

**SPECTROSCOPIC INVESTIGATION TO REVEAL
PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND AGGREGATION
BEHAVIOR OF DEEP EUTECTIC SOLVENT DERIVED
SYSTEMS**

DIVYA DHINGRA



DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

NOVEMBER 2021

© Indian Institute of Technology Delhi (IITD), New Delhi, 2021

**SPECTROSCOPIC INVESTIGATION TO REVEAL
PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND AGGREGATION
BEHAVIOR OF DEEP EUTECTIC SOLVENT DERIVED
SYSTEMS**

BY

DIVYA DHINGRA

Department of Chemistry

SUBMITTED

IN FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS OF THE DEGREE OF

DOCTOR OF PHILOSOPHY

TO THE



INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

NOVEMBER 2021

Dedicated to

My Parents

CERTIFICATE

This is to certify that the thesis entitled, “**Spectroscopic Investigation to Reveal Physicochemical Properties and Aggregation Behavior of Deep Eutectic Solvent Derived Systems**”, being submitted by **Ms. Divya Dhingra** 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 her. She 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 contained in this dissertation have not been submitted in part or full to any other University or Institute for the award of any degree or diploma.

Date: 14/09/2021

Prof. Siddharth Pandey
Department of Chemistry
Indian Institute of Technology Delhi

ACKNOWLEDGEMENTS

I take this opportunity to express my sincere gratitude to all the people who contributed, directly or indirectly, to this thesis. First and foremost, I would like to acknowledge and give my earnest regards to my supervisor Prof. Siddharth Pandey, Department of Chemistry, IIT Delhi for his unwavering support and encouragement. His perpetual energy, sincerity, and passion for scientific keenness kept me motivated despite multiple failures. I am extremely grateful for his empathy, patience, and wisdom. His constant guidance and valuable suggestions have benefited me greatly throughout my Ph.D. career. Working under his supervision has been truly an inspiring experience for me.

I would also like to thank all the past and present Heads of the Department, my research committee members- Prof. Narayanan D Kurur, Prof. Pravin P. Ingole, and Prof. J. P. Singh, all the faculty and staff members of the Department of Chemistry for providing their help, support and suggestions during my research work. I would like to special mention Mr. Jay Prakash Singh, Mr. Rajvir Singh, and Mr. Sanjay of our department for their help on various occasions. I would like to express my sincere thanks and gratitude to Prof. Gary A. Baker Department of Chemistry, University of Missouri, Columbia, United States, for providing me an opportunity to work with him and his group.

I am obliged to IIT Delhi, for awarding me the Junior and Senior Research Fellowship. I am grateful for all the facilities and infrastructure provided by Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Delhi for my research work. I express my hearty gratitude to my labmates Dr. Kamalakant, Dr. Mahipal, Dr. Anita, Dr. Anu, Dr. Shruti, Dr. Pratap, Dr. Vidiksha, Dr. Meena, Shreya, Vaishali, Sayan, Abhirup, Antara, Mansi, Yashika, Harmeet, Jaideep, Ankit, Raj, Anjali, Manish, Anushis, Himanshu, and Deepika for their help, cooperation, and for making the past five years very memorable.

Getting through these tough years required more than academic support, and I am extremely grateful to have found some special and life-long friends in IITD- Shreya Tripathi, Dr. Bhawna, Dr. Ashish Pandey, Dr. Neeraj, Nimika Aggarwal, Ananya Roy, Simmie Jaglan, Lt Cdr Harsh Rohit, and Shantanu Banerjee. I would like to express my gratitude and appreciation for their friendship, kindness, love, and support.

Most importantly, my family deserves endless gratitude. I wouldn't have accomplished this without their care, boundless support, motivation, and dedicated involvement in every step throughout the process. The forbearance and fortitude which my parents, Mrs. Veena and Mr. Ramesh Dhingra, showed in me cannot be described in words and it motivated me to achieve the goals. I owe a big thank you to my sister Sonia who is my forever cheerleader. Also, I would like to express my gratitude to Rishabh, Dhruv and all my cousins who have been great listeners and strong support system.

I would like to convey special acknowledgment to my best friends Sanya Pahwa and Mukesh Arora who were always by my side throughout this roller coaster ride. I cannot be grateful enough for their eternal motivation, unconditional love, and persistent confidence in me. Finally, I would like to thank the Almighty for giving me the strength, patience, and perseverance to accomplish my goals and desires.

Divya Dhingra

Abstract

The noteworthy potential of deep eutectic solvents (DESs) as environmentally-benign solubilizing media are well-known. Their peculiar and fascinating characteristics coupled to their numerable applications in various industries and academia make them solvents of utmost importance. In this context, the present thesis provides an in-depth description of DESs along with their application to study specific research problems for further widening the scope of this alternate media.

The thesis titled **‘Spectroscopic Investigation to Reveal Physicochemical Properties and Aggregation Behavior of Deep Eutectic Solvent Derived Systems’** is focused on understanding the properties and solute solvation within neat and salt-modified DES systems. The strategy entails a comprehensive investigation of the spectroscopic behavior of solutes within different classes of DESs along with bulk property measurements. The thesis also features the formation and characterization of environmentally-benign water-in-DES microemulsions using a hydrophobic DES as an oil phase. The novel solvent system is then employed to improve the bio-availability of curcumin for enhancing its clinical applications.

Chapter 1 (Background and Introduction) includes a brief introduction to DESs and DES-based systems along with their potential industrial and academic importance. It also provides an overview of the problems that motivated the present work and the strategies adopted to resolve them. The overall goal of the research work presented in the thesis is to develop a deeper understanding of the key physicochemical properties of DESs via solute solvation and thus establish groundwork for their application in various relevant fields.

DESs have emerged in the last decade as environmentally-benign and economical alternatives to both organic solvents and ionic liquids owing to their favorable physicochemical properties.¹⁻² In addition, their simple preparation, and ease in tailorability of their physical properties have led to their exploration in numerous applications, such as, in chemical industries, polymer science, nanoscience, and as drug solubilizers, to name a few.²⁻⁵ Recently, the newly emerged hydrophobic DESs are becoming a topic of interest as promising extraction media to replace toxic organic solvents, however, the know-how of these DESs is still in its infancy.^{6,7} Therefore, a comprehensive investigation of the physicochemical properties of hydrophobic DESs will help in tapping their hidden potential. The objectives of the thesis work are defined in a manner to gain fundamental knowledge of various DESs of interest.

Chapter 2 titled ‘Materials and Methodologies’ affords information about the procurement, purification, and storage of chemicals as well as techniques used during the investigation. Specifically, uv-vis molecular absorbance, steady-state and time-resolved fluorescence along with certain non-invasive techniques, such as dynamic light scattering (DLS), electrical conductivity, density, and dynamic viscosity measurements are employed to obtain the desired information. The DESs used in the study are: ‘hydrophilic’ ChCl:Urea (choline chloride + urea in 1 : 2 mol ratio) and ‘hydrophobic’ TBAC:DA (tetra-*n*-butylammonium chloride + *n*-decanoic acid in 1 : 2 mol ratio). The salt lithium chloride (LiCl) is used to obtain salt-modified DES systems. The polarity and dynamics within neat and LiCl-added DESs are investigated by employing popular and common fluorescent probe pyrene [pyrene band 1-to-band 3 emission intensity ratio (Py I_1/I_3) furnishes information about dipolarity of the solvent media] along with nitromethane, nitrobenzene,

4-nitrobenzaldehyde, 1-chloro-4-nitrobenzene, 4-nitroanisole, and *N,N*-dimethylaniline as fluorescence quenching agents. The water-in-DES microemulsion formulation with DES TBAC:DA and Triton X-100 (TX-100) as surfactant is characterized using pyranine as fluorescence probe along with Co(II) chloride as absorbance probe. The microemulsion system is investigated for enhanced solubility of curcumin and its stability towards sunlight and storage.

Chapter 3 titled ‘Investigation of Lithium Chloride-Added (Choline Chloride + Urea) Deep Eutectic Solvent’ first presents density and dynamic viscosity followed by an analysis of fluorescence quenching of pyrene by well-known quencher nitromethane within LiCl-added (up to 2.093 *m*) ChCl:Urea DES in the temperature range 298.15 to 358.15 K. Lithium salt-added ionic liquid mixtures have shown promising properties as versatile alternate electrolyte media for Li-ion batteries.⁸ As ionic liquids analogue, we attempt to explore the potential of DESs in this context. The Py I_1/I_3 at a given temperature reveals no change in the dipolarity of the pyrene cybotactic region offered by DES ChCl:Urea on the addition of up to 2.093 *m*(LiCl). Decrease in dipolarity of the medium on increasing temperature becomes less pronounced in the presence of LiCl.

Excited-state intensity decay of pyrene fits best to a two-exponential decay equation irrespective of the temperature and LiCl concentration. While the shorter of decay times do not vary with temperature, the longer one shows a decrease with increasing temperature at a given LiCl concentration. At a given temperature, the addition of LiCl results in a slight decrease in the longer decay time because of the presence of chloride ions (Cl^-), which facilitates nonradiative decay pathways of excited pyrene. The pyrene-nitromethane fluorophore-quencher pair follows simplistic Stern-Volmer formulation

suggesting the quenching to be purely dynamic in nature affording dynamic quenching constant (K_D) and bimolecular quenching rate constant (k_q) in the process. The k_q first increases as LiCl is added to DES ChCl:Urea before decreasing monotonically on further addition of LiCl (Figure 1). The initial increase is due to the stabilization of the partial positive charge that develops on excited pyrene during the electron/charge transfer to nitromethane by the added Cl^- during the quenching process. The further decrease in k_q with increasing LiCl is attributed to the exponential increase in the dynamic viscosity of DES ChCl:Urea with LiCl addition. Iso-viscous LiCl-added ChCl:Urea mixtures are found to have significantly different k_q values, suggesting the important role of LiCl in controlling the bimolecular quenching process within the system. The importance of the microscopic structure of LiCl-added ChCl:Urea over dynamic viscosity in controlling molecular diffusion and dynamics is amply highlighted.

In Chapter 4 titled ‘Fluorescence Quenching in Hydrophobic Deep Eutectic Solvent’ the polarity and solute dynamics offered by a prototypical “hydrophobic” DES TBAC:DA are explored along with an assessment of the potential of this DES in the detection of explosive nitro compounds. A detailed investigation of pyrene fluorescence and its quenching by five different aromatic and aliphatic nitro compounds, nitromethane, nitrobenzene, 4-nitrobenzaldehyde, 1-chloro-4-nitrobenzene, and 4-nitroanisole, within TBAC:DA is carried out in the temperature range 298.15 to 358.15 K. As expected, I_1/I_3 suggests the dipolarity of TBAC:DA to be much lower than several common hydrophilic DESs and ionic liquids. For TBAC:DA, the decrease in dipolarity with increasing temperature is similar to the nonpolar organic solvents but much lower than common hydrophilic DESs and imidazolium cation-based ionic liquids. The decrease in

pyrene decay time with increasing temperature for TBAC:DA, however, is much more than that reported for hydrophilic DES, and is comparable to that for an imidazolium ionic liquid.

Pyrene fluorescence is quenched effectively by all five quenchers within TBAC:DA; the quenching is most prominent for nitrobenzene. It is inferred that the quenching within this hydrophobic DES is a complex interplay of the reduction potential of the quencher and the presence of the substituents on the quencher imparting steric hindrance to the fluorophore–quencher approach. The quenching follows a simplistic Stern–Volmer relation and is purely dynamic in nature. It is also observed that quenching of pyrene fluorescence by nitromethane is more within TBAC:DA as compared to the hydrophilic DES ChCl:Urea and a water-immiscible ionic liquid.^{9,10} It is attributed to the possible stabilization of partial positive charge that develops on the excited pyrene during electron/charge transfer to the quencher by partially/completely dissociated acid group of *n*-decanoic acid, the major constituent of the DES.

Chapter 5 titled ‘Complex Formation in Hydrophobic Deep Eutectic Solvent’ provides findings regarding the charge-transfer complex formed between acceptor pyrene (Py) and donor *N,N*-dimethylaniline (DMA) in TBAC:DA DES. Charge-transfer fluorescent complex formation between Py and DMA is not supported either in high-viscous ChCl-based DESs or in low-viscous ionic liquid, however, TBAC:DA with intermediate dynamic viscosity does support the formation of fluorescent Py-DMA charge-transfer complex that is manifested via a broad structureless bathochromically-shifted band centered at 550(±2) nm. This observation places the non-polar nature of this DES in

perspective. Py polarity scale suggests TBAC:DA to be fairly non-polar but not as non-polar as other organic solvents that support the formation of Py-DMA fluorescent exciplex.

The solvatochromic nature of Py-DMA fluorescent complex indicates the solvent polarity of TBAC:DA to be higher than that of methanol. This is attributed to the difference in the cybotactic region dipolarity as experienced by pyrene *versus* that by Py-DMA complex. The Py-DMA complex formation within TBAC:DA takes place at sub-nanosecond regime, and is facilitated by the presence of weak ground-state interaction between Py and DMA. Quenching of Py fluorescence by DMA within TBAC:DA is very efficient; E_a is similar to that for other Py-quencher pairs where quencher is an electron-acceptor. Py-DMA complex formation efficiency increases with an increase in temperature and reaches maxima at 298.15 K before decreasing with a further increase in temperature. The initial reduction in dynamic viscosity favors Py-DMA complex formation; this effect is overcome by preferential thermal deactivation of Py-DMA fluorescent complex as compared to the thermal deactivation of pyrene.

Chapter 6 is titled ‘Formation of Water-in-Deep Eutectic Solvent Microemulsions and Investigation of Curcumin Solvation Therein’ and is divided into two parts, where the first part provides evidence of the formation of water-in-oil microemulsions using the hydrophobic DES TBAC:DA as the oil phase and nonionic surfactant TX-100 as an emulsifier. The water pools are formed within TBAC:DA under ambient conditions with maximum water loading ($w_0 = [\text{water}]/[\text{TX-100}]$) of 60 ± 3 for $[\text{TX-100}] = 0.3 \text{ M}$. The formation of the microemulsions is established by using fluorescence probe pyranine which exhibited the appearance of band characterizing un-protonated form of the probe implying the onset of water-in-TBAC:DA microemulsion formation. The uv-vis

absorbance of Co^{II} further corroborates TX-100-assisted water pool formation within TBAC:DA via the appearance of the band that is assigned to the probe being present in water. Along with electrical conductivity measurement, characterization of these microemulsions is carried out using the DLS technique which reveals that the average aggregate sizes are in the range of 72($\pm$ 4) to 122($\pm$ 7) nm.

The second part evaluates these novel water-in-DES microemulsions as potential solvent systems for solubilizing curcumin with an eye towards establishing its biomedical applications. Under the optimized conditions, excellent uptake of curcumin was observed in this system as compared to that in water, a choline-based ionic liquid, and other DESs.¹¹ The water-in-TBAC:DA microemulsion formed using 0.3 M TX-100 dissolves ~51 mg/mL of curcumin without compromising its structural integrity. This microemulsion system also exhibited improved stability of curcumin towards sunlight and shelf storage. The outcomes of this work indicate that such water-in-DES microemulsions may provide an alternative route of enhancing the stability and solubility of poorly water-soluble drugs.

Chapter 7 titled ‘Conclusions and Future Prospects’ encompasses the conclusions drawn from the overall investigation and the future scope of the work. In brief, the thesis presents an in-depth investigation of the neat as well as salt/surfactant-modified DESs. The importance and potential of hydrophobic DESs are amply highlighted for innumerable applications in the coming time. Also, the water-in-DES microemulsions show high solubility and stability of curcumin within them. The overall outcomes of this work successfully provide a groundwork for the utilization of these environmentally-benign DESs in sustainable research and development benefiting science and technology as well as humankind.

सार

पर्यावरण-सौम्य घुलनशील मीडिया के रूप में **डीप यूटेक्टिक सॉल्वेंट** (डीईएस) की उल्लेखनीय क्षमता सर्वविदित है। विभिन्न उद्योगों और शिक्षाविदों में उनके असंख्य अनुप्रयोगों के साथ उनकी अजीबोगरीब और आकर्षक विशेषताएं उन्हें अत्यधिक महत्व के विलायक बनाती हैं। इस संदर्भ में, वर्तमान थीसिस इस वैकल्पिक मीडिया के दायरे को और व्यापक बनाने के लिए विशिष्ट शोध समस्याओं का अध्ययन करने के लिए उनके आवेदन के साथ-साथ डीईएस का गहन विवरण प्रदान करता है। थीसिस '**स्पेक्ट्रोस्कोपिक इन्वेस्टिगेशन टू रिवील फिजिकोकेमिकल प्रॉपर्टीज एंड एग्रीगेशन बिहेवियर ऑफ डीप यूटेक्टिक सॉल्वेंट डिराइव्ड सिस्टम्स**' शीर्षक से स्वच्छ और साल्ट-संशोधित डीप यूटेक्टिक सॉल्वेंट (डीईएस) सिस्टम के भीतर सॉल्वेशन के गुणों और सॉल्वेंट्स को समझने पर केंद्रित है। रणनीति में थोक संपत्ति माप के साथ-साथ डीईएस के विभिन्न वर्गों के भीतर विलेय के स्पेक्ट्रोस्कोपिक व्यवहार की व्यापक जांच शामिल है। थीसिस में एक तेल चरण के रूप में हाइड्रोफोबिक डीईएस का उपयोग करके पर्यावरण-सौम्य जल-इन-डीईएस माइक्रोएमल्शन के गठन और लक्षण वर्णन भी शामिल हैं। इसके नैदानिक अनुप्रयोगों को बढ़ाने के लिए करक्यूमिन की जैव उपलब्धता में सुधार करने के लिए उपन्यास विलायक प्रणाली का उपयोग किया जाता है।

अध्याय 1 (पृष्ठभूमि और परिचय) में डीईएस और डीईएस-आधारित प्रणालियों के साथ-साथ उनके संभावित औद्योगिक और शैक्षणिक महत्व का संक्षिप्त परिचय शामिल है। यह उन समस्याओं का एक सिंहावलोकन भी प्रदान करता है जिन्होंने वर्तमान कार्य को प्रेरित किया और उन्हें हल करने के लिए अपनाई गई रणनीतियाँ। थीसिस में प्रस्तुत शोध कार्य का समग्र लक्ष्य विलेय सॉल्वेशन के

माध्यम से डीईएस के प्रमुख भौतिक-रासायनिक गुणों की गहरी समझ विकसित करना है और इस प्रकार विभिन्न प्रासंगिक क्षेत्रों में उनके आवेदन के लिए आधारभूत कार्य स्थापित करना है। डीईएस पिछले दशक में अपने अनुकूल भौतिक रासायनिक गुणों के कारण कार्बनिक सॉल्वेंट्स और आयनिक तरल पदार्थ दोनों के लिए पर्यावरण-सौम्य और सस्ती विकल्प के रूप में उभरे हैं। इसके अलावा, उनकी सरल तैयारी, और उनके भौतिक गुणों की अनुकूलता में आसानी से उनके कई अनुप्रयोगों में अन्वेषण, जैसे कि रासायनिक उद्योगों, बहुलक विज्ञान, नैनोसाइंस, और ड्रग सॉल्यूबिलाइज़र के रूप में, कुछ नाम रखने के लिए। हाल ही में, नए उभरे हुए हाइड्रोफोबिक डीईएस विषाक्त पदार्थों को बदलने के लिए आशाजनक निष्कर्षण मीडिया के रूप में रुचि का विषय बन रहे हैं। कार्बनिक सॉल्वेंट्स, हालांकि, इन डीईएस की जानकारी अभी भी अपनी प्रारंभिक अवस्था में है। इसलिए, हाइड्रोफोबिक डीईएस के भौतिक-रासायनिक गुणों की एक व्यापक जांच से उनकी छिपी क्षमता का दोहन करने में मदद मिलेगी। थीसिस कार्य के उद्देश्यों को ब्याज के विभिन्न डीईएस के मौलिक ज्ञान प्राप्त करने के तरीके से परिभाषित किया गया है।

'सामग्री और कार्यप्रणाली' शीर्षक वाला **अध्याय 2** रसायनों की खरीद, शुद्धिकरण और भंडारण के साथ-साथ जांच के दौरान उपयोग की जाने वाली तकनीकों के बारे में जानकारी देता है। विशेष रूप से, यूवी-विज़ आणविक अवशोषण, स्थिर-अवस्था और समय-समाधान प्रतिदीप्ति के साथ-साथ कुछ गैर-आक्रामक तकनीकों, जैसे कि गतिशील प्रकाश बिखरने (डीएलएस), विद्युत चालकता, घनत्व और गतिशील चिपचिपाहट माप वांछित जानकारी प्राप्त करने के लिए नियोजित होते हैं। अध्ययन में इस्तेमाल किए गए डीईएस हैं: 'हाइड्रोफिलिक' CHCl_3 : यूरिया (1: 2 mol अनुपात में कोलीन क्लोराइड + यूरिया) और 'हाइड्रोफोबिक' TBAC: DA (टेट्रा-एन-ब्यूटाइलमोनियम क्लोराइड + n-डेकोनोइक एसिड 1: 2 mol में) अनुपात)। सॉल्ट-संशोधित डेस सिस्टम प्राप्त करने

के लिए साल्ट लिथियम क्लोराइड (LiCl) का उपयोग किया जाता है। लोकप्रिय और सामान्य फ्लोरोसेंट जांच पाइरीन [पाइरीन बैंड 1-टू-बैंड 3 उत्सर्जन तीव्रता अनुपात ($Py I_1/I_3$) सॉल्वेंट मीडिया की द्विध्रुवीयता के बारे में जानकारी प्रस्तुत करता है] को नियोजित करके नीट और LiCl-जोड़ा DES के भीतर ध्रुवता और गतिशीलता की जांच की जाती है। नाइट्रोमेथेन, नाइट्रोबेंजीन, 4-नाइट्रोबेंजाल्डिहाइड, 1-क्लोरो-4-नाइट्रोबेंजीन, 4-नाइट्रोनिसेल, और एन, एन-डाइमिथाइलैनिलिन फ्लोरोसेंस शमन एजेंटों के रूप में। डेस टीबीएसी: डीए और ट्राइटन एक्स-100 (TX-100) के साथ सर्फैक्टेंट के रूप में वाटर-इन-डीईएस माइक्रोएमल्शन फॉर्मूलेशन को अवशोषण जांच के रूप में सह (II) क्लोराइड के साथ फ्लोरोसेंस जांच के रूप में पाइरेनिन का उपयोग करने की विशेषता है। करक्यूमिन की बढ़ी हुई घुलनशीलता और सूर्य के प्रकाश और भंडारण के प्रति इसकी स्थिरता के लिए माइक्रोएमल्शन सिस्टम की जांच की जाती है।

अध्याय 3 शीर्षक 'लीथियम क्लोराइड-एडेड (कोलीन क्लोराइड + यूरिया) डीप यूटेक्टिक सॉल्वेंट' की जांच पहले घनत्व और गतिशील चिपचिपाहट प्रस्तुत करता है, इसके बाद लीक्ल-एडेड (2.093 मीटर तक) के भीतर जाने-माने क्वेंचर नाइट्रोमेथेन द्वारा पाइरीन की प्रतिदीप्ति शमन का विश्लेषण किया जाता है।) $ChCl$: यूरिया डीईएस 298.15 से 358.15 K के तापमान रेंज में। लिथियम साल्ट-युक्त आयनिक तरल मिश्रण ने ली-आयन बैटरी के लिए बहुमुखी वैकल्पिक इलेक्ट्रोलाइट मीडिया के रूप में आशाजनक गुण दिखाए हैं। आयनिक तरल एनालॉग के रूप में, हम डीईएस की क्षमता का पता लगाने का प्रयास करते हैं। इस संदर्भ में। किसी दिए गए तापमान पर $Py I_1/I_3$ से पता चलता है कि डेस $ChCl$: यूरिया द्वारा 2.093 मीटर ($LiCl$) तक की पेशकश पर पाइरीन साइबोटैक्टिक क्षेत्र की द्विध्रुवता में कोई बदलाव नहीं आया है। बढ़ते तापमान पर माध्यम की द्विध्रुवता में कमी $LiCl$ की उपस्थिति में कम स्पष्ट हो जाती है। तापमान और $LiCl$ सांद्रता के बावजूद

पाइरीन की उत्तेजित-अवस्था की तीव्रता का क्षय दो-घातीय क्षय समीकरण के लिए सबसे उपयुक्त है। जबकि क्षय का छोटा समय तापमान के साथ भिन्न नहीं होता है, लंबे समय तक किसी दिए गए LiCl सांद्रता में बढ़ते तापमान के साथ कमी दिखाई देती है। किसी दिए गए तापमान पर, क्लोराइड आयनों (Cl^-) की उपस्थिति के कारण LiCl के जुड़ने से लंबे समय तक क्षय के समय में थोड़ी कमी आती है, जो उत्तेजित पाइरीन के गैर-विकिरणीय क्षय पथ की सुविधा प्रदान करता है। पाइरीन-नाइट्रोमेथेन फ्लोरोफोर-केंचर जोड़ी सरलीकृत स्टर्न-वोल्मर फॉर्मूलेशन का अनुसरण करती है, जो प्रक्रिया में गतिशील शमन स्थिरांक (K_D) और द्वि-आणविक शमन दर स्थिरांक (k_q) को दर्ज करते हुए शमन प्रकृति में विशुद्ध रूप से गतिशील होने का सुझाव देती है। k_q पहले बढ़ता है क्योंकि LiCl को DES ChCl में जोड़ा जाता है: यूरिया LiCl के आगे जोड़ पर एकरस रूप से घटने से पहले (चित्र 1)। प्रारंभिक वृद्धि आंशिक धनात्मक आवेश के स्थिरीकरण के कारण होती है जो शमन प्रक्रिया के दौरान जोड़ा गया Cl^- द्वारा नाइट्रोमेथेन में इलेक्ट्रॉन/चार्ज स्थानांतरण के दौरान उत्तेजित पाइरीन पर विकसित होता है। LiCl में वृद्धि के साथ k_q में और कमी को DES ChCl की गतिशील चिपचिपाहट में घातीय वृद्धि के लिए जिम्मेदार ठहराया गया है: LiCl जोड़ के साथ यूरिया। आइसो-चिपचिपा LiCl- जोड़ा हुआ ChCl: यूरिया मिश्रण में काफी भिन्न k_q values पाए जाते हैं, जो सिस्टम के भीतर द्वि-आणविक शमन प्रक्रिया को नियंत्रित करने में LiCl की महत्वपूर्ण भूमिका का सुझाव देते हैं। LiCl-एडेड ChCl की सूक्ष्म संरचना का महत्व: आणविक प्रसार और गतिकी को नियंत्रित करने में गतिशील चिपचिपाहट पर यूरिया पर पर्याप्त रूप से प्रकाश डाला गया है।

अध्याय 4 में 'हाइड्रोफोबिक डीप यूटेक्टिक सॉल्वेंट में फ्लोरोसेंस क्वेंचिंग' शीर्षक से एक प्रोटोटाइपिक "हाइड्रोफोबिक" डेस टीबीएसी: डीए (DA) द्वारा पेश की गई ध्रुवीयता और विलेय गतिकी को विस्फोटक नाइट्रो यौगिकों का पता लगाने में इस डीईएस की क्षमता के आकलन के साथ

खोजा गया है। TBAC के भीतर पांच अलग-अलग सुगंधित और स्निग्ध नाइट्रो यौगिकों, नाइट्रोमीथेन, नाइट्रोबेंजीन, 4-नाइट्रोबेंजाल्डिहाइड, 1-क्लोरो-4-नाइट्रोबेंजीन, और 4-नाइट्रोएनिसोल द्वारा पाइरीन प्रतिदीप्ति और इसकी शमन की विस्तृत जांच: DA तापमान सीमा में किया जाता है 298.15 से 358.15 K. जैसा कि अपेक्षित था, Py I₁/I₃ TBAC: DA की द्विध्रुवता को कई सामान्य हाइड्रोफिलिक DES और आयनिक तरल पदार्थों की तुलना में बहुत कम होने का सुझाव देता है। TBAC: DA के लिए, बढ़ते तापमान के साथ द्विध्रुवीयता में कमी गैर-ध्रुवीय कार्बनिक सॉल्वेंट्स के समान है, लेकिन सामान्य हाइड्रोफिलिक DES और इमिडाज़ोलियम केशन-आधारित आयनिक तरल पदार्थों की तुलना में बहुत कम है। TBAC के बढ़ते तापमान के साथ पाइरीन क्षय समय में कमी: DA, हालांकि, हाइड्रोफिलिक DES के लिए रिपोर्ट की गई तुलना में बहुत अधिक है, और यह एक इमिडाज़ोलियम आयनिक तरल के लिए तुलनीय है।

TBAC:DA; शमन नाइट्रोबेंजीन के लिए सबसे प्रमुख है। यह अनुमान लगाया गया है कि इस हाइड्रोफोबिक डीईएस के भीतर शमन, कैंचर की कमी क्षमता और फ्लोरोफ़ोर-कैंचर दृष्टिकोण के लिए स्टेरिक बाधा प्रदान करने वाले कैंचर पर पदार्थों की उपस्थिति का एक जटिल परस्पर क्रिया है। शमन एक सरलीकृत स्टर्न-वोल्मर संबंध का अनुसरण करता है और प्रकृति में विशुद्ध रूप से गतिशील है। यह भी देखा गया है कि हाइड्रोफिलिक डीईएस ChCl: यूरिया और एक जल-अमिश्रणीय आयनिक तरल की तुलना में नाइट्रोमेथेन द्वारा पाइरीन फ्लोरोसेंस की शमन टीबीएसी: डीए के भीतर अधिक है। इसे आंशिक सकारात्मक चार्ज के संभावित स्थिरीकरण के लिए जिम्मेदार ठहराया जाता है जो विकसित होता है डीईएस के प्रमुख घटक एन-डेकोनोइक एसिड के आंशिक रूप से/पूरी तरह से अलग किए गए एसिड समूह द्वारा कैंचर में इलेक्ट्रॉन/चार्ज ट्रांसफर के दौरान उत्तेजित पाइरीन पर।

अध्याय 5 शीर्षक 'हाइड्रोफोबिक डीप यूटेक्टिक सॉल्वेंट में कॉम्प्लेक्स फॉर्मेशन' टीबीएसी: डीए डेस में स्वीकर्ता पाइरीन (पीई) और डोनर एन, एन-डाइमिथाइलनिलिन (डीएमए) के बीच गठित चार्ज-ट्रांसफर कॉम्प्लेक्स के बारे में निष्कर्ष प्रदान करता है। Py और DMA के बीच चार्ज-ट्रांसफर फ्लोरोसेंट कॉम्प्लेक्स फॉर्मेशन या तो उच्च-चिपचिपा CHCl_3 -आधारित DES में या कम-चिपचिपा आयनिक तरल में समर्थित नहीं है, हालांकि, TBAC: DA मध्यवर्ती गतिशील चिपचिपाहट के साथ फ्लोरोसेंट Py-DMA चार्ज के गठन का समर्थन करता है- ट्रांसफर कॉम्प्लेक्स जो $550 (\pm 2)$ एनएम पर केंद्रित एक व्यापक संरचना रहित बाथोक्रोमिकली-शिफ्ट बैंड के माध्यम से प्रकट होता है। यह अवलोकन इस डेस की गैर-ध्रुवीय प्रकृति को परिप्रेक्ष्य में रखता है। पीई पोलरिटी स्केल टीबीएसी: डीए को काफी गैर-ध्रुवीय होने का सुझाव देता है लेकिन अन्य कार्बनिक सॉल्वेंट्स के रूप में गैर-ध्रुवीय नहीं है जो पीई-डीएमए फ्लोरोसेंट एक्सिप्लेक्स के गठन का समर्थन करता है।

Py-DMA फ्लोरोसेंट कॉम्प्लेक्स की सॉल्वेटोक्रोमिक प्रकृति TBAC की सॉल्वेंट पोलरिटी को इंगित करती है: DA मेथनॉल की तुलना में अधिक होना। यह पाइरीन बनाम पाइ-डीएमए कॉम्प्लेक्स द्वारा अनुभव किए गए साइबोटैक्टिक क्षेत्र द्विध्रुवीयता में अंतर के लिए जिम्मेदार है। TBAC के भीतर Py-DMA जटिल गठन: DA सब-नैनोसेकंड शासन में होता है, और Py और DMA के बीच कमजोर ग्राउंड-स्टेट इंटरैक्शन की उपस्थिति से सुगम होता है। TBAC के भीतर DMA द्वारा Py प्रतिदीप्ति की शमन: DA बहुत ही कुशल है; E_a अन्य Py-केंचर युग्मों के समान है जहाँ केंचर एक इलेक्ट्रॉन-स्वीकर्ता है। तापमान में वृद्धि के साथ Py-DMA जटिल गठन दक्षता बढ़ती है और तापमान में और वृद्धि के साथ घटने से पहले अधिकतम 298.15 K पर पहुंच जाती है। गतिशील चिपचिपाहट में प्रारंभिक कमी Py-DMA जटिल गठन के पक्ष में है; पाइरीन के थर्मल

निष्क्रियकरण की तुलना में इस प्रभाव को पाइ-डीएमए फ्लोरोसेंट कॉम्प्लेक्स के अधिमान्य थर्मल निष्क्रियता से दूर किया जाता है।

अध्याय 6 का शीर्षक 'वाटर-इन-डीप यूटेक्टिक सॉल्वेंट माइक्रोइमल्शन' का गठन और उसमें करक्यूमिन सॉल्वेशन की जांच है और इसे दो भागों में विभाजित किया गया है, जहां पहला भाग हाइड्रोफोबिक डीईएस टीबीएसी का उपयोग करके पानी-में-तेल माइक्रोइमल्शन के गठन का प्रमाण प्रदान करता है। : डीए (DA) तेल चरण के रूप में और गैर-आयनिक सर्फैक्टेंट TX-100 एक पायसीकारक के रूप में। पानी के पूल TBAC के भीतर बनते हैं: DA परिवेश की परिस्थितियों में अधिकतम पानी लोडिंग ($w_0 = [\text{water}]/[\text{TX-100}]$) के साथ $[\text{TX-100}] = 0.3 \text{ M}$ के लिए 60 ± 3 के साथ। सूक्ष्म इमल्शन का गठन स्थापित होता है फ्लोरोसेंस प्रोब पाइरानिन का उपयोग करके, जिसने जांच के अन-प्रोटोनेटेड रूप को दर्शाने वाले बैंड की उपस्थिति को प्रदर्शित किया, जो वाटर-इन-टीबीएसी: डीए माइक्रोइमल्शन फॉर्मेशन की शुरुआत को दर्शाता है। Co (II) का यूवी-विज़ अवशोषण आगे TBAC:DA के भीतर TX-100-सहायता प्राप्त जल पूल गठन की पुष्टि करता है, जो पानी में मौजूद जांच को सौंपा गया बैंड की उपस्थिति के माध्यम से होता है। विद्युत चालकता माप के साथ, इन सूक्ष्म इमल्शन का लक्षण वर्णन डीएलएस तकनीक का उपयोग करके किया जाता है जिससे पता चलता है कि औसत कुल आकार $72 (\pm 4)$ से $122 (\pm 7)$ एनएम की सीमा में हैं।

दूसरा भाग इन उपन्यास वाटर-इन-डीईएस माइक्रोइमल्शन का मूल्यांकन कर्क्यूमिन को घोलने के लिए संभावित सॉल्वेंट सिस्टम के रूप में अपने बायोमेडिकल अनुप्रयोगों को स्थापित करने की दिशा में करता है। अनुकूलित परिस्थितियों में, इस प्रणाली में पानी की तुलना में करक्यूमिन का उत्कृष्ट अवशोषण देखा गया, एक कोलीन-आधारित आयनिक तरल, और अन्य डीईएस। ~ 51 मिलीग्राम/एमएल कर्क्यूमिन इसकी संरचनात्मक अखंडता से समझौता किए बिना। इस

माइक्रोइमल्शन सिस्टम ने सूर्य के प्रकाश और शेल्फ स्टोरेज के प्रति करक्यूमिन की बेहतर स्थिरता का भी प्रदर्शन किया। इस कार्य के परिणामों से संकेत मिलता है कि इस तरह के पानी में डीईएस सूक्ष्म इमल्शन खराब पानी में घुलनशील दवाओं की स्थिरता और घुलनशीलता को बढ़ाने का एक वैकल्पिक मार्ग प्रदान कर सकते हैं।

अध्याय 7 शीर्षक 'निष्कर्ष और भविष्य की संभावनाएं' में समग्र जांच और कार्य के भविष्य के दायरे से निकाले गए निष्कर्ष शामिल हैं। संक्षेप में, थीसिस स्वच्छ और साथ ही नमक/सर्फैक्टेंट-संशोधित डीईएस की गहन जांच प्रस्तुत करती है। आने वाले समय में असंख्य अनुप्रयोगों के लिए हाइड्रोफोबिक डीईएस के महत्व और क्षमता पर पर्याप्त रूप से प्रकाश डाला गया है। इसके अलावा, वाटर-इन-डीईएस माइक्रोइमल्शन अपने भीतर करक्यूमिन की उच्च घुलनशीलता और स्थिरता दिखाते हैं। इस कार्य के समग्र परिणाम सफलतापूर्वक विज्ञान और प्रौद्योगिकी के साथ-साथ मानव जाति को लाभान्वित करने वाले स्थायी अनुसंधान और विकास में इन पर्यावरण-सौम्य डीईएस के उपयोग के लिए एक आधारभूत कार्य प्रदान करते हैं।

CONTENTS

	Page No.
Certificate	I
Acknowledgements	III
Abstract	V
Contents	XIII
List of Figures	XX
List of Tables	XXXII
List of Abbreviations	XXXVII

Chapter 1: Introduction and Background

1. Introduction	3
1.A. Deep Eutectic Solvents	9
1.A.1. Preparation of Deep Eutectic Solvents	13
1.A.2. Structural Classification of Deep Eutectic Solvents	14
1.A.3. Deep Eutectic Solvents <i>versus</i> Ionic Liquids	20
1.A.4. Physicochemical Properties of Deep Eutectic Solvents	20
1.A.5. Applications of Deep Eutectic Solvents	26
1.B. Motivation for the Work	34

1.B.1. Green Electrolytes for Electrochromic Devices/Li Ion Batteries	35
1.B.2. Lack of Fundamental Understanding of Hydrophobic DES	36
1.B.3. Need for Eco-Friendly Microemulsions	37
1.B.4. Dissolution Media for Water-Insoluble Drugs	38
1.C. Objective	39
1.C.1 Specific Objectives	39
1.C.2. Relevance of the Thesis in the Current Scenario	40
1.D. References	42

Chapter 2: Materials and Methodologies

2. Introduction	57
2.A. Instrumentation	58
2.B. Materials Used	60
2.B.1. Deep Eutectic Solvents and Co-Solvents	60
2.B.2. Surfactants	61
2.B.3. UV-Vis Absorbance Probes	61
2.B.4. Fluorophores	61
2.B.5. Quenching Agents	63

2.B.6. Salt/Drug	63
2.C. Methodology	64
2.C.1. Brief Description of Probes	64
2.D. Sample Preparation	68
2.D.1. Preparation of Probe Stock Solution	68
2.D.2. Preparation of Solution	68
2.D.3. Preparation of Microemulsion	68
2.D.3. Preparation of Curcumin Solutions	69
2.E. Data Acquisition	69
2.F. Data Treatment and Analysis	69
2.G. Solute-Solvent Interactions Investigated via Solvatochromic Probe Behavior	70
2.H. Some Relevant Terms	70
2.H.1. Solvation	70
2.H.2. Cybotactic Region	71
2.H.3. Preferential Solvation	71
2.H.4. Solvatochromism and Solvatochromic Probes	71
2.H.5. Average Hydrodynamic Diameter	72
2.H.6. Solvent Polarity	72
2.J. References	74

Chapter 3: Investigation of Lithium Chloride-Added (Choline Chloride + Urea) Deep Eutectic Solvent

3. Introduction	81
3.A. Density and Viscosity of (ChCl:urea + LiCl) Mixtures	84
3.A.1. Density and Viscosity of neat DES ChCl:urea	84
3.A.2. Density of (ChCl:urea + LiCl) Mixtures: Variation with Temperature	85
3.A.3. Density of (ChCl:urea + LiCl) Mixtures: Variation with Composition	87
3.A.4. Dynamic Viscosity of (ChCl:urea + LiCl) Mixtures: Variation with Temperature	89
3.A.5 Dynamic Viscosity of (ChCl:urea + LiCl) Mixtures: Composition Variation	92
3.B. Steady-state Response of Pyrene in (ChCl:urea + LiCl) Mixture at Different Temperatures.	94
3.C. Excited-state Intensity Decay Response of Pyrene in (ChCl:urea + LiCl) Mixture	98
3.C.1 Pyrene Lifetime Dependence on Temperature and Concentration of LiCl.	105
3.C.2. Effect of LiCl on Fluorescence Quenching of Pyrene	108

by Nitromethane.

3.C.3. Dependence of Quenching Parameters on Temperature.	114
3.D. Conclusions	118
3.E. References	121

Chapter 4: Fluorescence Quenching by Nitro Compounds within a Hydrophobic Deep Eutectic Solvent

4. Introduction	127
4.A. Variation of Pyrene Response within TBAC:DA with Temperature	128
4.A.1. Pyrene Emission Intensity	128
4.A.2. Empirical Polarity Parameter	130
4.A.3. Excited-State Intensity Decay	132
4.B. Fluorescence Quenching of Pyrene within TBAC:DA	139
4.B.1. Quenching Efficiency of Nitromethane	144
4.B.2 Proposed Mechanism of Pyrene Quenching within TBAC:DA	145
4.B.3. Quenching by Other Nitro Compounds	147
4.C. Dependence of Quenching Parameters on Temperature	148
4.D. Conclusions	154

4.E. References	156
-----------------	-----

Chapter 5: Charge-Transfer Complex Formation in Hydrophobic Deep Eutectic Solvent

5. Introduction	161
5.A. Py I_1/I_3 Response in Different Solvents	163
5.B. Py-DMA Complex Formation in TBAC:DA <i>via</i> Steady-State Fluorescence.	165
5.C. Excited-State Intensity Decay and Fluorescence Quenching of Py/DMA System in TBAC:DA.	171
5.D. Conclusions	183
5.E. References	185

Chapter 6: Formation of Water-in-Deep Eutectic Solvent Microemulsions and Investigation of Curcumin Solvation therein

6. Introduction	191
6.A. Surfactants	191
6.A.1. Classification of Surfactants	191
6.A.2. Micelle Formation by Surfactants	193
6.A.3. Microemulsion Formation by Surfactants	194
6.B. Formation of water-in-DES (w/DES) microemulsion	196

6.C. Dissolution of Curcumin in water-in-DES microemulsion	206
6.D. Conclusions	212
6.E. References	214
Chapter 7: Conclusions and Future Perspectives	219
Bio-data	227

LIST OF FIGURES

Figure	Figure Caption	Page No.
1.1	A figure representing twelve principles of green chemistry established for sustainable development.	6
1.2	Development of new alternate solvents with time.	8
1.3	Eutectic composition diagram representing the ideal eutectic mixture and deep eutectic solvents.	11
1.4	Number of publications on deep eutectic solvents in the past decade (source: Scopus).	12
1.5	Preparation of a DES by simple mixing of components.	14
1.6	Different types of DESs classified on the basis of the complexing agent.	15
1.7	Structures of different HBDs and halide salts used in the preparation of DESs.	17
1.8	Various HBDs and HBA used in the preparation of hydrophobic DESs.	18
1.9	Advantages of deep eutectic solvent over ionic liquids.	40
1.10	A depiction of different possible areas of DESs applications.	19
2.1.	Structures of components used to prepare DESs.	61

2.2. Structures of surfactants used in the work.	62
2.3. Structures of fluorophores used.	62
2.4. Structures of quenchers used.	63
2.5. Structure of curcumin.	64
2.6. Different forms of Co(II) along with their absorbance maxima.	65
2.7. Energy diagram and fluorescence response of probe pyrene.	66
2.8. ESPT reaction of pyranine in water.	67
3.1. The molecular orbital diagram depicting favorable electron transfer between pyrene and a quencher.	83
3.2 Comparison of the experimental density (panel A) and viscosity (panel B) values of neat DES ChCl:urea with those reported in literature at different temperatures.	84
3.3. Variation of density with temperature for investigated (ChCl:urea + LiCl) mixture. The solid lines represent fit to the equation 1. Parameters ρ_o and a along with the goodness-of-fit in terms of R^2 are reported in Table 3.2.	87
3.4. Variation of density with concentration of LiCl, $m(\text{LiCl})$, for investigated (ChCl:urea + LiCl) mixture. The solid curves represent the best fit to equation 2. Parameters ρ_{DES} and b along with the goodness-of-fit in terms of R^2 are reported in	89

Table 3.3.

3.5. Variation of $\ln \eta$ with $1/T$ for investigated (ChCl:urea + LiCl) mixture. The solid curves represent the best fit to the Arrhenius model equation 3 . Parameters $\ln A$ and <i>slope</i> along with the goodness-of-fit in terms of r^2 are reported in Table 3.5.	92
3.6. Variation of dynamic viscosity (η) with the concentration of LiCl, $m(\text{LiCl})$, for investigated (ChCl:urea + LiCl) mixture. The solid curves represent the best fit to the equation 4 over the temperature range (328.15 to 358.15) K. Parameters A and B with the goodness-of-fit in terms of r^2 are reported in Table 3.6.	93
3.7. Py I_1/I_3 vs T plots for varying concentrations of LiCl in ChCl:urea (panel A). Insets show normalized fluorescence emission spectra of pyrene (Py, 10 μM , $\lambda_{ex} = 337$ nm, slits: excitation/emission = 1/1 nm) dissolved in 0.419 $m(\text{LiCl})$ at two temperatures, 298.15 K and 358.15 K. Slopes obtained from linear regression analysis of Py I_1/I_3 vs T (K) plots are presented in panel B.	97
3.8. Representative plots of excited-state decay data of pyrene (10 μM , $\lambda_{em} = 373$ nm) dissolved in 1.675 $m(\text{LiCl})$ at 358.15 K. The data fit to a single- and a double-exponential	99

decay functions are presented in panels A and B, respectively.

Residuals are provided below each panel. Excitation is achieved using a 340 nm Nano LED.

3.9. Plots of τ vs T at for a given concentration of LiCl in 107

ChCl:urea (panel A) and that of τ vs $m(\text{LiCl})$ at a given temperature (panel B). The insets present the slopes obtained from the respective plots.

3.10. Plots of τ_0/τ vs $[\text{CH}_3\text{NO}_2]$ for LiCl-added ChCl:urea 110

at a given temperature. Solid lines show fit to the simple Stern-Volmer equation (eqn.3). Recovered parameters K_{SV} (or K_D) from the linear regression analysis at each temperature and $m(\text{LiCl})$ along with estimated k_q (eqn.4) are listed in Table 1. The error associated with τ_0/τ is $\leq 5\%$.

3.11. Bimolecular quenching rate constant (k_q) plotted as a 112

the function of $m(\text{LiCl})$ at different temperatures. Dashed lines are to guide the eyes.

3.12. Plots of $\ln k_q$ vs $1/T$ for LiCl-added ChCl:urea Solid lines 115

show the linear fit of the data which is in agreement with the empirical Arrhenius law. The recovered parameters – activation energy (E_a) and $\ln A$ (where A is the

pre-exponential factor) - as a function of $m(\text{LiCl})$ are shown in the inset.||

3.13. Plot of $k_q\eta$ vs η (panel A) and k_q vs T/η (panel B) 117

at different concentrations of LiCl within LiCl-added ChCl:urea. Slopes recovered from the linear regression analysis of the k_q vs T/η data at given LiCl concentrations are shown in the inset of panel B.

4.1. Plots of relative fluorescence intensity (panel A), Py I_1/I_3 129

(panel B), and τ_2 (panel C) vs $1/T$ for pyrene (10 μM) dissolved in DES TBAC:DA. The insets in panels A, B, and C represent fluorescence emission spectra, normalized fluorescence emission spectra (at 298.15 K and 358.15 K, $\lambda_{ex} = 337$ nm, slits: excitation/emission = 2/2 nm), and excited-state intensity decay (at 298.15 K, $\lambda_{em} = 373$ nm) of pyrene, respectively, within TBAC:DA.

4.2. Representative plots of fit to the double-exponential 140

decay function of the excited-state intensity decay of pyrene (10 μM , $\lambda_{em} = 373$ nm) dissolved in DES TBAC:DA in the absence (panel A) and presence of 0.08 M 4-nitrobenzaldehyde (panel B) at 313.15 K.

The longer of the recovered decay times is also shown in both cases. Residuals are provided below each panel. Excitation is achieved using a 340 nm Nano LED ([Q] represents the concentration of 4-nitrobenzaldehyde).

4.3. Plots of τ_0/τ vs [Quencher] for DES TBAC:DA 142

for quenchers- nitromethane (panel A), 4-nitroanisole (panel B), 1-chloro-4-nitrobenzene (panel C), 4-nitrobenzaldehyde (panel D), and nitrobenzene (panel E) at different temperatures. Solid lines show fits to the simple Stern-Volmer equation (eqn.3). Recovered parameters K_{SV} (or K_D) from the linear regression analysis at each the temperature along with estimated k_q (eqn.4) are listed in Table 4.5. The error associated with τ_0/τ is $\pm 5\%$.||

4.4. Bimolecular quenching rate constant (k_q) plotted for 144

all five quenchers at different temperatures. Dashed lines are just to guide the eyes.

4.5. Plots of $\ln k_q$ vs $1/T$ for different quenchers within DES 149

TBAC:DA. Solid lines represent the linear fit of the data which are in agreement with the empirical Arrhenius law. The recovered parameters - activation energy (E_a) and

$\ln A$ (where A is the pre-exponential factor) –

for each quencher are presented in the inset.

4.6. Plots of k_q vs T/η (panel A) and $\ln k_q$ vs $\ln \eta$ (panel B) 152

for different quenchers within DES TBAC:DA. Slopes

recovered from the linear regression analysis of

k_q vs T/η and $\ln k_q$ vs $\ln \eta$ for different quenchers are

presented in the insets of panels A and B, respectively

5.1. Fluorescence emission spectra of pyrene (10 μ M) dissolved 164

in TBAC:DA, cyclohexane, methanol, ChCl:urea, at

298.15 K, and in *n*-decanoic acid at 313.15 K

($\lambda_{ex} = 337$ nm, slits: excitation/emission = 2/2 nm).

5.2. Fluorescence emission spectra of pyrene (10 μ M, 166

$\lambda_{ex} = 337$ nm: excitation/emission = 2/2 nm) dissolved in

DES TBAC:DA in the presence of varying concentration

of DMA at different temperatures- 283.15 K (panel A),

298.15 K (panel B), 303.15 K (panel C), and 313.15 K

(panel D).

5.3. Fluorescence emission spectra of pyrene (10 μ M, 167

$\lambda_{ex} = 337$ nm: excitation/emission = 2/2 nm) dissolved in

[C₂C₁Im][(CF₃SO₂)₂N], in the presence of varying

concentration of DMA at 298.15 K.

- 5.4. Fluorescence emission spectra of pyrene (10 μ M, 168
 $\lambda_{ex} = 337$ nm: excitation/emission slits = 2/2 nm)
dissolved in DA in the presence of varying concentration
of DMA at 313.15 K.
- 5.5. Plots of Py I_1/I_3 (panel A) and λ_{max} /nm of Py-DMA 169
complex (panel B) as a function of TBAC concentration,
for pyrene (10 μ M) and DMA (0.04 M)-added pyrene
solutions, respectively in DA at 313.15 K. Solid line represents
result of the linear regression analysis of the data.
- 5.6. Plot of fluorescence maxima for Py-DMA complex 171
 $(E_m)_0$ versus solvent polarity $\left(f - \frac{1}{2}f'\right)$ for different
solvents. Solid line represents the result of the linear regression
analysis of the data.
- 5.7. Fits to single-exponential (panel A) and double-exponential 173
(panel B) decay functions of the excited-state intensity decay
at 373 nm of pyrene (10 μ M) dissolved in DES TBAC:DA
in the presence of [DMA] = 0.04 M at 298.15 K. Residuals are
provided below each panel. Excitation is achieved using a
340 nm Nano LED.

5.8. Fits to double-exponential decay function of the excited-state intensity decay at 550 nm of pyrene (10 μ M) dissolved in DES TBAC:DA in the presence of [DMA] = 0.04 M at 298.15 K. Residuals are provided below each panel. Excitation is achieved using a 340 nm Nano LED.	177
5.9. Fluorescence excitation spectra (excitation/emission = 1/1 nm) of pyrene (10 μ M) dissolved in DES TBAC:DA in the presence of [DMA] = 0.020 M at 298.15 K.	177
5.10. Variation of $I_{Py,0}/I_{Py}$ with the concentration of DMA in DES TBAC:DA at varying temperatures. The solid lines represent fits to the Stern-Volmer equation (eq. 6). Corresponding fitting parameters and the goodness-of-the-fit in terms of R^2 are reported in Table 5.3.	179
5.11. Variation of $I_{[Py-DMA]}/I_{Py}$ with the concentration of DMA in DES TBAC:DA at varying temperature. The solid lines represent fit to the equation 7. Corresponding fitting parameters and the goodness-of-the-fit in terms of R^2 are reported in Table 5.4.	180
5.12. Plot of $\ln k_q$ vs $1/T$ for pyrene dissolved in DES TBAC:DA in the presence of DMA. Solid line represents the result	181

of the linear regression analysis of the data.	
5.13. Plot of k_q vs $1/\eta$ for pyrene dissolved in DES TBAC:DA	183
in the presence of DMA. Solid line represents the result of the linear regression analysis of the data which is in agreement with the Stokes–Einstein relationship.	
6.1. Pictorial representations of micelles and microemulsions.	194
6.2. Plot depicting water miscibility (M) and water loading (w_0) within TX-100/TBAC:DA system for different concentrations of TX-100.	197
6.3. Relative (panels A, C, E and G) and normalized (panels B, D, F and H) fluorescence emission spectra of pyranine (10 μ M, λ_{ex} = 390 nm, slits: excitation/emission = 2/2 nm) dissolved within neat DES TBAC:DA and TX-100 /TBAC:DA systems at different water loadings (w_0), respectively. The fluorescence emission spectrum of pyranine in water is also included in each panel for reference.	200
6.4. UV-vis absorption spectra of Co^{II} within water, neat TBAC:DA, and water saturated TBAC:DA (panel A) and TX-100 (200mM)/TBAC:DA system (panel B) at different water loadings (w_0). Inset in panel B is the magnified portion	202

of the plot for a clear depiction of a peak ~509 nm.	
6.5. Average size distribution of microemulsions formed within various TX-100/TBAC:DA systems at different w_0 obtained from DLS measurements at ambient conditions.	203
6.6. Electrical conductivity (mS.cm^{-1}) as a function of water loading (w_0) in water/ TX-100 (300 mM)/TBAC:DA microemulsion at ambient conditions. Regions A, B, and C are described in the text.	205
6.7. Calibration plot used to estimate curcumin uptake in various solvent systems.	206
6.8. Physical appearance of dissolution of curcumin in (1) water, (2) TX-100, (3) TBAC:DA, (4) 0.5 M TX-100 in water, (5) 0.5 M TX-100 in TBAC:DA, (6) Water saturated (5.8 M) TBAC:DA, (7) water-in-TBAC:DA microemulsion solution (0.2 M TX-100, $w_0 = 56$), (8) water-in-TBAC:DA microemulsion solution (0.3 M TX-100, $w_0 = 60$), and (9) water-in-TBAC:DA microemulsion solution (0.5 M TX-100, $w_0 = 31$). The amount of dissolved curcumin is depicted in Figure 6.9.	207
6.9. Bar chart depicting curcumin solubility (mg/mL) in	209

different solvent systems.

6.10. Relative concentration of curcumin in neat DES 210

TBAC:DA and water-in-TBAC:DA microemulsion (ME) solution with different concentrations of TX-100 before and after sunlight exposure for 4 hours. Inset shows changes in uv-vis absorbance spectra of curcumin after sun exposure.

6.11. Relative concentration of curcumin in neat DES TBAC:DA 211

and water-in-TBAC:DA microemulsion (ME) solution with different concentrations of TX-100 on day 1 (fresh samples) and day 15 from sample preparation. Inset shows changes in uv-vis absorbance spectra of curcumin after keeping it at room temperature for 15 days.

LIST OF TABLES

Table No.	Table Caption	Page No.
3.1	Densities ($\rho^a/\text{g.cm}^{-3}$) of the Investigated System (ChCl:urea ^e + LiCl) [$m(\text{LiCl})$] ^c from $T = (303.15 \text{ to } 358.15)$ K at Pressure (p) ^b = 0.101MPa.	85
3.2.	Result of the Regression Analysis of Density ($\rho/\text{g.cm}^{-3}$) versus Temperature (T/K) Data According to Equation (1): $\rho/(g.cm^{-3}) = \rho_o/(g.cm^{-3}) + a(T/K)$ for Investigated System System (ChCl:urea ^a + LiCl) over the temperature range (303.15 to 358.15) K. Standard Deviations are given as $\pm$ in Parentheses.	86
3.3.	Results of the Regression Analysis of Density ($\rho/\text{g.cm}^{-3}$) versus $m(\text{LiCl})$. Data According to Equation: $\rho/(g.cm^{-3}) = \rho_{DES}/(g.cm^{-3}) + b(g.cm^{-3}) m(\text{LiCl})$ for Investigated System System (ChCl:urea ^a + LiCl) over the temperature range (303.15 to 358.15) K. Standard Deviations are given as $\pm$ in Parentheses.	88
3.4	Dynamic Viscosities ($\eta^a/\text{mPa.s}$) of Investigated System (ChCl:urea ^e + LiCl) [$m(\text{LiCl})$] ^c from $T = (303.15 \text{ to } 358.15)$ K at Pressure (p) ^b = 0.101MPa. (NA: not available,	90

as our instrument could not measure such high viscosities).

3.5 Summary of Parameters Associated with Temperature 91

Dependence of Dynamic Viscosity of System

(ChCl:urea^a + LiCl) according to the Arrhenius Model (eq. 3).

3.6. R² obtained from the linear regression analysis of dynamic 94

viscosity ($\eta/\text{mpa.s}$) versus $m(\text{LiCl})$. data according to the equation:

$\eta/(\text{mPa.s}) = Be^{cm(\text{LiCl})}$ for the investigated system system

(ChCl:urea^a + liCl) [$m(\text{liCl})$ is the moles of liCl/kg of ChCl:urea]

over the temperature range (328.15 to 358.15) K. standard

deviations are given as $\pm$ in parentheses.

3.7. The ratio of band 1-to-band 3 fluorescence emission 95

intensities (I_1/I_3) of pyrene (10 μM ; $\lambda_{\text{ex}} = 337 \text{ nm}$; slits:

excitation/emission = 1/1 nm) and the recovered R² values

from the Py I_1/I_3 vs T plots (Figure 1) for varying concentrations

of (ChCl:urea + LiCl) system.

3.8. Recovered excited-state intensity decay parameters for 100

pyrene (10 μM ; excitation with 340 nm NanoLED;

emission collected at 373 nm) dissolved in the investigated

system (ChCl:urea + LiCl) at varying quencher (CH_3NO_2)

concentration at different temperatures in the range
(298.15 K $\leq$ T $\leq$ 358.15 K). Errors associated with decay
times are $\leq 5\%$.

3.9. Stern-Volmer dynamic quenching constant, 111

K_{SV} or K_D (M^{-1}), obtained from the linear regression
analysis of τ_0/τ vs $[CH_3NO_2]$ data and estimated
bimolecular quenching rate constant k_q ($M^{-1}s^{-1}$)
at different temperatures and LiCl concentrations.

4.1. Slopes obtained from the linear regression analysis 132

of I_1/I_3 vs $1/T$ plot for pyrene (10 μM ; $\lambda_{ex} = 337$ nm;
slits: excitation/emission = 2/2 nm)^a dissolved in
different solvents.

4.2. Recovered excited-state intensity decay parameters for 133

pyrene (10 μM ; excitation with 340 nm Nano LED;
emission collected at 373 nm) dissolved in the DES
TBAC:DA at varying quencher concentration ($[Q]$)
at different temperatures in the range (298.15 K $\leq$ T $\leq$ 358.15 K).
Errors associated with decay times (τ) and pre-exponential
factor (α) is $\pm 5\%$.

4.3. Slopes obtained from the linear regression analysis of 139

τ vs $1/T$ plot for pyrene (10 μm ; excitation with 340 nm Nano LED; emission collected at 373 nm)^a dissolved in different solvents.

- 4.4. Stern-Volmer dynamic quenching constant, K_{SV} or K_D (M^{-1}), 143
obtained from the linear regression analysis of τ_0/τ vs [Quencher] data and estimated bimolecular quenching rate constant, k_q ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$), at different temperatures for different quenchers.
- 4.5. Dynamic viscosity values and parameters obtained 146
from the linear regression analysis of τ_0/τ vs $[\text{CH}_3\text{NO}_2]$ (K_D and k_q) at different temperatures and that from $\ln k_q$ vs $1/T$ (E_a and $\ln A$) plots for pyrene in different solvents.
- 4.6. The recovered parameters from the linear regression analysis 150
of $\ln k_q$ vs $1/T$ plots (Figure 4.5) for different quenchers.
- 4.7. The recovered parameters from the linear regression analysis 151
of k_q vs T/η plots (Figure 4.6.A) for different quenchers.
- 4.8. The recovered parameters from the linear regression 154
analysis of $\ln k_q$ vs $\ln \eta$ plots (Figure 4.6.B) for different quenchers.

5.1. The ratio of band 1-to-band 3 fluorescence emission intensities of pyrene (Py I_1/I_3) obtained in different solvents at 298.15 K. Error associated with Py I_1/I_3 is $\leq \pm 0.02$.	164
5.2. Recovered excited-state intensity decay parameters for pyrene (10 μM ; excitation with 340 nm Nano LED) dissolved in the DES TBAC:DA at varying DMA concentrations at different temperatures in the range (283.15 K $\leq T \leq$ 313.15 K). Errors associated with decay times (τ) and pre-exponential factor (α) are $\leq \pm 5\%$.	173
5.3. Dynamic viscosity values and parameters obtained from the linear regression analysis of $I_{Py,0}/I_{Py}$ vs [DMA] (K_{SV} and k_q) at different temperatures within DES TBAC:DA.	179
5.4. Parameters obtained from the linear regression analysis of $I_{[Py-DMA]}/I_{Py}$ vs [DMA] at different temperatures.	180
6.1. Curcumin uptake at different water loading (w_o) in water-in-TBAC:DA microemulsion solutions with 0.3 M TX-100 under ambient conditions.	210

LIST OF ABBREVIATIONS

Abbreviation	Full form
IL	Ionic liquid
DESs	Deep eutectic solvents
VOCs	Volatile organic compounds
SCFs	Super critical fluids
HBD	Hydrogen bond donor
HBA	Hydrogen bond acceptor
ChCl	Choline chloride
NADES	Natural deep eutectic solvents
EG	Ethylene glycol
EPW	Electrode potential window
TCSPC	Time-correlated single-photon counting
LiCl	Lithium chloride
CoCl ₂	Cobalt chloride
w/DES	water-in-DES
Pyranine	8-hydroxy-1,3,6-pyrene-trisulfonate
LIBs	Lithium-ion batteries
LUMO	Lowest occupied molecular orbital
[C ₂ C ₁ Im][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	1-ethyl-3-methylimidazolium

	bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
TBAC:DA	<i>n</i> -Tetraammonium chloride : <i>n</i> -decanoic acid
[C ₄ C ₁ Im][PF ₆]	1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate
[C ₄ C ₁ Im][BF ₄]	1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
DMSO	Dimethylsulfoxide
DMA	<i>N, N</i> -dimethylaniline
LED	Light emitting diode
IRF	Instrument response function
uv	Ultraviolet
vis	Visible
SDS	Sodium dodecylsulfate
Brij-35	Polyoxyethylene(23)laurylether
TX-100	Triton X-100
CTAB	Cetyltrimethylammonium bromide
Py	Pyrene
DLS	Dynamic light scattering