एसीटोनाइट्राइल माध्यम में हाइड्रॉक्सिल मूलकों का विकिरण अपघटनी जनन

Radiolytic Generation of Hydroxyl Radicals in Acetonitrile Media

मंजूषा बी. शिरढोणकर [1], केतन कुपेरकर[2]

Manjusha B. Shirdhonkar[1], Ketan Kuperkar[2]

[1]Atmanand Saraswati Science College (ASSC),
Kapodara, Varachha Road, Surat-395 006, Gujarat, INDIA.
[2]Department of Chemistry, Sardar Vallabhbhai National Institute of Technology (SVNIT),
Ichchhanath, Piplod, Surat- 395 007, Gujarat, INDIA.
manjusha_shirdhonkar@sassc.in, kck@chem.svnit.ac.in
https://doie.org/10.0729/VP.2024354616

सारांश

पल्स विकिरण अपघटनी प्रविधि के उपयोग से एसीटोनाइट्राइल (ACN) माध्यम में हाइड्रॉक्सिल मूलक (•OH) उत्पन्न होते हैं। इसके गठन की पुष्टि $(CNS)_2^{\bullet-}$ और $Br_2^{\bullet-}$ मूलक आयनों के उत्पादन से होती है। मेथियोनीन मिथाइल एस्टर हाइड्रोक्लोराइड (MME) के साथ •OH मूलकों की दर स्थिरांक को ACN माध्यम में प्रतिस्पर्धी गतिकी द्वारा मापा जाता है। ACN में H_2O_2 युक्त टोलुइन (toluene) के घोल को इलेक्ट्रॉन विकिरण के अधीन किया जाता है और •OH मूलकों की उत्पादन की पुष्टि करने के लिए एचपीएलसी विधि का उपयोग करके p-क्रेसोल के गठन का अनुमान लगाया जाता है। यह अध्ययन कार्बनिक विलेय के साथ हाइड्रॉक्सिल मूलकों की प्रतिक्रियाओं को समझने के लिए महत्वपूर्ण है जिनकी आमतौर पर पानी में घुलनशीलता कम होती है।

Abstract

Hydroxyl radicals (•OH) are generated in acetonitrile (ACN) media by using pulse radiolysis technique. Its formation is confirmed by production of $(CNS)_2^{\bullet-}$ and $Br_2^{\bullet-}$ radical anions. The rate constant of •OH radicals with methionine methyl ester hydrochloride (MME) is measured by competition kinetics in ACN media. The solution of toluene in the ACN containing H_2O_2 is subjected to electron irradiation and the formation of p-cresol is estimated using HPLC method to confirm the production of •OH radicals. This study is important to understand the reactions of hydroxyl radicals with the organic solutes which normally have low solubility in water.

मुख्य शब्द: पल्स विकिरण अपघटनी प्रविधि; •OH मूलक; एसीटोनाइट्राइल; एचपीएलसी

Keywords: Pulse radiolysis technique; •OH radical; Acetonitrile; HPLC

परिचय

हाइड्रॉक्सिल मूलकों (•OH) की प्रतिक्रियाओं का सामान्यत: कार्बनिक माध्यम में अध्ययन नहीं किया जा सकता है। यहां तक कि पानी में कम घुलनशील कार्बनिक विलेय के साथ •OH की प्रतिक्रियाओं की जांच भी मुश्किल है। एसीटोनाइट्राइल (ACN) माध्यम में पल्स विकिरण अपघटनी प्रविधि का अध्ययन पहले किया जा चुका है।[1-3]. आयनिक और गैर-ध्रुवीय यौगिकों की एक विस्तृत श्रृंखला ACN में घुल सकती है और यह एचपीएलसी और एलसी-एमएस में एक उपयोगी मोबाइल चरण है। यह चक्रीय वोल्टामेट्री में एक लोकप्रिय विलायक है। प्रस्तावित-कार्य में हमने ACN माध्यम में •OH मूलकों का उत्पादन करने

का प्रयास किया है ताकि पानी में अघुलनशील अणुओं के साथ •OH मूलकों की प्रतिक्रियाओं का अध्ययन किया जा सके। •OH मूलक हाइड्रोजन पराऑक्साइड के साथ सॉल्वेटेड इलेक्ट्रॉनों (e_s^-), ACN आयन और ACN डायमर आयन मूलक की प्रतिक्रिया से उत्पन्न होते हैं। प्रतिक्रियाएँ इस प्रकार हैं :

$$ACN\text{-}/\backslash\backslash\backslash\backslash\backslash\text{->}ACN^{\bullet+} + e_s^- \quad (1)$$

$$ACN + e_s^- \rightarrow ACN^{\bullet-} \; (k = 3x10^7\ M^{-1}\ s^{-1}) \quad (2)$$

$$ACN + ACN^{\bullet-} \rightarrow (ACN)_2^{\bullet-} \quad (3)$$

$$ACN/(ACN)_2^{\bullet-} / e_s^- + H_2O_2 \rightarrow H_2O_2^{\bullet-} \rightarrow OH^- + {}^{\bullet}OH\ ,\ (k=1.1x10^{10}\ M^{-1}s^{-1}) \quad (4)$$

उपरोक्त प्रतिक्रियाओं के लिए दर स्थिरांक मान संदर्भ [4] में बताए गए हैं। 0.9 M हाइड्रोजन पराऑक्साइड (H_2O_2) और 17 M ACN के साथ, प्रतिक्रियाशीलता $3X10^8$ है और 1M H_2O_2 के साथ इसका मान $1.1X10^{10}$ है। प्रतिक्रियाशीलता अनुपात मान 36.6 है, इसलिए सॉल्वेटेड इलेक्ट्रॉन अधिमानत: H_2O_2 के साथ प्रतिक्रिया करता है।

प्रतिक्रिया में, •OH +ACN → उत्पादन ($k= 2.2 x10^7\ M^{-1}\ S^{-1}$) 400 nm से ऊपर कोई क्षणिक अवशोषण नहीं देखा गया है। ACN के साथ •OH मूलकों की प्रतिक्रिया की निगरानी 480 nm पर इसके प्रकाशीय अवशोषण की निगरानी करके प्रतिस्पर्धी विलेय के रूप में थायोसाइनेट डायमर मूलक आयन $(CNS)_2^{\bullet-}$ का उपयोग करके की जाती है।

$$^{\bullet}OH + CNS \rightarrow CNS^{\bullet} + OH^-\ ,(k= 1.1x10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}) \quad (5)$$

$$CNS^{\bullet} + CNS^- \rightarrow CNS)_2^{\bullet-},\ {}^{\bullet}OH + S \rightarrow S^{\bullet+} + OH^- \quad (\text{where } S = ACN) \quad (6)$$

10 mM CNS^- के साथ •OH की प्रतिक्रियाशीलता $1.1X10^8$ है और इसका मान 17 M ACN के साथ $3.7X10^8$ है, इसलिए 80% •OH ACN के साथ और 20% थायोसाइनेट के साथ प्रतिक्रिया करता है। यह ACN में थायोसाइनेट की कम घुलनशीलता के कारण है। इसी तरह के प्रयोग मेथियोनीन मिथाइल एस्टर हाइड्रोक्लोराइड (MME) और टोलुइन को •OH मूलक स्केवेंजर्स के रूप में उपयोग करके आयोजित किए गए हैं। ACN माध्यम में •OH मूलक उत्पन्न करने और सब्सट्रेट के साथ उनकी प्रतिक्रियाओं का अध्ययन करने की इस विधि का उपयोग पानी में न्यूनतम घुलनशील पदार्थों और कुछ एंटीऑक्सीडेंट अध्ययनों के लिए किया जा सकता है।

प्रायोगिक कार्य

सामग्री:

मेथिओनिन मिथाइल एस्टर हाइड्रोक्लोराइड (MME) और 2,2'-एज़िनोबिस (3-एथिल-बेंजोथियाज़ोलिन-6-सल्फोनिक एसिड) डायमोनियम नमक (ABTS) एल्ड्रिच रसायन, यूएसए से प्राप्त किए गए थे। एचपीएलसी ग्रेड एसीएन, टोलुइन और पी-हाइड्रॉक्सी टोलुइन का उपयोग किया गया। पोटेशियम थायोसाइनेट (KSCN) और अन्य सभी एनालार ग्रेड अभिकर्मकों का उपयोग किया गया था।

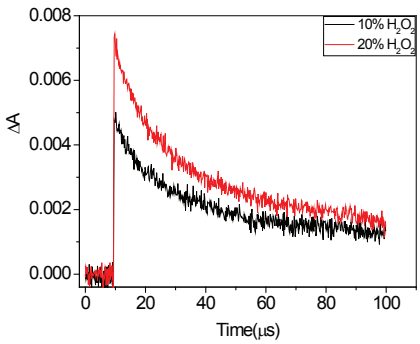
तरीके

H_2O_2 की सांद्रता को घोर्म्ले के अभिकर्मक स्पेक्ट्रोफोटो-मेट्रिकली[5] का उपयोग करके मापा गया था, जिसके लिए शिमदज़ु मॉडल 1601 स्पेक्ट्रोफोटोमीटर का उपयोग करके प्रकाशीय अवशोषण का अध्ययन किया गया था। पुणे विश्वविद्यालय के नेशनल सेंटर फॉर फ्रीमूलकरिसर्च में लिनैक सुविधा का उपयोग करके पल्स विकिरण अपघटनी प्रयोग किए गए। सुविधा में 7 MeV रैखिक त्वरक (AS&E, HSED,USA) शामिल हैं, जो 10, 20, 50, 100, 200, 400 और 3000 ns चौड़ाई के इलेक्ट्रॉन पल्स प्रदान करता है। प्रकाशिक संसूचक प्रणाली लुज़केम (Luzchem) कनाडा द्वारा प्रदान किया गया है। सिस्टम का विवरण अन्यत्र [6-7] में बताया गया है। प्रस्तावित अध्ययन 10-15 Gy प्रति पल्स की खुराक सीमा के साथ 50 ns अवधि के इलेक्ट्रॉन पल्स का उपयोग करके किया गया था। विकिरण खुराक को 480 nm पर क्षणिक प्रजातियों $(CNS)_2^{\bullet-}$ की निगरानी करके थायोसाइनेट डोसिमेट्री का उपयोग करके मापा गया था।[8]

प्रकाशीय अवशोषण को मापने के लिए फोटोडायोड सरणी डिटेक्टर से जुड़े एक जल (WATER) (2998) प्रणाली का उपयोग एचपीएलसी प्रयोगों को करने के लिए किया गया था। 0.5 मिली/मिनट की प्रवाह दर का उपयोग करते हुए इस्तेमाल किया गया। कॉलम सनफायर सी18 (आंतरिक व्यास 5 माइक्रोमीटर, 5.5 मिमी X 250 मिमी) था। ACN का उपयोग मोबाइल चरण के रूप में किया जाता है। उत्सर्जित उत्पादों की निगरानी 254 nm पर की जाती है। 10 Gy की खुराक पर ACN युक्त टोलुइन को विकिरणित करके टोलुइन के साथ •OH मूलकों की प्रतिक्रिया का अध्ययन किया गया और उत्पाद पी-हाइड्रॉक्सी टॉल्विन (पी-क्रेसोल) को मापा गया।

परिणाम और चर्चा

10 mM थायोसाइनेट और 0.9 M या 1.8 M H_2O_2 युक्त ACN घोल को नाइट्रोजन से शुद्ध किया गया और 11 Gy की खुराक पर विकिरणित किया गया। 480 nm पर रिकॉर्ड किए गए $(CNS)_2^{\bullet-}$ मूलकों के अनुरूप क्षय के निशान चित्र 1 में दिखाए गए हैं। H_2O_2 की सांद्रता 0.9 M से 1.8 M तक बढ़ाने के बाद, •OH की बढ़ी हुई उपज के कारण क्षणिक प्रजातियों का अवशोषण बढ़ जाता है।

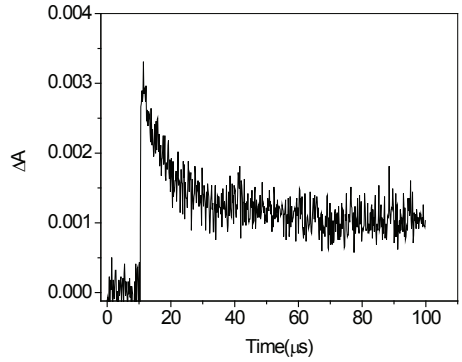


चित्र 1 : 480 nm पर $(CNS)_2^{\bullet-}$ मूलक के क्षय निशान। खुराक/नाड़ी = 11 Gy.

0.9 M H_2O_2 युक्त ACN समाधानों में 10 mM KBr जोड़कर इसी तरह के प्रयोग किए गए। Br^- आयनों (प्रतिक्रिया 7 और 8) के साथ •OH मूलकों की प्रतिक्रिया से उत्पन्न $Br_2^{\bullet-}$ प्रजातियों का क्षय निशान चित्र 2 में दिया गया है।

$$Br^- + {}^{\bullet}OH \rightarrow Br^{\bullet} + OH^- \quad (7)$$

$$^{\bullet}Br + Br^- \rightarrow Br_2^{\bullet-} \quad (8)$$

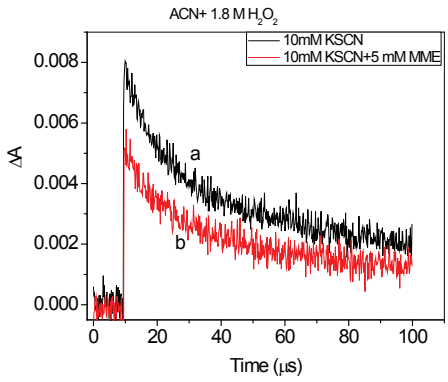


चित्र 2: 360 nm पर $(Br)_2^{\bullet-}$ मूलक का क्षय ट्रेस। खुराक/नाड़ी = 15 Gy

अणुओं के एंटीऑक्सीडेंट का अध्ययन अक्सर जलीय माध्यम में प्रतिस्पर्धी गतिकी का उपयोग करके ABTS के साथ •OH मूलकों की प्रतिक्रिया की निगरानी करके किया जाता है[9]। हालाँकि, ACN में ABTS की कम घुलनशीलता के कारण ये अध्ययन ACN माध्यम में नहीं किए जा सके। ACN माध्यम में यौगिकों के साथ •OH मूलक प्रतिक्रिया का अध्ययन करते समय, सब्सट्रेट के साथ H_2O_2 की सीधे प्रतिक्रिया की संभावना की जांच की जानी चाहिए।

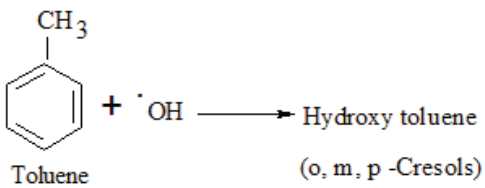
विलेय के साथ •OH मूलकों की दर स्थिरांक का मूल्यांकन करने के लिए, मानक के रूप में थायोसाइनेट का उपयोग करके ACN में MME की दर स्थिरांक को मापने के लिए प्रतिस्पर्धी गतिकी विधि का उपयोग किया गया था। चित्र 3,5 mM MME के साथ और उसके बिना 480 nm पर प्रकाशीय घनत्व मान दिखाता है। प्रतिस्पर्धी गतिकी से MME के साथ •OH मूलकों की दर स्थिरांक का मूल्यांकन 4.4 X 10^9 dm^3 M^{-1} s^{-1} के रूप में किया जाता है। जलीय घोल में दर स्थिरांक[10] का मान 7.3

x 10^9 dm^3 M^{-1} s^{-1} है। दर स्थिर मूल्यों में यह अंतर संभवत: पानी की तुलना में ACN की उच्च चिपचिपाहट के कारण है। इसी प्रकार के प्रयोग अन्य विलेय पदार्थों के लिए भी किये जा सकते हैं।



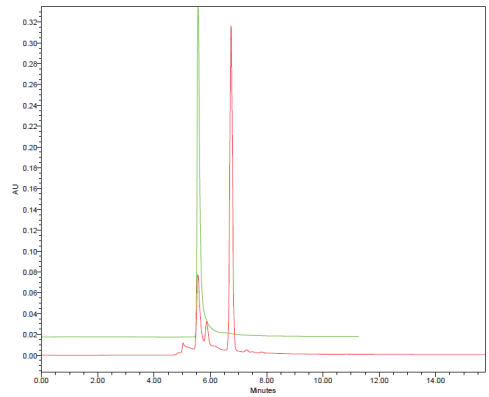
चित्र 3: MME की अनुपस्थिति (a) और उपस्थिति (b) में 480 nm पर $(CNS)_2^{\bullet-}$ के क्षय के निशान। खुराक/नाड़ी = 12Gy.

H_2O_2 का उपयोग करके ACN माध्यम में •OH मूलकों के जनन की पुष्टि करने के लिए, ACN में 1.8 M H_2O_2 युक्त घोल में 10 mm टोलुइन मिलाया जाता है। घोल को नाइट्रोजन से शुद्ध किया गया और 27 Gy तक विकिरणित करने के बाद एचपीएलसी तकनीक का उपयोग करके पी-क्रेसोल (प्रतिक्रिया 9) के उत्पादन की निगरानी की गई। क्रोमैटोग्राम चित्र 4 में दिखाए गए हैं।



(9)

टोलुइन के लिए अवधारण समय 6.8 मिनट है और पी-क्रेसोल के लिए यह 5.6 मिनट है। 5.6 और 5.9 मिनट पर अन्य शिखर ओ- और एम-क्रेसोल के कारण हो सकते हैं।



चित्र 4: पी-क्रेसोल के लिए एचपीएलसी क्रोमैटोग्राम (—), विकिरणित नमूने के लिए (—) ।

निष्कर्ष

इलेक्ट्रॉन विकिरण पर N_2 के साथ शुद्ध किए गए H_2O_2 युक्त ACN माध्यम में $(CNS)_2^{\bullet-}$ और $Br_2^{\bullet-}$ मूलकों का निर्माण •OH मूलकों की उत्पत्ति की पुष्टि करता है। प्रतिस्पर्धी गतिकी का उपयोग करते हुए, ACN में MME के साथ •OH मूलकों की दर स्थिरांक निर्धारित की गई थी। टोलुइन से पी-क्रेसोल का उत्पादन ACN माध्यम में •OH मूलकों के जनन की पुष्टि भी करता है।

आभार

लेखक पल्स विकिरण अपघटनी सुविधा प्रदान करने के लिए प्रोफेसर ए.एस. कुंभार, रसायन विज्ञान विभाग, पुणे विश्वविद्यालय को धन्यवाद देते हैं। लेखक अपना बहुमूल्य मार्गदर्शन प्रदान करने के लिए वैज्ञानिकों - डॉ. अविनाश सप्रे और डॉ. के. इंदिरा प्रियदर्शिनी, आरपीसी डिवीजन, भाभा परमाणु अनुसंधान केंद्र (बीएआरसी), भारत को भी धन्यवाद देते हैं।

धन स्त्रोत

इस कार्य को सार्वजनिक, वाणिज्यिक, या गैर-लाभकारी क्षेत्रों में किसी भी फंडिंग एजेंसी से कोई विशिष्ट अनुदान नहीं मिला है ।

एक ऐसी स्थिति जिसमें सरकारी अधिकारी का निर्णय उसकी व्यक्तिगत रूचि से प्रभावित हो।

लेखक घोषित करते हैं कि हितों या व्यक्तिगत संबंधों का कोई प्रतिस्पर्धी टकराव नहीं है जो इस शोधपत्र में सूचित किए गए कार्य को प्रभावित कर सकता हो ।

शोध पत्र में प्रयुक्त अंग्रेजी शब्दों की समानार्थक हिंदी शब्दावली

Alphabetically sorted terminology in English	वर्णमाला अनुक्रमित हिंदी शब्दावली
Competition Kineties	प्रतिस्पर्धी गतिकी
Organic Solute	कार्बनिक विलेय
Rate Constant	दर स्थिरांक
Radical	मूलक
Radiolytic generation	विकिरण अपघटनी जनन

संदर्भ

1. I. P. Bell, M. A. J. Rodgers and H. D. Burrows, Kinetic and thermodynamic character of reducing species produced on pulse radiolysis of acetonitrile*, J. Chem. Soc., Faraday Trans.1,* **73,** 315-326 (1976).
2. V. Samant, A. K. Singh, T. Mukherjee and D. K. Palit, Spectroscopic properties of anion radicals studied using pulse radiolysis, *Res. Chem. Intermed*., **8**, 767-776 (2006).
3. De La J. R. Feunte, G. Kciuk, E. Sobarzo-sanchez and K. Bobrowski, Transient Phenomena in the Pulse Radiolysis of Oxoisoaporphine Derivatives in Acetonitrile, *J. Phys. Chem. A.,* **112**, 10168-10177 (2008).
4. G.V Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman and A. B. Ross, Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (·OH/·O^- in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref data,* **17**, 513-531 (1988).
5. A.O. Allen, C. J. Hochanadel, J. A. Ghormley and T. W. Davis, Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and γ-radiation, *J. Phys. Chem.,* **56**, 575-586 (1952).
6. P. Yadav, M. S. Kulkarni, M. Shirdhonkar and B. S. M. Rao, Pulse radiolysis: Pune University LINAC facility, *Curr. Sci.,* **92**, 599-605 (2007).
7. G. Pramod, K. P. Prasanthkumar, H. Mohan, V. M. Manoj, P. Manoj, C. H. Suresh and C. T. Aravindkumar, Reaction of Hydroxyl Radicals with Azacytosines: A Pulse Radiolysis and Theoretical Study, *J. Phys. Chem., A.,* 110, 11517-11526 (2006).
8. R. H. Schuler, A. L. Hartzell, B. Behar, Track effects in radiation chemistry. Concentration dependence for the scavenging of hydroxyl by ferrocyanide in nitrous oxide-saturated aqueous solutions, *J. Phys. Chem.,* 85, 192 -199 (1981).
9. J. S. Londhe, T. P. A., Devsagayam, L. Y., Foo and S. S. Ghaskadbi, Antioxidant activity of some polyphenol constituents of the medicinal plant Phyllanthus amarus Linn, *Redox Report,* **13**, 199-207 (2008).
10. M. B. Shirdhonkar, D. K. Maity, H. Mohan and B. S. M. Rao, Oxidation of methionine methyl ester in aqueous solution: A combined pulse radiolysis and quantum chemical study, *Chem. Phys. Lett.,* **417**, 116-123 (2006).