

صلاة الاضحية

تعهدنامه‌ی اصالت اثر و رعایت حقوق دانشگاه

تمامی حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایج، ابتکارات، اختراعات و نوآوری‌های ناشی از انجام این پژوهش، متعلق به **دانشگاه محقق اردبیلی** می‌باشد. نقل مطلب از این اثر، با رعایت مقررات مربوطه و با ذکر نام دانشگاه محقق اردبیلی، نام استاد راهنما و دانشجو بلامانع است.

اینجانب سمیه رضائی قطار دانش‌آموخته‌ی مقطع کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش آلی دانشکده‌ی علوم پایه دانشگاه محقق اردبیلی به شماره‌ی دانشجویی ۹۰۲۲۹۳۱۰۳ که در تاریخ ۹۲/۷/۲۷ روز شنبه از پایان‌نامه‌ی تحصیلی خود تحت عنوان سنتز هیدانتوئین، ۲- تیوهیدانتوئین و مشتقات آنها تحت امواج فراصوت در شرایط بدون حلال دفاع نموده‌ام، متعهد می‌شوم که:

- این پایان‌نامه را قبلاً برای دریافت هیچ‌گونه مدرک تحصیلی یا به عنوان هرگونه فعالیت پژوهشی در سایر دانشگاه‌ها و مؤسسات آموزشی و پژوهشی داخل و خارج از کشور ارائه ننموده‌ام.
- مسئولیت صحت و سقم تمامی مندرجات پایان‌نامه‌ی تحصیلی خود را بر عهده می‌گیرم.
- این پایان‌نامه، حاصل پژوهش انجام شده توسط اینجانب می‌باشد.
- در مواردی که از دستاوردهای علمی و پژوهشی دیگران استفاده نموده‌ام، مطابق ضوابط و مقررات مربوطه و با رعایت اصل امانتداری علمی، نام منبع مورد استفاده و سایر مشخصات آن را در متن و فهرست منابع و مأخذ ذکر نموده‌ام.
- چنانچه بعد از فراغت از تحصیل، قصد استفاده یا هرگونه بهره‌برداری اعم از نشر کتاب، ثبت اختراع و ... از این پایان‌نامه را داشته باشم، از حوزه‌ی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه محقق اردبیلی، مجوزهای لازم را اخذ نمایم.
- در صورت ارائه‌ی مقاله‌ی مستخرج از این پایان‌نامه در همایش‌ها، کنفرانس‌ها، سمینارها، گردهمایی‌ها و انواع مجلات، نام دانشگاه محقق اردبیلی را در کنار نام نویسندگان (دانشجو و اساتید راهنما و مشاور) ذکر نمایم.
- چنانچه در هر مقطع زمانی، خلاف موارد فوق ثابت شود، عواقب ناشی از آن (منجمله ابطال مدرک تحصیلی، طرح شکایت توسط دانشگاه و ...) را می‌پذیرم و دانشگاه محقق اردبیلی را مجاز می‌دانم با اینجانب مطابق ضوابط و مقررات مربوطه رفتار نماید.

نام و نام خانوادگی دانشجو: سمیه رضائی قطار

امضا

تاریخ



دانشکده علوم پایه
گروه آموزشی شیمی کاربردی

پایان نامه برای دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد
در رشته شیمی گرایش شیمی آلی

عنوان:

**سنتز هیدانتوئین، ۲- تیوهیدانتوئین و مشتقات آن‌ها تحت امواج فرا صوت در شرایط
بدون حلال**

استاد راهنما:

دکتر غلامحسین ایمانزاده

استاد مشاور:

دکتر یعقوب منصوری

پژوهشگر:

سمیه رضائی قطار

پاییز

۱۳۹۲



دانشکده‌ی علوم
گروه آموزشی شیمی کاربردی

پایان نامه برای دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد
در رشته‌ی شیمی گرایش شیمی آلی

عنوان:

سنتز هیدانتوئین، ۲- تیوهیدانتوئین و مشتقات آن‌ها تحت امواج فرا صوت در شرایط

بدون حلال

پژوهشگر:

سمیه رضائی قطار

ارزیابی و تصویب شده‌ی کمیته‌ی داوران پایان‌نامه با درجه‌ی

امضاء	سمت	مرتب‌ی علمی	نام و نام خانوادگی
	استاد راهنما	دانشیار	دکتر غلامحسین ایما نژاده
	استاد مشاور	دانشیار	دکتر یعقوب منصوری
	داور	دانشیار	دکتر فاروق نصیری

پاییز

۱۳۹۲

تقدیم به

پدر و مادرم

که وجودشان برایم همه مهر بوده،

به برادرانم

آنانکه که مراد مسیر بودن قرار دادند به من آموختند گام هایم را در سرزمین تجلی

آرزوهایم بردارم.

و همسر مهربانم

که آرامش را بدرقه راه زندگیم ساخت.

پاسکزاری:

پس از حمد و سپاس خداوند مهربان که، همواره پیشاپیش من گام برداشت و راه را برایم هموار کرد، پشت سرم بود تا

تکیه‌گاهم باشد و در کنارم بود تا امنیت و آرامش را حس کنم.

از استاد ارجمندی ارجمند جناب آقای غلامحسن ایمانزاده به پاس تمامی محبت‌ها و زحماتشان در طی انجام این

پروژه نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

از جناب آقایان دکتر یعقوب منصور (مشاور) و دکتر فاروق نصیری (داور داخلی) بخاطر بازخوانی و

داوری این پروژه نیز ممنون و سپاسگزارم.

از دوستان عزیزم خانم با، باب اصلانی، اعظم علی آبادی، مونا موسوی و آقایان ناصر رستم زاده، رامین

محمّد زاده، بهراد فاخته و حیات هوشمند که کار کردن در کنارشان را مرکز فراموش نمی‌کنم، سپاسگزارم.

نام خانوادگی دانشجو: رضائی قطار	نام: سمیه
عنوان پایان نامه: سنتز هیدانتوئین، ۲-تیوهیدانتوئین و مشتقات آن‌ها تحت امواج فراصوت در شرایط بدون حلال	
استاد راهنما: دکتر غلامحسن ایمانزاده	استاد مشاور: دکتر یعقوب منصوری
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: آلی دانشگاه: محقق اردبیلی	
دانشکده: علوم	تاریخ دفاع: ۹۲/۷/۲۷
تعداد صفحات: ۱۱۱	
<p>چکیده:</p> <p>با توجه به اهمیت کاهش آلودگی محیط زیست و جلوگیری از تشکیل محصولات فرعی ناشی از فرآیندهای شیمیایی، دستیابی به روش‌های سنتزی سازگار با محیط زیست و با سمیت کمتر مورد توجه محققین می‌باشد. یکی از واکنش‌های مهم و اساسی در شیمی سنتزی واکنش آزا-مایکل است، اغلب فرآورده‌های به دست آمده از این واکنش‌ها دارای خواص بیولوژیکی هستند. بر این اساس تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه انجام شده است. با توجه به اهمیت و نقش بیولوژیکی و فارماکولوژیکی (مانند ضد سرطان، ضد توموری، ضد ویروس، ضد میکروب)، ۵،۵-دی-فنیل‌هیدانتوئین همچنین ۵،۵-دی-فنیل-۲-تیوهیدانتوئین، در این پژوهش یک روش موثر برای سنتز مشتقات جدید این ترکیبات تحت امواج فراصوت بکار برده شده است.</p> <p>واکنش افزایش مایکل این ترکیبات به استرهای β,α-غیراشباع در حضور ۴،۱-دی-آزا-بی-سیکلو[۲،۲،۲]کتان (DABCO) یا پتاسیم کربنات (K_2CO_3) و تترابوتیل‌آمونیم برماید (TBAB) به عنوان محیط یونی بالا تحت امواج فراصوت در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق محصولات استخلافی تک مایکلی را می‌دهد. جالب این‌که در دمای $70^\circ C$ محصولات استخلافی دو مایکلی محصول غالب است. به‌علاوه هنگامی که ۵،۵-دی-فنیل‌هیدانتوئین در این دما به‌عنوان پذیرنده مایکل استفاده شد در دمای اتاق در حضور باز DABCO نتایج بهتری در مقایسه با K_2CO_3 نشان داد. ساختار همه ترکیبات توسط طیف‌های 1H NMR، ^{13}C NMR و FT IR تایید شده است.</p>	
<p>کلید واژه‌ها: ۵،۵-دی-فنیل‌هیدانتوئین، ۵،۵-دی-فنیل-۲-تیوهیدانتوئین، افزایش مایکل، واکنش در شرایط بدون حلال، استرهای β,α-غیر اشباع، فراصوت</p>	

فهرست مطالب

شماره و عنوان مطالب	صفحه
---------------------	------

فصل اول: مقدمه و تئوری

۱-۱- شیمی سبز	۲
۲-۱- فراصوت	۳
۱-۲-۱- صوت شیمی و منشاء اثرات آن	۴
۲-۲-۱- مکانیسم تسریع واکنش با استفاده از امواج مافوق صوت	۶
۱-۲-۲-۱- اثرات فیزیکی (مکانیکی) فراصوت	۶
۲-۲-۲-۱- اثرات شیمیایی فراصوت	۶
۳-۲-۱- واکنش در حضور مایعات یونی تحت امواج مافوق صوت	۸
۳-۱- واکنش در غیاب حلال	۹
۱-۳-۱- واکنش‌های آلی در غیاب حلال تحت تابش فراصوت	۹
۴-۱- افزایش مایکل	۱۰
۱-۴-۱- کاتالیزورهای واکنش مایکل	۱۲
۲-۴-۱- واکنش افزایش مایکل تحت امواج مافوق صوت در غیاب حلال	۱۳
۵-۱- شیمی هیدانتوئین	۱۵
۶-۱- واکنش‌های هیدانتوئین	۱۹
۷-۱- ۱-۳- دی کلرو-۵،۵-دی متیل هیدانتوئین (DCH)	۲۳
۸-۱- ۱-۳- دی برم-۵،۵-دی متیل هیدانتوئین (DBH)	۲۵
۱-۸-۱- کاربرد DBH در واکنش‌های اکسایشی	۲۷
۲-۸-۱- کاربرد DBH در برم دار کردن فنول‌ها	۲۸
۳-۸-۱- کاربرد DBH در نیتروزدار کردن آمین‌ها	۲۹

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲-۱-اطالات کلی ۳۱
- ۱-۲-۲-روش کار عمومی برای سنتز آکرلیک استرها ۳۲
- ۲-۲-۲-روش کار عمومی برای سنتز فوماریک استرهای متقارن ۳۲
- ۱-۳-۲-روش کار عمومی برای افزایش مایکل ۵،۵-دی فنیل-۲-تیوهیدانتوئین به استرهای α, β -غیراشباع ۳۲
- ۲-۳-۲-روش کار عمومی برای افزایش مایکل ۵،۵-دی فنیل هیدانتوئین به استرهای α, β -غیراشباع ۳۳
- ۴-۲-مشخصات طیفی ترکیبات سنتز شده ۳۴

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۱-۳-هدف ۴۲
- ۲-۳-مکانیسم پیشنهاد شده ۵۸
- ۳-۳-نمونه‌ای از تحلیل طیف‌های ترکیبات سنتز شده ۵۸
- ۴-۳-نتیجه گیری ۶۲
- فهرست منابع و مأخذ ۱۰۶

فهرست جدول‌ها

شماره و عنوان جدول	صفحه
جدول ۳-۱: واکنش فوماریک اسید با الکل‌های مختلف در حضور اسید سولفوریک به منظور تولید فوماریک استرهاى متقارن.....	۴۳
جدول ۳-۲: بررسی اثر بازهای مختلف بر واکنش مدل در مجاورت TBAB تحت شرایط گرمایی.....	۴۶
جدول ۳-۳: بررسی اثر بازهای مختلف بر واکنش مدل در غیاب TBAB تحت شرایط گرمایی.....	۴۷
جدول ۳-۴: بررسی اثر حلال‌های مختلف بر واکنش مدل تحت شرایط گرمایی.....	۴۷
جدول ۳-۵: بررسی اثر دماهای مختلف بر واکنش مدل تحت شرایط گرمایی.....	۴۸
جدول ۳-۶: افزایش مایکل DPH و DPH با استرهای α, β -غیراشباع در حضور و غیاب فراصوت تحت شرایط بدون حلال.....	۴۹
جدول ۳-۷: بررسی اثر حلال‌های مختلف بر واکنش DPH و DPTH با بوتیل آکریلات در حضور و غیاب فراصوت.....	۵۶
جدول ۳-۸: بررسی اثر بازهای مختلف بر واکنش DPH و DPTH با بوتیل آکریلات در حضور و غیاب فراصوت.....	۵۷

فهرست شکل‌ها

صفحه

شماره و عنوان شکل

- شکل ۴-۱: طیف FT IR ترکیب (a) در پودر (KBr) ۶۴
- شکل ۴-۲: طیف ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (a) ۶۵
- شکل ۴-۳: طیف ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (a) ۶۶
- شکل ۴-۴: طیف FT IR ترکیب (b) در پودر (KBr) ۶۷
- شکل ۴-۵: طیف ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (b) ۶۸
- شکل ۴-۶: طیف ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (b) ۶۹
- شکل ۴-۷: طیف FT IR ترکیب (c) در پودر (KBr) ۷۰
- شکل ۴-۸: طیف ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (c) ۷۱
- شکل ۴-۹: طیف ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (c) ۷۲
- شکل ۴-۱۰: طیف FT IR ترکیب (d) در پودر (KBr) ۷۳
- شکل ۴-۱۱: طیف ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (d) ۷۴
- شکل ۴-۱۲: طیف ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (d) ۷۵
- شکل ۴-۱۳: طیف FT IR ترکیب (e) در پودر (KBr) ۷۶
- شکل ۴-۱۴: طیف ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (e) ۷۷
- شکل ۴-۱۵: طیف ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (e) ۷۸
- شکل ۴-۱۶: طیف FT IR ترکیب (f) در پودر (KBr) ۷۹
- شکل ۴-۱۷: طیف ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (f) ۸۰
- شکل ۴-۱۸: طیف ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (f) ۸۱
- شکل ۴-۱۹: طیف FT IR ترکیب (g) در پودر (KBr) ۸۲
- شکل ۴-۲۰: طیف ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (g) ۸۳
- شکل ۴-۲۱: طیف ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (g) ۸۴
- شکل ۴-۲۲: طیف FT IR ترکیب (h) در پودر (KBr) ۸۵
- شکل ۴-۲۳: طیف ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (h) ۸۶

- شکل ۴ - ۲۴: طیف ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (h) ۸۷
- شکل ۴ - ۲۵: طیف FT IR ترکیب (i) در پودر (KBr) ۸۸
- شکل ۴ - ۲۶: طیف ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (i) ۸۹
- شکل ۴ - ۲۷: طیف ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (i) ۹۰
- شکل ۴ - ۲۸: طیف FT IR ترکیب (j) در پودر (KBr) ۹۱
- شکل ۴ - ۲۹: طیف ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (j) ۹۲
- شکل ۴ - ۳۰: طیف ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (j) ۹۳
- شکل ۴ - ۳۱: طیف FT IR ترکیب (k) در پودر (KBr) ۹۴
- شکل ۴ - ۳۲: طیف ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (k) ۹۵
- شکل ۴ - ۳۳: طیف ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (k) ۹۶
- شکل ۴ - ۳۴: طیف FT IR ترکیب (l) در پودر (KBr) ۹۷
- شکل ۴ - ۳۵: طیف ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (l) ۹۸
- شکل ۴ - ۳۶: طیف ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (l) ۹۹
- شکل ۴ - ۳۷: طیف FT IR ترکیب (m) در پودر (KBr) ۱۰۰
- شکل ۴ - ۳۸: طیف ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (m) ۱۰۱
- شکل ۴ - ۳۹: طیف ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (m) ۱۰۲
- شکل ۴ - ۴۰: طیف FT IR ترکیب (n) در پودر (KBr) ۱۰۳
- شکل ۴ - ۴۱: طیف ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (n) ۱۰۴
- شکل ۴ - ۴۲: طیف ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) ترکیب (n) ۱۰۵

فهرست علائم اختصاری

مفهوم یا توضیح	علامت اختصاری
Cerium ammonium nitrate	CAN
1,4-Diazabicyclo[2, 2, 2]octan	DABCO
N,N-Dimethylformamide	DMF
Dimethyl sulfoxide	DMSO
5,5-Diphenylhydantoin	DPH
5,5-Diphenyl-2-thiohydantoin	DPTH
Potassium permanganate	KMnO ₄
Methylenedichloride	MDC
N-Bromosuccinimide	NBS
Nuclear Magnetic Resonance	NMR
Phenyl	Ph
p-toluenesulfonic acid	p-TsOH
Alkyl halide	R-X
Tetra-n-butylammonium bromide	TBAB
Triethylamin	TEA
Tetrahydrofuran	THF
Thin Layer Chromatography	TLC
Tetramethylsilane	TMS

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱- شیمی سبز^۱

شیمیدانان آلی هنوز هم بسیاری از واکنش‌ها را در مجاورت حلال انجام می‌دهند با اینکه هیچ دلیل قانع‌کننده‌ای برای انجام این واکنش‌ها در حضور حلال ندارند. معلوم شده است بسیاری از واکنش‌های آلی در شرایط بدون حلال هم صورت می‌گیرند. حتی بسیاری از آنها در این شرایط بهتر از محیط حلال انجام می‌شوند. در طول سال‌های گذشته، تحقیقات وسیعی در زمینه توسعه‌ی فرآیندهای دوستدار محیط زیست^۲ (شیمی سبز) که از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه باشند، صورت گرفته است. نکته مهمی که همواره در شیمی سبز در نظر گرفته می‌شود، به حداقل رساندن میزان حلال مورد استفاده می‌باشد. سمی و فرار بودن بسیاری از حلال‌های آلی به‌ویژه هیدروکربن‌های کلردار^۳ (دی کلرومتان، کلروفرم و غیره) که به‌طور گسترده در سنتزهای آلی مورد استفاده‌اند، محیط زیست را در معرض خطر جدی قرار داده است. با توجه به اهمیت کاهش آلودگی محیط زیست و جلوگیری از تشکیل محصولات فرعی حاصل از فرآیندهای شیمیایی، دستیابی به روش‌های سنتزی سازگار با محیط زیست و با سمیت کمتر مورد توجه محققین می‌باشد (Clark, 2006).

شیمی سبز که پیش‌تر به عنوان شیوه‌ای برای پیش‌گیری از آلودگی در سطح مولکولی شناخته می‌شود، بر دوازده اصل استوار است که طراحی یا باز طراحی مولکول‌ها، مواد و دگرگونی‌های شیمیایی در راستای سالم‌تر کردن آنها برای آدمی و محیط زیست، بر پایه‌ی آنها انجام می‌شود. اصول دوازده‌گانه شیمی سبز توسط آناستاز^۴ و وارنر^۵ (۱۹۹۱) مطرح شد، که بر اساس آن یک سنتز ایده‌آل باید خصوصیات زیر را داشته باشد: سهولت در انجام، مواد اولیه قابل دسترس، قابل قبول بودن فرآیند از نظر معیارهای زیست محیطی، تک مرحله‌ای بودن، عدم تشکیل ضایعات، بهره‌آلودگی، کارایی حداکثر، انجام

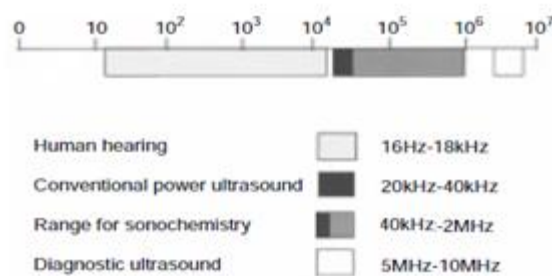
1 - Green chemistry
2 - Eco-friendly processes
3 - Chlorated Hydrocarbons
4 - Anastas
5 - Warner

فرآیند در دمای محیط، عدم حضور حلال و یا حضور حلال‌های قابل بازیابی را داشته باشد (Anastas & Warner, 1998).

در همین راستا ماهیت متنوع دنیایی شیمی سنتزی ما را به یافتن مسیرهای سبزتر ملزم می‌کند. چندین روش جدید در حیطه شیمی سبز مطرح شده است، از جمله این تکنیک‌ها می‌توان به حرارت دهی کلاسیک تحت شرایط بدون حلال^۱ (Tanaka & Toda, 2000) استفاده از واکنشگرهای جامد^۲ (Varma, 2002)، اختلاط مکانیکی مواد شیمیایی^۳ (ساییدن)^۴ (Yinglei et al, 2009) اشاره نمود. در سال‌های اخیر جهت بهبود این روش‌ها از فراصوت^۵ (Luche, 1998; Mason & Lorimer, 2002) و تابش ریزموج^۶ (Loupy, 2004) کمک گرفته می‌شود. به طور کلی این تکنیک‌ها نقش بسزایی در افزایش افزایش سرعت واکنش‌ها دارند (Varma, 2008; Bruckmann et al, 2008).

۱-۲- فراصوت

فراصوت صدایی با بیش از آن‌که گوش انسان می‌تواند به آن پاسخ دهد تعریف شده است. امواج مافوق صوت دارای طول موج ۰٫۱-۱۰ سانتی‌متر بوده که در طیف الکترومغناطیس در محدوده ۲۰ کیلوهرتز تا ۱۰ مگاهرتز قرار می‌گیرند (شکل ۱-۱). نخستین بار وتک گالتن^۷ در سال ۱۸۸۳ متوجه امواج امواج فراصوت شد. امروزه استفاده از فراصوت در صنعت برق، صنایع شیمیایی، پزشکی، داروسازی و بسیاری از علوم دیگر روند رو به رشدی دارد (Mason, 1997).

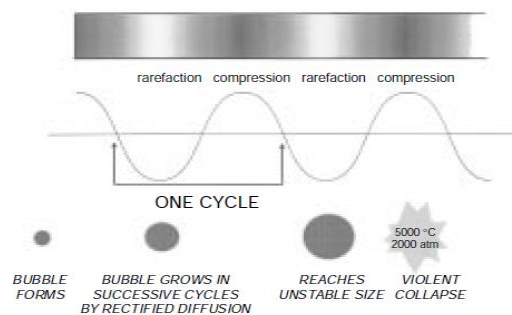


شکل (۱-۱): محدوده فرکانس امواج صوت

-
- 1- Solvent free
 - 2- Solid reagent
 - 3- Mechanochemical mixing
 - 4- Grinding
 - 5- Ultrasonic
 - 6- Microwave
 - 7- Wetg Galton

۱-۲-۱- صوت شیمی^۱ و منشاء اثرات آن

به طور کلی فراصوت به واسطه پدیده حفره‌سازی بر واکنش‌های شیمیایی تاثیر می‌گذارد. ماهیت این پدیده در واقع از شکل‌گیری، رشد و فروپاشی^۲ انفجاری حباب‌های بسیار ریز در داخل مایع ناشی می‌شود (شکل ۱-۲) (Brennen, 1995).



شکل (۱-۲): پیشرفت و متلاشی شدن ناگهانی حباب‌های حفره‌سازی

چندین نظریه در توجیه انرژی آزاد شده از فرآیند حفره‌سازی ارائه شده‌است که مفهومی‌ترین آنها از لحاظ کیفی، نظریه «نقطه داغ»^۳ 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 (Flint & Suslick, 1991). برای استفاده از فراصوت از دو نوع سیستم صوتی استفاده می‌شود:

۱. حمام فراصوت:^۴ این سیستم به مراتب سودمندترین و ارزان‌ترین منبع تابش فراصوت برای آزمایشگاه شیمی می‌باشد که بیشتر مورد توجه شیمیدانان قرار گرفته است. ساختار یک حمام فراصوت خیلی ساده است (شکل ۱-۳). مدل آزمایشگاهی آن از یک مخزن استیلی با مقطع مستطیلی ساخته شده است که چند مبدل^۵ (بسته به اندازه حمام) به قسمت پایینی کف آن چسبیده‌اند. مبدل‌های به کار رفته

1- Sonochemistry
2- Collapse
3- Hot spot
4- Ultrasonic cleaning bath
5- Transducer

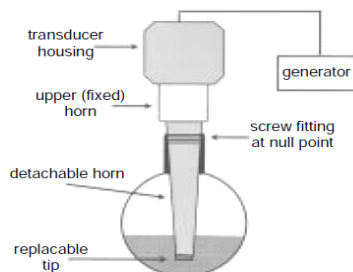
عموماً از نوع پیزوالکتریک^۱ هستند که آنها را با چسب اپوکسی می چسبانند. فرکانس و توان یک حمام فراصوت به نوع و تعداد مبدل های به کار رفته در آن بستگی دارد.



شکل (۳-۱): حمام فراصوت برای استفاده در صوت شیمی

در مورد همه حمام های فراصوت تجاری فرض بر این است که واکنش صوت شیمیایی در ظرف جداگانه ای انجام می شود که در مایع تحت تابش قرار داده می شود. استفاده متداول از حمام فراصوت، غوطه ور کردن ظرف واکنش در حمام می باشد، که در این صورت توزیع نسبتاً مناسبی از انرژی داخل محیط واکنش ایجاد می کند به واسطه این دستگاه انرژی میدان صوتی مستقیماً در ظرف واکنش تولید می شود.

۲. پروب فراصوت: قدرت این منبع قابل کنترل و تا حدود ۱۰۰ برابر حمام، انرژی فراصوت را به درون یک واکنش شیمیایی می فرستد. این سیستم نسبت به حمام گران تر و همچنین استفاده از آن کمتر متداول است. این نیز به این خاطر می باشد که، برخی واکنش های شیمیایی ممکن است نیاز به تجهیزاتی از قبیل افزایش تدریجی واکنش گر، جو بی اثر یا رفلکس داشته باشند. هر واکنشی از این نوع، می بایست در ظرف مخصوص انجام گیرد که این ملزومات در آن لحاظ شده باشد. ساختار کلی پروب در شکل (۴-۱) نشان داده شده است (Mason, 1997; Luche, 1998; Mason & Lorimer, 2002).



شکل (۴-۱): شمای پروب فراصوت در صوت شیمی

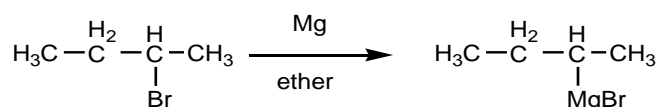
1- Piezoelectric

۱-۲-۲-۲-۱ مکانیسم تسریع واکنش با استفاده از امواج مافوق صوت

امواج فراصوت به واسطه اثرات شیمیایی و فیزیکی (مکانیکی) بر فرایندهای شیمیایی تاثیر می گذارند.

۱-۲-۲-۱-۱ اثرات فیزیکی (مکانیکی) فراصوت

الف) تمیز کردن یا فعال کردن سطح: اصولاً فلزات در واکنشها به عنوان معرف یا واکنشگر استفاده می شوند. در حین انجام واکنش سطح فلز واکنش دهنده کثیف شده و این آلودگی مانع از ادامه واکنش می گردد. یکی از کاربردهای متداول فراصوت فعال کردن سطح این فلزات می باشد به طوری که آلودگی ایجاد شده روی سطح فلز به واسطه فراصوت تمیز می شود، در نتیجه سرعت انجام واکنش افزایش می یابد. برای مثال با استفاده از امواج فراصوت بدون نیاز به فعال کننده شیمیایی لایه اکسید از سطح فلز منیزیم برداشته شده سرعت انجام واکنش گرینارد افزایش می یابد (شمای ۱-۱) (Mason, 1997;) (Luche, 1998).



شمای (۱-۱)

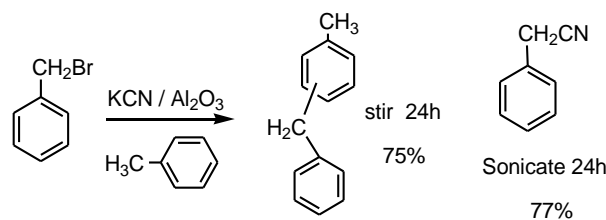
ب) پراکنده کردن ذرات جامد در مایع: (کاهش اندازه ذرات): در واکنشهای جامد پراکنده در مایع، انجام واکنش به مساحت سطح واکنشگر بستگی دارد. ارتعاش فراصوت در نزدیکی یا روی سطح باعث می شود ذرات جامد به سرعت در محیط واکنش پراکنده شده و به ذرات کوچکتر تبدیل شوند.

ج) امولسیون کردن مایعات مخلوط نشدنی: امواج فراصوت یک روش مناسب جهت امولسیون کردن مخلوطهای امتزاج ناپذیر می باشد. با این روش سطح داخلی بین مایعات افزایش می یابد در نتیجه بهبود انتقال جرم را به همراه دارد، به طوری که بدون نیاز به کاتالیزور انتقال فاز، برهمکنش بین دوفاز بیشتر می شود.

۱-۲-۲-۲-۱ اثرات شیمیایی فراصوت

این اثرات تنها زمانی وجود دارند که یک واکنش بنیادی به مرحله حفره‌زایی حساس بوده یا گونه-های پرنرژی آزادشده از فرآیند حفره‌زایی، بر روی روند انجام واکنش تاثیر می‌گذارند. در این موارد تغییر در توزیع محصولات، عوض کردن مکانیسم واکنش یا تغییر در گزینش‌پذیری و جهت‌گزینی فرآیند رخ می‌دهد. به این دسته از واکنش‌ها صوت‌شیمی واقعی^۱ یا واکنش‌های تغییر یافته به واسطه صوت‌شیمی گفته می‌شود (Cravotto & Cintas, 2006).

اولین گزارش در ارتباط با این واکنش‌ها توسط آندو^۲ و همکارانش (۱۹۸۴) ارائه شد. هدف از انجام واکنش تشکیل بنزیل سیانید از واکنش بنزیل برمید و پتاسیم سیانید بر بستر آلومینا در حلال تولوئن بود. در این واکنش استفاده از همزن مغناطیسی موجب می‌شود که فاز جامد به عنوان اسید لوئیس عمل کند و دی‌فنیل متان از طریق مکانیسم فریدل کرافتس تشکیل می‌شود. اما در حضور فراصوت یک تغییر در ماهیت کاتالیزور ایجاد شده به طوری که سیانید از بستر آلومینا جدا می‌گردد و مکانیسم انجام واکنش از فریدل کرافتس به جانشینی نوکلئوفیلی تغییر می‌یابد (شماي ۱-۲) (Cravotto & Cintas, 2006).



شماي (۲-۱)

به طور کلی مزایای استفاده از فراصوت در سنتز ترکیبات آلی عبارتند از:

۱. به کمک این امواج واکنش‌ها در دمای پایین و شرایط ملایم‌تر صورت می‌گیرند، بنابراین صرفه-جویی در مصرف انرژی را به همراه دارد.
۲. بهره و سرعت واکنش افزایش می‌یابد.
۳. گزینش‌پذیری و جهت‌گزینی فرآیند افزایش یافته و از مقدار محصولات جانبی واکنش کاسته می‌شود.

1 - True sonchemistry
2- Ando