और इस तरह उपयोग किए जाते हैं। उनकी उच्च अस्थिरता के कारण, उन्हें रेफ्रिजरेटर में रखा जाता है। अलग-अलग ध्रुवीयता वाले सॉल्वैंट्स, उदाहरण के लिए, एसीटोनिट्राइल (ACN), इथेनॉल (Eth), साइक्लोहेक्सेन (Cyc) और एथिलबेंजीन (EtB) का उपयोग तुलना उद्देश्यों के लिए भी किया जाता है। लोकप्रिय फ्लोरोफोर पाइरीन (Py), विभिन्न इलेक्ट्रॉन-वापस लेने वाले प्रतिदीप्ति शमन, जैसे नाइट्रोमेथेन और नाइट्रोबेंजीन और एमाइड-आधारित इलेक्ट्रॉन-दान सामग्री, डाइमिथाइलनिलिन (DMA) और ट्राइथाइलमाइन (TEA) के साथ, द्वि-आणविक प्रसार गुणों के साथ-साथ अन्य विलायक विशेषताओं को निर्धारित करने के लिए नियोजित किया जाता है। एक अन्य लोकप्रिय फ्लोरोफोर पेरिलीन का उपयोग विभिन्न तापमानों पर घूर्णी प्रसार गतिशीलता की जांच के लिए किया जाता है। सॉल्वैटोक्रोमिक जांच, जैसे, Reichardt's बीटाइन डाई 33, एन, एन-डायथिलैनिलिन (DENA) और 4-नाइट्रोएनिलिन (NA) का उपयोग द्विध्रुवीयता/ध्रुवीकरण का अनुमान लगाने और काम में जांच किए गए मीडिया की एच-बॉन्ड दान/शक्ति को स्वीकार करने के लिए किया जाता है।

अध्याय 3 का शीर्षक '**ग्लिसरॉल में प्रतिदीप्ति शमन पर लिथियम नमक का प्रभाव: आयनिक लिक्विड/डीप यूटेक्टिक सॉल्वेंट के साथ तुलना**' का उद्देश्य ग्लिसरॉल समाधान में न्यायिक

रूप से चयनित 1 wt% पानी के भीतर एक अच्छी तरह से स्थापित प्रतिदीप्ति क्वेंचर नाइट्रोमेथेन के साथ फ्लोरोफोर पाइरीन के विस्तृत प्रतिदीप्ति शमन विश्लेषण के माध्यम से विलेय प्रसार पर अतिरिक्त LiCl के प्रभाव का अध्ययन करना है। परिणामों की तुलना पहले रिपोर्ट किए गए लिथियम नमक-जोड़ा IL $[C_2C_1im][Tf_2N]$ ($[C_2C_1im]$:1-एथिल-3-मिथाइलिमिडाज़ोलियम) और DES ChCl : यूरिया (1 : 2) से की जाती है। प्रणाली का चुनाव पूरी तरह से LiCl-added ChCl के साथ गतिशील चिपचिपाहट के संदर्भ में समानता पर आधारित है: यूरिया (1 : 2) तापमान सीमा 298 - 358 K में। ग्लिसरॉल समाधान में 0 से 3.0 m तक ग्लिसरॉल घोल में 1 wt% पानी की LiCl सांद्रता बढ़ने से गतिशील चिपचिपाहट तेजी से बढ़ने का कारण बनता है, दोनों के समान व्यवहार ($[C_2C_1im][Tf_2N]$ + $LiTf_2N$) और [ChCl : यूरिया (1 : 2) + LiCl] सिस्टम। हालांकि, नमक के अलावा गतिशील चिपचिपाहट में समानांतर रुझानों के बावजूद, द्वि-आणविक शमन दर स्थिर (k_q) में रुझान [जो स्टोक्स-आइंस्टीन प्रसार कानून का पालन करने की उम्मीद थी] प्रत्येक जांच किए गए तापमान पर पाइरीन-नाइट्रोमेथेन फ्लोरोफोर-क्वेंचर जोड़ी के लिए एक विपरीत विशेषता दिखाई। IL और DES के मामले में, यह देखा गया कि, जैसे-जैसे लिथियम नमक को वृद्धिशील रूप से जोड़ा जाता है, k_q, नीरस रूप से कम होने के बजाय, पहले बढ़ता है, अधिकतम तक पहुंचता है और उसके बाद ही घटता है। इसके विपरीत, ग्लिसरॉल समाधान में LiCl-जोड़ा गया 1 wt% पानी के भीतर प्रतिदीप्ति शमन एक सरल स्टोक्स-आइंस्टीन प्रसार कानून का पालन करने के लिए पाया जाता है। k_q में असामान्य वृद्धि LiCl-added ChCl के भीतर लिथियम नमक के प्रारंभिक परिवर्धन पर ChCl : यूरिया (1 : 2) और $LiTf_2N$-जोड़ा $[C_2C_1im][Tf_2N]$ को क्रमशः आयनों Cl^- और Tf_2N^- की उच्च "प्रभावी" सांद्रता के लिए जिम्मेदार ठहराया जाता है, क्योंकि Cl^- की पर्याप्त मात्रा पहले से ही थोक DES ChCl : यूरिया (1 : 2) और $Tf2N^-$ थोक IL $[C_2C_1im][Tf_2N]$ में मौजूद है । यह परिकल्पना की गई है कि आयन चार्ज-ट्रांसफर प्रक्रिया के दौरान उत्तेजित-अवस्था में पाइरीन अंश को हल करते हैं जिससे स्थिरीकरण होता है और परिणामस्वरूप उच्च दर स्थिरांक होते हैं। ग्लिसरॉल समाधान में LiCl-जोड़ा 1 wt% पानी में ऐसा कोई स्थिरीकरण नहीं माना जाता है। इस प्रकार हम मानते हैं कि विषम व्यवहार, जहां

k_q माध्यम की चिपचिपाहट बढ़ने पर भी बढ़ जाती है, DES ChCl : यूरिया (1 : 2) और IL $[C_2C_1im][Tf_2N]$, क्रमशः, की अनूठी संरचनात्मक विशेषताओं से उत्पन्न होती है लिथियम नमक की उपस्थिति में।

अध्याय 4 शीर्षक '**लिथियम साल्ट एडेड (कोलीन क्लोराइड : ग्लिसरॉल) डीप यूटेक्टिक सॉल्वेंट: लिथियम साल्ट रिकॉग्निशन एंड सोल्यूट डिफ्यूजन**' अन्य तरीकों पर LiCl नमक की उपस्थिति को पहचानने में Reichardt's बीटाइन डाई 33 की प्रभावकारिता पर प्रकाश डालता है, जैसे कि पाइरीन पोलरिटी स्केल (Py I_1/I_3), और आगे ग्लाइसेलीन के भीतर भौतिक-रासायनिक गुणों और विलेय प्रसार पर LiCl के प्रभाव का अध्ययन करने के लिए विस्तारित होता है (ChCl : ग्लिसरॉल में 1 : 2 दाढ़ अनुपात) डीईएस। सॉल्वैटोक्रोमिक जांच में एडिटिव्स या किसी अन्य बाहरी उत्तेजनाओं के कारण होने वाले परिवर्तनों को मापने की क्षमता होती है। यहां, हम रिपोर्ट करते हैं कि Reichardt's बीटाइन डाई 33 का नकारात्मक सॉल्वैटोक्रोमिज्म प्रभावी रूप से डीईएस ग्लाइसेलीन में होने वाले परिवर्तनों को प्रकट करता है क्योंकि LiCl नमक जोड़ा जाता है। बीटाइन डाई 33 के अवशोषण स्पेक्ट्रा से, विलायक ध्रुवता का सामान्यीकृत अनुभवजन्य पैमाना, E_T^N, प्राप्त होता है जो विलायक द्विध्रुवीयता/ध्रुवीकरण (π^*) और एचबीडी अम्लता (α) का एक संयोजन है। E_T^N की एक रैखिक रूप से बढ़ती प्रवृत्ति। ग्लाइसेलिन में 3.0 m LiCl तक के अतिरिक्त के साथ देखा जाता है। DENA और NA (अनुभवजन्य Kamlet-Taft पैरामीटर प्राप्त करने के लिए) की मदद से, यह निष्कर्ष निकाला गया है कि LiCl के अलावा ग्लाइसेलीन की HBD अम्लता द्विध्रुवीयता/ध्रुवीकरण और HBA मूलभूतता (β) में बहुत कम या कोई बदलाव नहीं होने के साथ बढ़ता है। ग्लिसरॉल की -OH कार्यक्षमताओं की ऑक्सीजन के साथ लिथियम आयनों की बातचीत माध्यम को HBD अम्लता में वृद्धि प्रदान करती है। यह ध्यान रखना महत्वपूर्ण है कि Py I_1/I_3 की प्रतिक्रिया केवल LiCl की उच्च सांद्रता पर ही दिखाई देती है। यह उल्लेखनीय है कि ग्लाइसेलीन का घनत्व रैखिक रूप से बढ़ता है जबकि गतिशील चिपचिपाहट में तेजी से वृद्धि होती है। LiCl-जोड़ा ग्लाइसेलीन में नाइट्रोमेथेन के साथ पाइरीन की प्रतिदीप्ति शमन सरल स्टर्न-वोल्मर फॉर्मूलेशन का अनुसरण करती है और k_q की

नीरस रूप से घटती प्रवृत्ति का पता चलता है। चूंकि LiCl को उत्तरोत्तर 3.0 m तक जोड़ा जाता है। यह पहले अध्ययन किए गए LiCl-added ChCl आधारित DES ChCl के विपरीत है, ChCl : यूरिया (1 : 2) जहां नैनो-विषमताओं का k_q प्रभाव पर्याप्त रूप से हाइलाइट किया गया था। अवलोकनों को समझने के लिए, पाइरीन-नाइट्रोमेथेन जोड़ी के समान शमन अध्ययन अन्य LiCl-जोड़े गए ChCl-आधारित DES के भीतर किए जाते हैं, अर्थात्, ChCl : EG (1 : 2), ChCl : MeU (1 : 2) और ChCl : Ph (1 : 2) 358 K पर फिर से, , k_q LiCl की सांद्रता में वृद्धि के रूप में रैखिक रूप से कम करने के लिए मनाया जाता है। LiCl-जोड़ा एमाइड-आधारित DES और LiCl-जोड़ा अल्कोहल-आधारित DES के विपरीत व्यवहार को ChCl में यूरिया के -NH_2 समूह के लिए Li^+ आयनों की उच्च आत्मीयता के आधार पर समझाया गया है ChCl : यूरिया (1 : 2) जो अपनी उत्तेजित-अवस्था में आंशिक रूप से सकारात्मक रूप से चार्ज पाइरीन अंश को हल करने और स्थिर करने के लिए Cl^- की अधिक संख्या जारी करता है। इस प्रकार, विलेय पाइरीन और नाइट्रोमेथेन का सापेक्ष ट्रांसलेशनल प्रसार केवल LiCl-जोड़ा अल्कोहल-आधारित DES के मामले में माध्यम की गतिशील चिपचिपाहट द्वारा नियंत्रित होता है। विलेय पेरिलीन के घूर्णी प्रसार पर LiCl का प्रभाव फिर से LiCl-जोड़ा ग्लाइसेलीन के भीतर विलेय प्रसार का वर्णन करने में गतिशील चिपचिपाहट के महत्व पर प्रकाश डालता है। पहले रिपोर्ट किए गए LiCl-added ग्लाइसेलीन से जुड़ी सूक्ष्म और नैनो-विषमताओं की इस माध्यम के भीतर ट्रांसलेशनल और रोटेशनल प्रसार में कोई प्रमुख भूमिका नहीं है।

अध्याय 5 में '**लिथियम बीस (ट्राइफ्लोरोमिथाइलसल्फोनिल) इमाइड युक्त डीप यूटेक्टिक सॉल्वैंट्स: फिजिकोकेमिकल गुण, अनुभवजन्य ध्रुवीयता पैरामीटर्स, और प्रतिदीप्ति शमन विश्लेषण**' शीर्षक से तीन अलग-अलग एचबीडी - एसिटामाइड, 2,2,2-ट्राइफ्लोरोएसिटामाइड और यूरिया के साथ एचबीए के रूप में एलआईटीएफ 2 एन से तैयार डीईएस की विस्तृत जानकारी प्रदान करता है। यह देखा गया है कि $LiTf_2N$ युक्त DES का घनत्व समान मोल अनुपात के ChCl-आधारित और टाइप 'IV' लैंथेनाइड धातु-आधारित DES के बीच होता है, जो विभिन्न प्रकार और वर्गों के DES में फैले घनत्व में अंतर को भरता है। गतिशील चिपचिपाहट भी एचबीए की पहचान और डीईएस की संरचना

के आधार पर काफी भिन्न होती है। घनत्व और गतिशील चिपचिपाहट दोनों ही घटती प्रवृत्ति दिखाते हैं क्योंकि एचबीडी की मात्रा बढ़ जाती है। हालांकि, 298 - 358 K की सीमा में बढ़ते तापमान के साथ, डीईएस का घनत्व रैखिक रूप से कम हो जाता है जबकि गतिशील चिपचिपाहट तेजी से कम हो जाती है, भले ही एचबीडी पहचान और उनके मोल अनुपात कुछ भी हों। $LiTf_2N$-आधारित DES की संरचना-निर्भर विद्युत चालकता (σ), सतह तनाव (γ) और अपवर्तक सूचकांक (n_D) 298 K पर निर्धारित की जाती है, जिसमें HBD के रूप में उच्चतम विद्युत चालकता और यूरिया HBD के रूप में सभी DES के बीच उच्चतम सतह तनाव और अपवर्तक सूचकांक प्रदर्शित करता है। Reichardt's बीटाइन डाई 33, DENA और NA के अवशोषण स्पेक्ट्रा के विश्लेषण से, इन मीडिया की उच्च द्विध्रुवीयता/ध्रुवीकरण और एचबीडी अम्लता का अनुमान अपेक्षाकृत खराब एचबीए मूलभूतता के साथ लगाया जाता है। पाइरीन-नाइट्रोमेथेन फ्लोरोफोर-क्वेंचर जोड़ी के साथ प्रतिदीप्ति शमन प्रयोगों से गतिशील और स्थिर दोनों घटकों की उपस्थिति का पता चलता है क्योंकि स्थिर-अवस्था शमन डेटा 'कार्रवाई के क्षेत्र' मॉडल का पालन करने के लिए पाया जाता है। इसकी पुष्टि टीसीएसपीसी डेटा द्वारा की जाती है, जहां शमन स्पष्ट रूप से स्टर्न-वोल्मर फॉर्मूलेशन को संतुष्ट करता है और गतिशील घटक का वर्णन करता है। चार्ज-ट्रांसफर प्रक्रिया के दौरान Tf_2N^- आयनों द्वारा उत्तेजित पाइरीन और नाइट्रोमेथेन का अधिमान्य समाधान इस तरह के विषम शमन व्यवहार का कारण हो सकता है।

अध्याय 6 शीर्षक **'एन-परफ्लुओरोक्टेन बनाम एन-ऑक्टेन: पाइरीन फ्लोरेसेंस टू कंपेयर एंड कंट्रास्ट सोल्यूट सॉल्वेशन'** पाइरीन प्रतिदीप्ति का उपयोग करके PFO और इसके हाइड्रोकार्बन एनालॉग एन-ऑक्टेन के भीतर विलेय सॉल्वेशन/प्रसार का तुलनात्मक अध्ययन प्रदान करता है। फ्लोरीन की स्वाभाविक रूप से उच्च इलेक्ट्रोनगेटिविटी के कारण, PFO एन-ऑक्टेन की तुलना में काफी अलग घुलनशील माइक्रोएन्वायरमेंट प्रदान करता है। भारी फ्लोरीन परमाणुओं के कारण PFO का घनत्व और गतिशील चिपचिपाहट एन-ऑक्टेन की तुलना में बहुत अधिक पाया जाता है। इसके अलावा, PFO पाइरीन के साइबोटैक्टिक क्षेत्र में अधिक गैर-ध्रुवीय चरित्र प्रदर्शित करता है जैसा कि Py I_1/I_3 डेटा से देखा गया

है। PFO और एन-ऑक्टेन के प्रसार गुणों का अध्ययन करने के लिए, पाइरीन की प्रतिदीप्ति शमन को इलेक्ट्रॉन/चार्ज स्वीकर्ता शमन - नाइट्रोबेंजीन और नाइट्रोमेथेन के साथ नियोजित किया जाता है। दोनों पाइरेन-क्वेंचर जोड़े PFO और एन-ऑक्टेन दोनों में स्टोक्स-आइंस्टीन फॉर्मूलेशन का पालन करते हैं। हालांकि, फ्लोरोफोर और शमन के बीच उच्च इलेक्ट्रॉन आत्मीयता और सुगंधित π-π बातचीत के कारण, k_q पाइरीन-नाइट्रोबेंजीन जोड़ी दोनों सॉल्वैंट्स में प्रसार-नियंत्रित दर स्थिरांक, k_{diff} की तुलना में काफी अधिक है। इसके विपरीत, अपेक्षाकृत कमजोर इलेक्ट्रॉन-वापस लेने वाला शमन नाइट्रोमेथेन PFO और एन-ऑक्टेन के विभिन्न समाधान व्यवहार को प्रकट करने में सक्षम है, जबकि, $k_q < k_{diff}$ एन-ऑक्टेन में, $k_q > k_{diff}$, PFO में। इसके अलावा, k_qपीएफओ में एन-ऑक्टेन से अधिक है पीएफओ की उच्च गतिशील चिपचिपाहट के बावजूद। यह इस तथ्य के कारण है कि पीएफओ पर अत्यधिक विद्युत ऋणात्मक फ्लोरीन आंशिक धनात्मक आवेश को स्थिर करते हैं जो इलेक्ट्रॉन/चार्ज के दौरान उत्तेजित पाइरीन पर विकसित होता है, जिससे इस प्रक्रिया में शमन की सुविधा मिलती है। एक्सिप्लेक्स बनाने की प्रणाली के मामले में, फ्लोरीन पीएफओ में पाइरीन-TEA एक्सिप्लेक्स पर चार्ज के विकास की सुविधा भी प्रदान करते हैं, जिसके परिणामस्वरूप एन-ऑक्टेन की तुलना में PFO में उच्च एक्सिप्लेक्स गठन दक्षता होती है, $\eta_{PFO} > \eta_{n\text{-}Octane}$ के बावजूद पाइरीन-डीएमए प्रणाली के मामले में PFO और एन-ऑक्टेन में एक्सिप्लेक्स गठन दक्षता तुलनीय है, संभवतः DMA के बेंजीन रिंग पर चार्ज डेलोकलाइज़ेशन के कारण। सॉल्वेशन में एक और उल्लेखनीय विशेषता को इस तथ्य के लिए जिम्मेदार ठहराया जाता है कि पाइरीन-DMA एक्साइप्लेक्स-फॉर्मिंग सिस्टम के लिए पीएफओ के मामले में कुछ ग्राउंड-स्टेट विषमता स्पष्ट है, जबकि एन-ऑक्टेन ऐसी विषमताओं को प्रदर्शित नहीं करता है। कुल मिलाकर, यह काम फ्लोरस सॉल्वैंट्स की असामान्य सॉल्वैंट्स विशेषताओं पर प्रकाश डालता है।

अध्याय 7 शीर्षक '**निष्कर्ष और भविष्य की संभावनाएं**' व्यापक जांच से प्राप्त प्रमुख निष्कर्षों और अंतर्दृष्टि को समाहित करता है। वैकल्पिक मीडिया के भीतर विलेय समाधान में विस्तृत जांच विभिन्न स्पेक्ट्रोस्कोपिक तकनीकों, विशेष रूप से प्रतिदीप्ति शमन के माध्यम से की जाती है। विभिन्न भौतिक-

रासायनिक गुणों का एक व्यवस्थित विश्लेषण कुछ पहले कभी न देखी गई घटनाओं की व्याख्या के आधार के रूप में कार्य करता है। इस थीसिस के निष्कर्ष न केवल अद्वितीय सॉल्वैंट्स में प्रतिदीप्ति विशेषताओं की मौलिक समझ में योगदान करते हैं, बल्कि विलायक-निर्भर रासायनिक संश्लेषण, निष्कर्षण और अन्य अनुप्रयोगों में नए रास्ते भी खोलते हैं। पारंपरिक कार्बनिक सॉल्वैंट्स के प्रतिस्थापन के रूप में डीईएस और परफ्लोरिनेटेड सॉल्वैंट्स की बहुमुखी प्रतिभा पर पर्याप्त रूप से प्रकाश डाला गया है।

CONTENTS

LIST OF FIGURES

LIST OF TABLES

LIST OF SCHEMES

LIST OF ABBREVIATIONS

Abbreviation	Full Form
$[C_2C_1][Tf_2N]$	1-Ethyl-3-Methylimidazolium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide
ACN	Acetonitrile
Ce	Cerium
ChCl	Choline Chloride
Cyc	Cyclohexane
DENA	*N*,*N*-Diethylaniline
DES	Deep Eutectic Solvent
DMA	*N*,*N*-Dimethylaniline
EG	Ethylene Glycol
EtB	Ethylbenzene
Eth	Ethanol
FT-IR	Fourier Transform Infrared
Gd	Gadolinium
HBA	Hydrogen Bond Acceptor
HBD	Hydrogen Bond Donor
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IC	Internal Conversion
IL	Ionic Liquid
IRF	Instrument Response Function
ISC	Intersystem Crossing
La	Lanthanum
LED	Light Emitting Diode
$LiTf_2N$	lithium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide
MeU	Methyl Urea
NA	4-nitroaniline
NADES	Natural Deep Eutectic Solvent
NB	Nitrobenzene
NM	Nitromethane
NMR	Nuclear Magnetic Resonance

PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon
PFO	Perfluorooctane
Ph	Phenol
PMT	Photomultiplier Tube
Py	Pyrene
RTIL	Room Temperature Ionic Liquid
SV	Stern-Volmer
TCSPC	Time-Correlated Single Photon Counting
TEA	Triethylamine
TMS	Trimethyl Silane
UV	Ultraviolet
VFT	Vogel-Fulcher-Tammann
Vis	Visible
VOC	Volatile Organic Compound