

دانشگاه محقق اردبیلی

دانشکده علوم پایه  
گروه شیمی کاربردی

عنوان

سنتز مشتقات استری سولفون آمیدها تحت تابش امواج مافوق صوت

راهنما استاد

دکتر غلامحسن ایمانزاده

استاد مشاور

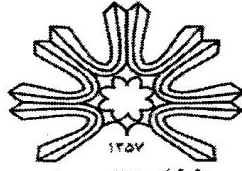
دکتر محمدرضا زمانلو

توسط

فاطمه کاظمی

دانشگاه محقق اردبیلی

بهار ۸۹



دانشگاه محقق اردبیلی

دانشکده علوم

عنوان

سنتز مشتقات استری سولفون آمیدها تحت تابش امواج مافوق صوت

توسط

فاطمه کاظمی

پایان نامه برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی آلی

از

دانشگاه محقق اردبیلی

اردبیل - ایران

ارزیابی و تصویب شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

دانشیار

استادیار

استادیار

استادیار

دکتر غلامحسین ایمانزاده (استاد راهنما و رئیس کمیته)

دکتر محمد رضا زمانلو (استاد مشاور)

دکتر علیرضا بنایی (داور خارجی)

دکتر یعقوب منصوری (داور داخلی)

خرداد - ۱۳۸۹

## تقدیم بہ:

روح پاک پدرم کہ اسوہ یکرنگی بود و صفا  
نیست تا بسید در خشخاش مرہ زندیش را، بہ دل پاکش کہ جاودانہ ترین مونسیم بود.  
آرزویش موفقیت من و اینک می دانم کہ می بیند.  
باشد کہ گوشہ دلم از تبسم ہای گرم نشسته بر لبانش کہ ہمیشہ در جلوی نگاہم است آرام گیرد.

بہ مادر مہربانم کہ قلم لبریز از زمرہ محبت اوست.  
آن کہ وجودش بر ایم ہمہ عشق بود و وجودم برایش ہمہ رنج. آن کہ مویش سپید شد تا رو سپید بانم.  
گرمی دستانش و دل مہربانش را کہ، مستی بخش قلب کو چکم بود می ستایم

## قدردانی

سپاس خدای را که انسان را در احسن تقویم بیافرید. بزرگترین برتری وی را قدرت تفکر، تعقل و بهره او را در تلاش وی قرار داد. و توفیق ادامه تحصیل را بر بنده ناچیز خود عطا فرمود.

با سپاس فراوان از زحمات استاد گران قدرم جناب آقای دکتر غلامحسن ایمازاده که در تحقق پروژه حاضر نهایت مساعدت را مبذول داشتند و در عین راهبانی های عالمانه و مدبرانه خویش کوتاهی های مرا با سعه صدر تحمل نمودند بدین وسیله از راهبانی های بی دریغ ایشان کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از جناب آقای دکتر محمد رضا زانلو به خاطر مشایعت به عنوان استاد مشاور و همچنین از جناب آقای دکتر یعقوب منصور می مدعو داخلی و جناب آقای دکتر علیرضا بنایی مدعو خارجی که زحمات بازخوانی و شرکت در جلسیه دفاعیه را قبل نمودند کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم.

از خانواده های عزیز و مهربانم که در این مدت همواره مشوقم بودند و در سستیها به من امید و دلگرمی می دادند قدردانی و تشکر می کنم.

از تمامی دوستانم در آزمایشگاه تحقیقاتی آبی که در سستیها و شادی ها دکنارم بودند کمال تشکر را دارم.

همچنین بر طبق وظیفه از همه کسانی که به هر نحوی مراد در انجام پایان نامه یاری کردند و یا محیطی را فراهم آوردند تا بهتر بتوانم به این امر پردازم تشکر و قدردانی می کنم.

فاطمه کاظمی

نام خانوادگی دانشجو: کاظمی	نام: فاطمه
عنوان پایان نامه: سنتز مشتقات استری سولفون آمیدها تحت تابش امواج مافوق صوت	
استاد راهنما: دکتر غلامحسین ایمانزاده استاد مشاور: دکتر محمدرضا زمانلو	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: آلی	دانشگاه: محقق اردبیلی
تاریخ فارغ التحصیلی: ۸۹/۰۳/۱۹	تعداد صفحه: ۱۶۳ صفحه
کلید واژه‌ها: فراصوت، افزایش مایکل، سولفونامیدها، واکنش در غیاب حلال	
<p><b>چکیده:</b></p> <p>در سنتز ترکیبات آلی، انجام واکنش‌ها با استفاده از شرایط بدون حلال و واکنش‌گرهای سازگار با محیط زیست از اهمیت بسزایی برخوردار می‌باشد. در سه دهه اخیر فراصوت در سنتز ترکیبات آلی بطور وسیع مورد استفاده قرار گرفته است. از مزایای تکنیک مذکور می‌توان به سادگی روش کار، بهره بالا، شرایط ملایم جهت انجام واکنش و بهبود گزینش پذیری اشاره نمود. به‌طور کلی تولید ساده و ایمن تر محصولات به‌واسطه این روش امکان پذیر می‌شود. سولفونامیدها و مشتقات آن دارای خواص متنوع دارویی و بیولوژیکی از جمله ضد میکروب، ضد تشنج و ... می‌باشند، از این رو در کار حاضر سنتز مشتقات جدیدی از سولفونامیدها، با استفاده از واکنش افزایش مایکل روی فوماریک استرها در غیاب حلال مورد مطالعه قرار گرفته‌است. مشتقات موردنظر با استفاده از یک روش آسان، ملایم و مقرون به‌صرفه از نظر اقتصادی تهیه شده‌اند. این واکنش تحت شرایط گرمایی و فراصوت در حضور پتاسیم کربنات مورد بررسی قرار گرفته‌است. نکته قابل توجه در این تکنیک عدم ایجاد محصولات دو استخلافی در شرایط قید شده می‌باشد، براساس مطالعات انجام گرفته پیش بینی می‌شود، فراورده‌های ایجاد شده در این واکنش دارای خواص بیولوژیکی و دارویی باشند.</p>	

## فهرست مطالب

عنوان ..... صفحه

### فصل اول: مقدمه

- ۱-۱ شیمی سبز ..... ۱
- ۲-۱ فراصوت چیست ..... ۲
- ۱-۲-۱ صوت شیمی ..... ۳
- ۲-۲-۱ حفره‌سازی منشاء اثرات صوت شیمی ..... ۴
- ۳-۲-۱ انواع دستگاه‌های فراصوت در صوت شیمی ..... ۵
- ۱-۳-۲-۱ حمام فراصوت ..... ۶
- ۲-۳-۲-۱ پروب فراصوت ..... ۷
- ۴-۲-۱ مکانیسم تسریع واکنش با استفاده از امواج مافوق صوت ..... ۸
- ۱-۴-۲-۱ اثرات فیزیکی (مکانیکی) فراصوت ..... ۸
- الف) تمیز کردن یا فعال کردن سطح ..... ۸
- ب) پراکنده کردن ذرات جامد در مایع ..... ۸
- ج) امولسیون کردن مایعات مخلوط‌شدنی ..... ۸
- ۲-۴-۲-۱ اثرات شیمیایی فراصوت ..... ۹
- ۵-۲-۱ کاربرد فراصوت در سنتز ترکیبات آلی ..... ۱۰
- ۱-۵-۲-۱ سنتز مشتقات پیرازول ..... ۱۰
- ۲-۵-۲-۱ واکنش آلایلیون ..... ۱۱
- ۳-۵-۲-۱ بهبود واکنش‌های چندجزئی ..... ۱۲
- ۴-۵-۲-۱ واکنش در حضور مایعات یونی تحت امواج مافوق صوت ..... ۱۴
- ۳-۱ واکنش در غیاب حلال ..... ۱۶

۱۷	۱-۳-۱ واکنش‌های آلی در غیاب حلال تحت تابش فراصوت
۱۹	۴-۱ افزایش مایکل
۲۱	۱-۴-۱ کاتالیزورهای واکنش افزایش مایکل
۲۶	۲-۴-۱ واکنش افزایش مایکل تحت امواج مافوق صوت
۲۹	۵-۱ سولفونامیدها
۳۱	۱-۵-۱ سنتز سولفونامیدها
۳۴	۲-۵-۱ واکنش‌های سولفونامیدها

### فصل دوم: بخش تجربی

۳۹	۱-۲ اطلاعات کلی
۴۰	۲-۲ روش کار عمومی برای سنتز فوماریک استرهای متقارن
۴۰	۳-۲ روش کار عمومی برای واکنش افزایش مایکل پاراتولون سولفونامید به فوماریک استرهای متقارن
۴۰	الف) شرایط فراصوت
۴۱	ب) شرایط فراصوت
۴۱	۴-۲ مشخصات طیفی ترکیبات سنتز شده

### فصل سوم: بحث و نتایج

۵۳	۱-۳ هدف
۵۴	۲-۳ تهیه استرهای $\beta,\alpha$ -غیراشباع
۵۸	۳-۳ واکنش پارا-تولون سولفونامید با فوماریک استرهای $\beta,\alpha$ -غیراشباع تحت شرایط گرمایی
۵۹	۱-۳-۳ واکنش پارا-تولون سولفونامید با اتیل فومارات
۵۹	۲-۳-۳ مکانیسم پیشنهاد شده
۶۰	۳-۳-۳ بررسی اثر بازهای مختلف بر واکنش مدل تحت شرایط گرمایی
۶۱	۴-۳-۳ بهینه‌سازی مقدار $K_2CO_3$ مصرفی بر واکنش مدل تحت شرایط گرمایی



۶۲.....	۵-۳-۳ بررسی اثر حلال‌های مختلف بر واکنش مدل تحت شرایط گرمایی
۶۳.....	۶-۳-۳ بررسی اثر دماهای مختلف بر واکنش مدل تحت شرایط گرمایی
۷۲.....	۴-۳ تحلیل طیفی ترکیبات سنتز شده
۷۴.....	۵-۳ واکنش پاراتولوئن سولفونامید با با فوماریک استرهای $\beta,\alpha$ -غیراشباع تحت تابش فراصوت
۸۱.....	۶-۳ نتیجه‌گیری
۸۲.....	۷-۳ پیشنهادات

### فصل چهارم: پیوست‌ها و ضمائم

۸۴.....	شکل (۱-۴) طیف FT-IR (قرص KBr) ترکیب 2b
۸۵.....	شکل (۲-۴) طیف $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 2b
۸۶.....	شکل (۳-۴) طیف $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 2b
۸۷.....	شکل (۴-۴) طیف Ms ترکیب 2b
۸۸.....	شکل (۵-۴) طیف FT-IR (قرص KBr) ترکیب 3b
۸۹.....	شکل (۶-۴) طیف $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 3b
۹۰.....	شکل (۷-۴) طیف $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 3b
۹۱.....	شکل (۸-۴) طیف Ms ترکیب 3b
۹۲.....	شکل (۹-۴) طیف FT-IR (قرص KBr) ترکیب 4b
۹۳.....	شکل (۱۰-۴) طیف $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 4b
۹۴.....	شکل (۱۱-۴) طیف $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 4b
۹۵.....	شکل (۱۲-۴) طیف Ms ترکیب 4b
۹۶.....	شکل (۱۳-۴) طیف FT-IR (قرص KBr) ترکیب 5b
۹۷.....	شکل (۱۴-۴) طیف $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 5b
۹۸.....	شکل (۱۵-۴) طیف $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) ترکیب 5b

٩٩.....	شکل (١٦-٤) طيف Ms تركيب 5b
١٠٠.....	شکل (١٧-٤) طيف FT-IR (قرص KBr) تركيب 6b
١٠١.....	شکل (١٨-٤) طيف $^1\text{H}$ NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 6b
١٠٢.....	شکل (١٩-٤) طيف $^{13}\text{C}$ NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 6b
١٠٣.....	شکل (٢٠-٤) طيف Ms تركيب 6b
١٠٤.....	شکل (٢١-٤) طيف FT-IR (قرص KBr) تركيب 7b
١٠٥.....	شکل (٢٢-٤) طيف $^1\text{H}$ NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 7b
١٠٦.....	شکل (٢٣-٤) طيف $^{13}\text{C}$ NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 7b
١٠٧.....	شکل (٢٤-٤) طيف Ms تركيب 7b
١٠٨.....	شکل (٢٥-٤) طيف FT-IR (قرص KBr) تركيب 8b
١٠٩.....	شکل (٢٦-٤) طيف $^1\text{H}$ NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 8b
١١٠.....	شکل (٢٧-٤) طيف $^{13}\text{C}$ NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 8b
١١١.....	شکل (٢٨-٤) طيف Ms تركيب 8b
١١٢.....	شکل (٢٩-٤) طيف FT-IR (قرص KBr) تركيب 9b
١١٣.....	شکل (٣٠-٤) طيف $^1\text{H}$ NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 9b
١١٤.....	شکل (٣١-٤) طيف $^{13}\text{C}$ NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 9b
١١٥.....	شکل (٣٢-٤) طيف FT-IR (قرص KBr) تركيب 10b
١١٦.....	شکل (٣٣-٤) طيف $^1\text{H}$ NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 10b
١١٧.....	شکل (٣٤-٤) طيف $^{13}\text{C}$ NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 10b
١١٨.....	شکل (٣٥-٤) طيف Ms تركيب 10b
١١٩.....	شکل (٣٦-٤) طيف FT-IR (قرص KBr) تركيب 11b
١٢٠.....	شکل (٣٧-٤) طيف $^1\text{H}$ NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 11b
١٢١.....	شکل (٣٨-٤) طيف $^{13}\text{C}$ NMR (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 11b

١٢٢	.....	شکل (٤-٣٩) طيف Ms تركيب 11b
١٢٣	.....	شکل (٤-٤٠) طيف FT-IR (قرص KBr) تركيب 12b
١٢٤	.....	شکل (٤-٤١) طيف $^1\text{H}$ NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 12b
١٢٥	.....	شکل (٤-٤٢) طيف $^{13}\text{C}$ NMR (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 12b
١٢٦	.....	شکل (٤-٤٣) طيف Ms تركيب 12b
١٢٧	.....	شکل (٤-٤٤) طيف FT-IR (قرص KBr) تركيب 13b
١٢٨	.....	شکل (٤-٤٥) طيف $^1\text{H}$ NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 13b
١٢٩	.....	شکل (٤-٤٦) طيف $^{13}\text{C}$ NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 13b
١٣٠	.....	شکل (٤-٤٧) طيف Ms تركيب 13b
١٣١	.....	شکل (٤-٤٨) طيف FT-IR (قرص KBr) تركيب 14b
١٣٢	.....	شکل (٤-٤٩) طيف $^1\text{H}$ NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 14b
١٣٣	.....	شکل (٤-٥٠) طيف $^{13}\text{C}$ NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 14b
١٣٤	.....	شکل (٤-٥١) طيف Ms تركيب 14b
١٣٥	.....	شکل (٤-٥٢) طيف FT-IR (قرص KBr) تركيب 15b
١٣٦	.....	شکل (٤-٥٣) طيف $^1\text{H}$ NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 15b
١٣٧	.....	شکل (٤-٥٤) طيف $^{13}\text{C}$ NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 15b
١٣٨	.....	شکل (٤-٥٥) طيف Ms تركيب 15b
١٣٩	.....	شکل (٤-٥٦) طيف FT-IR (قرص KBr) تركيب 16b
١٤٠	.....	شکل (٤-٥٧) طيف $^1\text{H}$ NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 16b
١٤١	.....	شکل (٤-٥٨) طيف $^{13}\text{C}$ NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 16b
١٤٢	.....	شکل (٤-٥٩) طيف Ms تركيب 16b
١٤٣	.....	شکل (٤-٦٠) طيف FT-IR (قرص KBr) تركيب 17b
١٤٤	.....	شکل (٤-٦١) طيف $^1\text{H}$ NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 17b

١٤٥	شکل (٤-٤٢) طيف $^{13}\text{C}$ NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 17b
١٤٦	شکل (٤-٤٣) طيف Ms تركيب 17b
١٤٧	شکل (٤-٤٤) طيف FT-IR (قرص KBr) تركيب 1c
١٤٨	شکل (٤-٤٥) طيف $^1\text{H}$ NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 1c
١٤٩	شکل (٤-٤٦) طيف $^{13}\text{C}$ NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) تركيب 1c
١٥٠	منابع

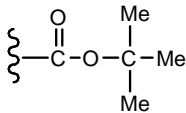

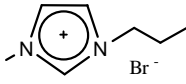
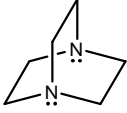
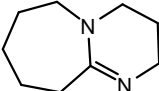
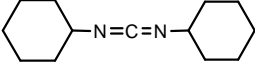
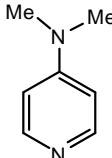
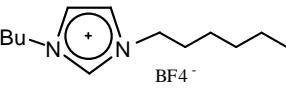
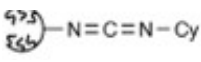
## فهرست جداول

عنوان.....	صفحه
جدول (۱-۳) واکنش فوماریک اسید با الکل‌های مختلف در حضور اسید سولفوریک به منظور تولید استرهای $\beta,\alpha$ -غیر اشباع متقارن.....	۵۵
جدول (۲-۳) بررسی اثر بازهای مختلف بر واکنش پارا-تولوئن سولفونامید با اتیل فومارات تحت شرایط گرمایی.....	۶۰
جدول (۳-۳) بهینه‌سازی مقدار $K_2CO_3$ مصرفی بر واکنش مدل تحت شرایط گرمایی.....	۶۲
جدول (۴-۳) بررسی اثر حلال‌های مختلف بر واکنش مدل تحت شرایط گرمایی.....	۶۳
جدول (۵-۳) بررسی اثر دماهای مختلف بر واکنش مدل تحت شرایط گرمایی.....	۶۴
جدول (۶-۳) واکنش افزایش مایکل پارا-تولوئن سولفونامید با فوماریک استرها در حضور $K_2CO_3$ تحت شرایط گرمایی.....	۶۵
جدول (۷-۳) بررسی شرایط واکنش با استفاده از اتیل فومارات و پارا-تولوئن سولفونامید در حضور و غیاب فراصوت تحت شرایط بدون حلال.....	۷۵
جدول (۸-۳) بررسی اثر حلال‌های مختلف بر واکنش اتیل فومارات و پارا-تولوئن سولفونامید در حضور و غیاب فراصوت.....	۷۶
جدول (۹-۳) افزایش مایکل پارا-تولوئن سولفونامید با فوماریک استرها سولفونامید در حضور و غیاب فراصوت تحت شرایط بدون حلال.....	۷۸

## فهرست اشکال

عنوان .....	صفحه
شکل (۱-۱) محدوده فرکانس امواج صوتی .....	۲
شکل (۲-۱) نمایشی از حرکت صوت (در یک محیط مایع): پرتراکم (فشرده) - کم تراکم (رقیق) .....	۴
شکل (۳-۱) پیشرفت و متلاشی شدن ناگهانی حباب های حفره سازی .....	۵
شکل (۴-۱) حمام فراصوت برای استفاده در صوت شیمی .....	۶
شکل (۵-۱) شمای حمام فراصوت در صوت شیمی .....	۷
شکل (۶-۱) شمای پروب فراصوت در صوت شیمی .....	۸

نشانه‌ها و علائم اختصاری

علامت اختصاری	نام ترکیب	ساختار
Boc (t-Boc)	t-Butoxycarbonylchloride	
[bbIm]Br	1,3-di- <i>n</i> -butylimidazolium bromide	
[bmIm]OH	1-butyl-3-methylimidazolium bromide	
CAN	Ceric ammonium nitrate	$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$
DABCO (TDE)	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane, (triethylenediamine)	
DBU	1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec- 7-ene	
DCC	Dicyclohexylcarbodiimide	
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridine	
[Hbim]BF <sub>4</sub>	1-hexyl-3-butylimidazolium Tetrafluoroborate	
PS-DCC	Polystyrene- Dicyclohexylcarbodiimide	
US	ultrasound irradiation	)))

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱ شیمی سبز<sup>۱</sup>

طیف عظیمی از فراورده های شیمیایی، که در صنایع جهان با ظرفیت چندین تن در سال تولید می شوند، سهم مهمی در بهبود کیفیت زندگی ما دارند. اما همراه با این محصولات، میلیون ها تن ضایعات شامل فراورده های جانبی واکنش ها، کاتالیزورها و حلال های مصرف شده نیز به وجود می آید. با توجه به اهمیت کاهش آلودگی محیط زیست و جلوگیری از تشکیل محصولات فرعی حاصل از فرایندهای شیمیایی، دستیابی به روش های سنتزی سازگار با محیط زیست و با سمیت کمتر مورد توجه محققین می باشد [۲].

در دهه ۱۹۹۰ یک نگرش علمی در ارتباط با مسائل زیست محیطی به تدریج جایگزین روش قدیمی "نظارت بر اجرای اصول حفاظت از محیط زیست" شد. این نگرش نوین شیمی سبز نام گرفت. اصول دوازده گانه شیمی سبز توسط *آناستاز*<sup>۲</sup> و *وارنر*<sup>۳</sup> (۱۹۹۱) مطرح شد، که براساس آن یک سنتز ایده آل باید خصوصیتی نظیر ایمنی، سهولت در انجام، مواد اولیه قابل دسترس، قابل قبول بودن فرایند از نظر معیارهای زیست محیطی، تک مرحله ای<sup>۴</sup> بودن، عدم تشکیل ضایعات، بهره بالا، کارایی اتمی<sup>۵</sup> حداکثر، انجام فرایند در دمای محیط، عدم حضور حلال و یا حضور حلال های قابل بازیابی را داشته باشد [۳].

---

1- Green chemistry  
3- Warner  
5- Atom economy

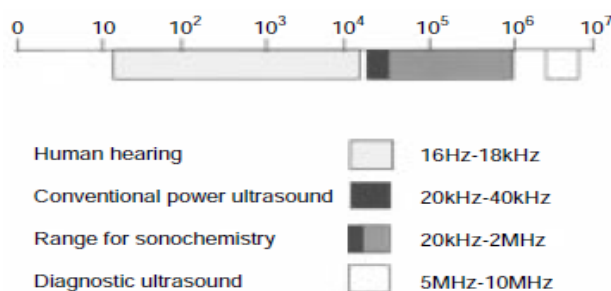
2- Anastas  
4- One-pot



در همین راستا ماهیت متنوع دنیایی سنتز شیمی ما را به یافتن مسیرهای سبز تر ملزم می کند. چندین روش جدید در حیطه شیمی سبز مطرح شده است، از جمله این تکنیک‌ها می‌توان به حرارت دهی کلاسیک تحت شرایط بدون حلال<sup>۱</sup> [۴] استفاده از واکنشگرهای جامد<sup>۲</sup> [۵]، اختلاط مکانیکی مواد شیمیایی<sup>۳</sup> (ساییدن)<sup>۴</sup> [۶] اشاره نمود. در سال‌های اخیر جهت بهبود این روش‌ها از فراصوت<sup>۵</sup> [۷] و تابش ریزموج<sup>۶</sup> [۸] کمک گرفته می‌شود. به طور کلی این تکنیک‌ها نقش بسزایی در افزایش سرعت واکنش‌ها دارند [۹] و [۱۰].

## ۱-۲ فراصوت چیست؟

فراصوت صدایی با فرکانسی بیش از آن که گوش انسان می‌تواند به آن پاسخ دهد تعریف شده است. امواج مافوق صوت دارای طول موج ۰٫۱-۱۰ سانتی‌متر بوده که در طیف الکترو مغناطیس در محدوده ۲۰ کیلو هرتز تا ۱۰ مگا هرتز قرار می‌گیرند (شکل ۱-۱). نخستین بار وتک گالتن<sup>۷</sup> در سال ۱۸۸۳ متوجه امواج فراصوت شد. امروزه استفاده از فراصوت در صنعت برق، صنایع شیمیایی، پزشکی، داروسازی و بسیاری از علوم دیگر روند رو به رشدی دارد [۱۱].



شکل (۱-۱) محدوده فرکانس امواج صوتی

به طور کلی امواج فراصوت براساس کاربردهای آن به دو ناحیه مجزا تقسیم بندی می‌شوند.

1- Solvent free

3- Mecanochemical mixing

5- Ultrasonic

7- Wetg Galton

2- Solid reagent

4-Grinding

6- Microwave

۱. فرکانس متداول امواج فراصوت یا فراصوت پر قدرت<sup>۱</sup>: که امواج با فرکانس پایین و شدت بالا را در بر می‌گیرد (۲۰-۱۰۰ کیلوهرتز). این قسمت از امواج قابلیت شکست و تشکیل پیوندهای شیمیایی را دارند، موارد کاربرد این ناحیه از امواج متنوع می‌باشد. برای مثال از جمله کاربردهای صنعتی می‌توان به ساخت دزدگیرها، پاک‌کردن جواهرات، تعلیق مواد غذایی، جوش پلاستیک‌ها، برش آلیاژها و... اشاره نمود. گستره متداول امواج فراصوت در محدوده تبدیلات شیمیایی ۲۰-۴۰ کیلوهرتز می‌باشد، این نیز به این دلیل بوده که بیشتر دستگاه‌های تجاری موجود، در این دامنه کار می‌کنند و همچنین دست یافتن به پدیده حفره‌زایی در فرکانس‌های بالا مشکل‌تر است.

۲. فراصوت تشخیصی<sup>۲</sup>: امواج با شدت کم یا فرکانس بالا در این ناحیه قرار داشته (۲-۱۰ مگا هرتز) و نسبت به انواع پیوندهای شیمیایی بی‌اثر هستند. این محدوده در علم پزشکی (تصویربرداری از جنین<sup>۳</sup> و...)، ردیابی زیردریایی و فرایند مواد کاربرد گسترده‌ای دارد. در این ناحیه پدیده حفره‌زایی<sup>۴</sup> اتفاق نمی‌افتد [۱۲].

### ۱-۲-۱ صوت شیمی<sup>۵</sup>

مطالعه بر همکنش امواج مافوق صوت و مواد شیمیایی تحت عنوان صوت شیمی مطرح می‌باشد. در سه دهه اخیر محققان زیادی به این شاخه از علم شیمی روی آورده اند به گونه‌ای که کتاب‌ها [۱۳] [۷] و مقالات متعددی [۱۱] [۱۲] [۱۴] در ارتباط با کاربرد شیمیایی فرا صوت نگاشته شده است. بسیاری از تکنیک‌های شیمیایی برای تاثیر گذاری نیاز به شرایط خاصی دارند. به عنوان مثال استفاده از امواج ریز موج حضور گونه های قطبی، در الکترو شیمی وجود محیط رسانا و فتوشیمی یک گروه کروموفور که در اثر تابش نور فعال شود، ضروری است. اما در فراصوت تنها حضور یک مایع که امواج قوی صوتی بتواند از آن عبور کند، کافی می‌باشد. استفاده از فراصوت در شیمی در حقیقت موضوع جدیدی نیست، بلکه اولین بار در اواسط قرن بیستم (۱۹۴۰) مطرح شده‌است، در این سال‌ها مقالاتی در ارتباط با

1- Conventional power Ultrasound  
3- Sonograghi  
5- Sonochemistry

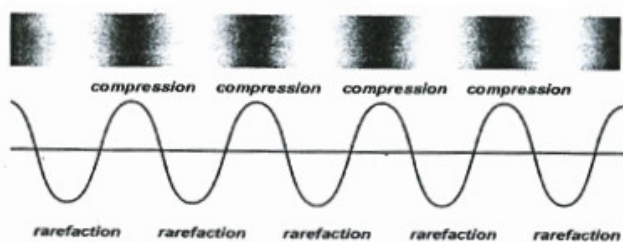
2- Diagnostic ultrasound  
4- Cavitation

واکنش‌های پلیمریزاسیون و فرایندهای شیمیایی با استفاده از این روش انتشار یافته‌است، اما تحول اساسی مربوط به چند دهه اخیر می‌باشد. امروزه فراصوت در سنتز (آلی، آلی-فلزی، معدنی)، علم مواد (مواد جدید کاتالیزوری، روش‌های پیشرفته استخراج، کریستالیزاسیون)، شیوه‌های جدید در تکنولوژی پلیمر (تخریب، به‌عنوان آغازگر، کوپلیمریزاسیون) و الکتروشیمی (تمییزکردن سطح الکتروود، استفاده در آبکاری و ...) کاربرد گسترده‌ای دارد [۷] و [۱۴-۱۱].

### ۱-۲-۲ حفره‌سازی، منشأ اثرات صوت شیمی

به‌طور کلی فراصوت به‌واسطه پدیده حفره‌سازی بر واکنش‌های شیمیایی تاثیر می‌گذارد. ماهیت این پدیده در واقع از شکل‌گیری، رشد و فروپاشی<sup>۱</sup> انفجاری حباب‌های بسیار ریز در داخل مایع ناشی می‌شود [۱۵].

حال فراصوت چگونه حفرات را به وجود می‌آورد؟ مانند هر موج صوتی، فراصوت نیز دارای دو چرخه متناوب می‌باشد که در یکی (چرخه تراکم)<sup>۲</sup> چگالی افزایش و دیگری (چرخه ترقیق)<sup>۳</sup> چگالی کاهش می‌یابد (شکل ۱-۲)



شکل (۱-۲): نمایشی از حرکت صوت (در یک محیط مایع): پرتراکم (فشرده) - کم تراکم (ترقیق)

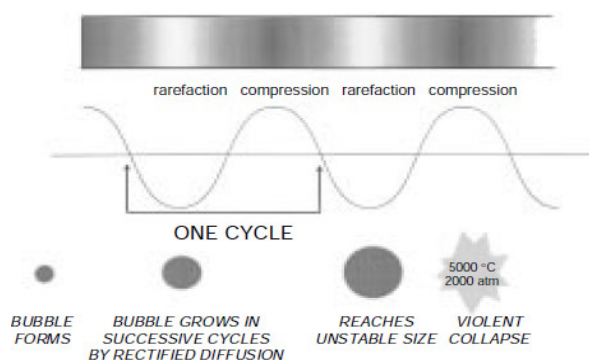
با عبور موج از درون مایع این چرخه‌ها مجدداً در میان لایه‌های مایع ایجاد می‌شوند. حال چنانچه فشار منفی بزرگی که از فشار عادی بطور قابل ملاحظه‌ای کمتر است به مایع اعمال شود (ناحیه کم تراکم موج صوتی)، این فشار منفی توانائی غلبه بر نیروی ضعیف واندروالسی بین مولکول‌ها را دارد،

1-collapse

2- compression

3- rarefaction

به طوری که منجر به شکستن لایه‌های تشکیل دهنده مایع شده، در نهایت فضاهای خالی و یا حباب‌های میکرونی تشکیل می‌گردد. برخی حباب‌ها تا حد ناپایداری گسترش می‌یابند. میدان اکوستیک<sup>۱</sup> ناشی از یک حباب منفرد تحت تأثیر و تداخل حباب‌های دیگر اطراف آن قرار گرفته، ناپایدار می‌شوند. سرنوشت این حباب‌ها، فرو ریختن و فراهم آوردن انرژی لازم برای واکنش‌های فیزیکی و شیمیایی است (شکل ۱-۳) [۱۱] و [۱۲] و [۱۴].



شکل (۱-۳): پیشرفت و متلاشی شدن ناگهانی حباب‌های حفره‌سازی

چندین نظریه در توجیه انرژی آزاد شده از فرآیند حفره‌سازی ارائه شده است که مفهومی‌ترین آنها از لحاظ کیفی، نظریه «نقطه داغ»<sup>۲</sup> است. این نظریه چگونگی فروپاشی حباب‌ها و شکسته شدن پیوندهای شیمیایی را توصیف می‌کند. هر حباب حفره‌سازی به منزله یک میکروراکتور مستقل عمل می‌کند که در محیط‌های آبی، دماهای ناگهانی بالایی به اندازه  $5000-2000^{\circ}\text{C}$  و فشارهای بالغ بر ۱۷۰۰ اتمسفر ایجاد می‌کند [۱۶].

### ۱-۲-۳ انواع دستگاه‌های فراصوت در صوت‌شیمی

انواع متفاوتی از دستگاه‌ها به عنوان منبع تابش فراصوت در صوت‌شیمی مورد استفاده قرار می‌گیرند، از میان همه آنها حمام فراصوت و پروب فراصوت برای یک شیمی دان از بقیه رایج‌تر و کاربردی‌تر می‌باشد [۱۱].

1- Acoustic field

2- Hot spot