

## A Review of New Methods for the Synthesis of Dyes: Microwave and Ultrasound

Mozhgan Hosseinezhad<sup>\*1</sup>, Shohreh Rouhani<sup>1</sup>, Hamid Ghasemi<sup>2</sup>

1- Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box. 16765-654, Tehran, Iran.

2- Department of Science, K.N. Toosi University of Technology, P. O. Box: 15785-4416, Tehran, Iran.

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 19- 05- 2024

Accepted: 13- 07-2024

Available online: 23-12-2024

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOI: 10.30509/JSCW.2024.167321.1191

### Keywords:

Dye

Synthesis

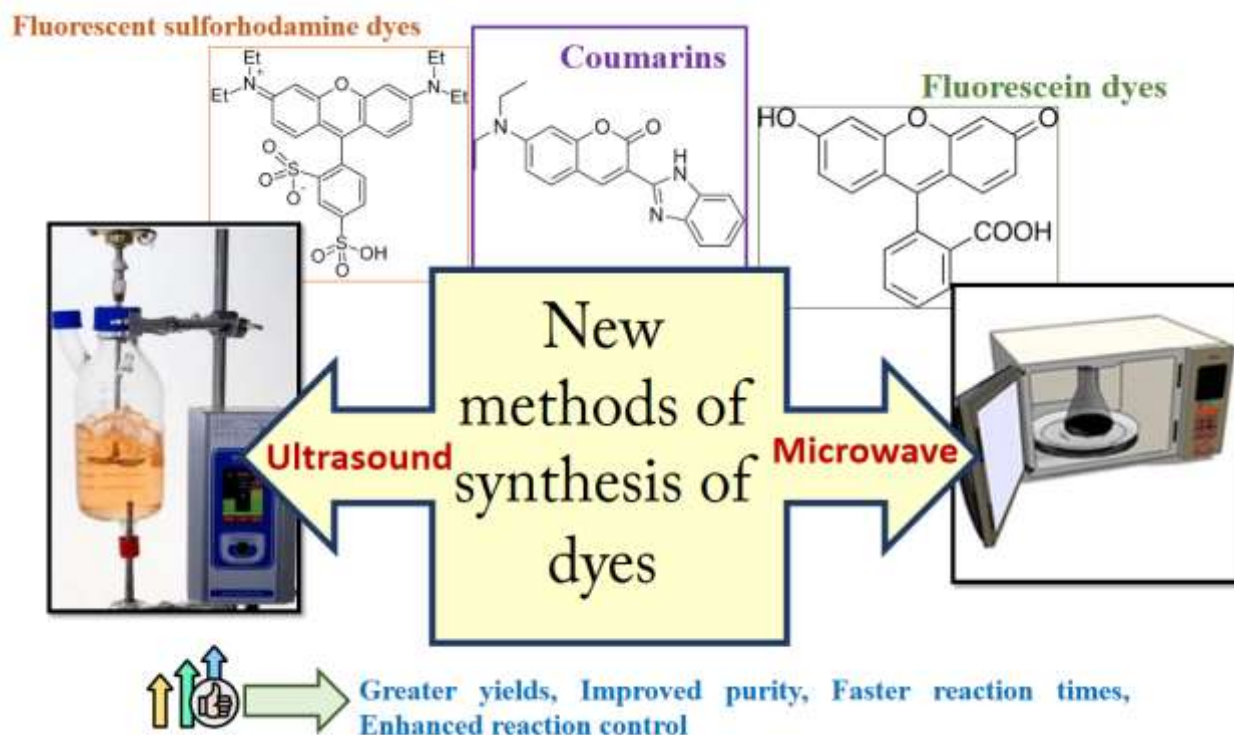
Microwave

Ultrasound

Green chemistry.

### ABSTRACT

Two important challenges in today's world are environmental pollution and energy production. Due to the increase in population, the production of many chemical compounds, including dyes, is increasing. Important groups of organic dyes, whose preparation process was developed by this new technology, are: Fluorescent sulforhodamine dyes for protein labeling, coumarins, fluorescein dyes, red and near-red luminescent compounds. In this article, ultrasound and microwave methods and general principles are introduced, and the latest scientific achievements published on the synthesis of organic dyes using the electrosonde or microwave method are examined. At the end, these two methods are compared with the conventional method of synthesis of organic dyes and its advantages and disadvantages are introduced.



## مروری بر روش‌های نوین سنتز مواد رنگزا: مایکروویو و فراصوت

مژگان حسین‌نژاد<sup>۱\*</sup>، شهره روحانی<sup>۱</sup>، حمید قاسمی<sup>۲</sup>

۱- دانشیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴.

۲- دانشجوی کارشناسی، دانشکده علوم، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۷۸۵-۴۴۱۶.

### چکیده

دو چالش مهم در جهان امروز، آلودگی محیط‌زیست و تولید انرژی است. با توجه به افزایش جمعیت، تولید بسیاری از ترکیبات شیمیایی مصرفی از جمله مواد رنگزا رو به افزایش بوده و تهیه آن‌ها با استفاده از روش‌های نوین فراصوت و مایکروویو به عنوان فرایندهای ساده و دوست‌دار محیط‌زیست مورد توجه قرار گرفته است. گروه‌های مهمی از مواد رنگزای آلی که فرایند تهیه آن‌ها توسط روش‌های فراصوت و یا مایکروویو توسعه یافته، عبارتند از: مواد رنگزای فلورسنت سولفوردامین برای برجسب‌گذاری پروتئین‌ها، کومارین‌ها، مواد رنگزای فلورسین، ترکیبات نورتاب در ناحیه قرمز و نزدیک قرمز، مواد رنگزای بوردی‌پیرومتین و ترکیبات حاوی استخلاف‌های متاکریلول. در این مقاله، ابتدا روش‌های فراصوت و مایکروویو و اصول کلی آنها تشریح شده است و در ادامه آخرین دستاوردهای علمی منتشر شده بر روی سنتز مواد رنگزای آلی با استفاده از روش‌های فراصوت یا مایکروویو مورد مطالعه و بررسی قرار می‌گیرد. در انتها این دو روش با روش مرسوم سنتز مواد رنگزای آلی مقایسه و مزایا و معایب آن بررسی می‌گردد.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۴/۲۳

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۳/۱۰/۰۳

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۲۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOI: 10.30509/JSCW.2024.167321.1191

### واژه‌های کلیدی:

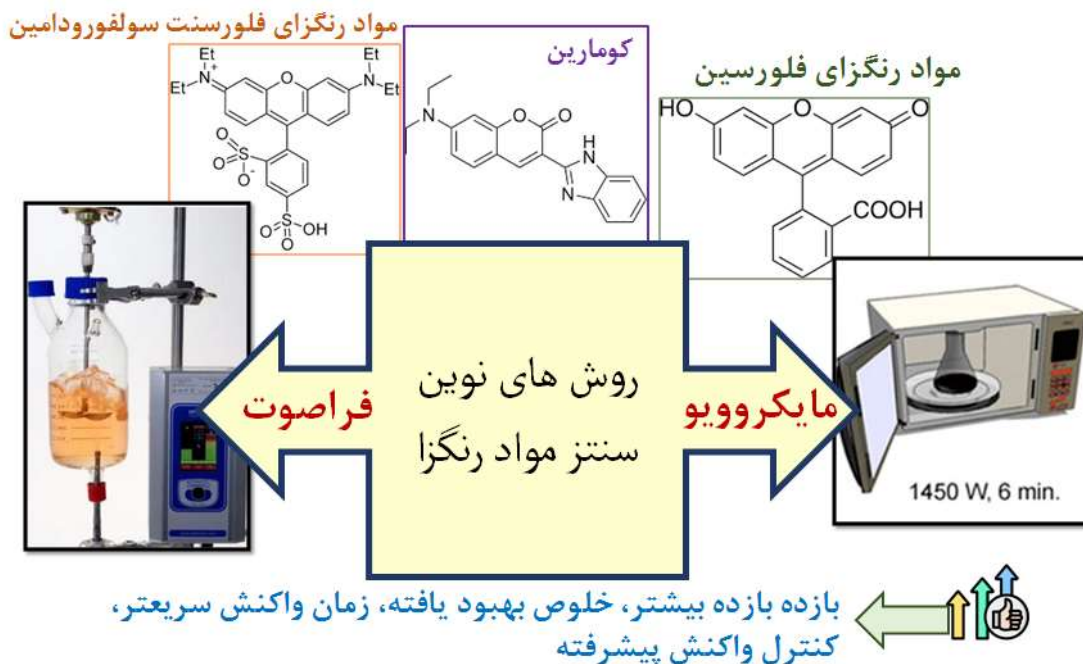
مواد رنگزا

سنتز

مایکروویو

فراصوت

شیمی سبز



## ۱- مقدمه

رنگی کردن و زیباسازی لباس، محل زندگی و وسایل از نیازهای اولیه بشر بوده که پیشینه آن به هزاران سال قبل برمی‌گردد. تا نیمه قرن نوزدهم تقریباً تمام مواد رنگ‌دهنده، از منابع حیوانی، گیاهی و معدنی تهیه می‌شد. محدودیت‌های اقتصادی و تولیدی مواد رنگ‌دهنده طبیعی با رشد جمعیت و صنایع مختلف، به ویژه صنعت نساجی نمود زیادی پیدا کرد. برای اولین بار در سال ۱۸۵۶، اولین ماده رنگزای آلی تو سط واکنش شیمیایی تهیه و عرضه گردید. این ماده رنگزا سبب جذب بسیاری از دانشمندان برای توسعه مواد رنگزای جدید شد که در این راستا کشورهای انگلستان و فرانسه پیش‌رو بودند. به بیان دیگر، مواد رنگزای آلی ترکیباتی شیمیایی بوده که برای رنگی کردن انواع کالاها و محصولات مورد استفاده قرار می‌گیرند. افزایش جمعیت و توسعه فناوری، سبب افزایش رو به رشد کالاهای رنگی و افزایش مصرف مواد رنگزا شده است، بنابراین توجه به تولید ارزان و ساده مواد رنگزای آلی توجه بیشتری را به خود معطوف کرده است. مواد رنگزای آلی از منابع نفتی، گازی و یا محصولات قطران زغال سنگ به دست می‌آیند و دارای قدرت رنگی قابل کنترل و بالا می‌باشند. در اغلب موارد، قابلیت دوباره تولید آن‌ها در فرایند تولید و کاربرد بسیار زیاد است. اغلب منسوجات و بسیاری از کالاها با مواد رنگزای آلی، رنگی شده و به جز تولید مواد خوراکی، بسیاری از صنایع، مشتری مواد رنگزای آلی می‌باشند (۱). مواد اولیه و واسطه برای سنتز مواد رنگزای آلی، اغلب دارای ساختارهای هیدروکربنی حلقوی یا ساختارهای مزدوج بوده که عامل مهمی در ایجاد پیشینه جذب و تولید فام در محدوده مرئی طیف جذبی هستند. به عبارت دیگر، مواد اولیه برای تهیه مواد رنگزای آلی، ترکیبات آروماتیک بر پایه حلقه‌های بنزن، نفتالن، آنتراسن و یا ترکیبات هتروسیکلیک هستند. برای تهیه این ترکیبات و سایر مواد واسطه، واکنش‌های شیمیایی استاندارد مانند نیترودار کردن، احیا، سولفون‌دار کردن، اکسایش، ذوب قلیایی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد (۲). تولید صنعتی مواد رنگزا قبل از جنگ جهانی اول بیشتر در کشورهای آلمان و انگلستان متمرکز شده بود، اما امروزه تولید این ترکیبات در بسیاری از کشورها توسعه و گسترش یافته است. آمار دقیق تولید، فروش و مصرف مواد رنگ‌دهنده مشخص نیست، اما برآوردها نشان می‌دهد که بیش از نیمی از این ترکیبات در صنعت نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرد. فعالیت‌ها و پژوهش‌های تحقیقاتی زیادی برای توسعه مواد رنگزای آلی در جریان است که در اختراعات، مقالات و چکیده‌های علمی گردآوری می‌گردد. بیشترین مدارک علمی ثبت شده در این حوزه مربوط به کشور چین است که به همراه آمریکا بزرگترین تولیدکننده‌های مواد

رنگزای آلی در جهان می‌باشند (۳، ۱). واکنش‌های شیمیایی مختلفی برای تهیه مواد رنگزا مورد استفاده قرار می‌گیرد، اما افزایش بازده، کاهش زمان تولید و حذف حلال‌های شیمیایی در فرایند تولید به دلیل کاهش آلاینده‌گی زیست محیطی بسیار مهم است (۴، ۲). برای این منظور، دو روش جدید مایکروویو و فراصوت برای تهیه مواد رنگزا معرفی شده که دارای مزایا و معایبی می‌باشند (۵) که در ادامه مورد بحث و بررسی می‌گیرد.

## ۲- روش مایکروویو

در طیف الکترومغناطیسی، ناحیه تابش مایکروویو بین تابش مادون قرمز و امواج رادیویی قرار دارد. امواج مایکروویو دارای طول موج ۱ mm - ۱ m هستند که با بسامدهای بین ۰/۳ تا ۳۰۰ گیگاهرتز مطابقت دارد. تجهیزات رادار مخابراتی و مایکروویو بسیاری از بسامدهای باند این منطقه را اشغال می‌کنند. به طور کلی، برای جلوگیری از تداخل، بسامدی که برای گرمایش در دستگاه‌های مایکروویو صنعتی و خانگی در نظر گرفته شده، در حدود ۲/۴۵۰ گیگاهرتز تنظیم شده، اما امکان تخصیص بسامدهای دیگر نیز وجود دارد. مدت‌ها است که امکان استفاده از امواج مایکروویو برای گرم کردن مواد معرفی شده است. در واقع، استفاده از اجاق‌های مایکروویو برای گرم کردن مواد غذایی بیش از ۵۰ سال سابقه دارد. در دهه ۱۹۷۰، ساخت مولد مایکروویو، مگنترون<sup>۱</sup> تسهیل گردید. در نتیجه، قیمت مایکروویوهای داخلی به میزان قابل توجهی کاهش یافت و منجر به تبدیل شدن آنها به یک محصول انبوه گردید. طراحی محافظه یا حفره کوره، که برای ویژگی‌های گرمایش بسیار مهم است، تا پایان دهه ۱۹۸۰ به طور قابل توجهی بهبود نیافت. توسعه و کاهش قیمت این فناوری سبب شد که کاربردهای جدیدی در مصارف صنعتی و خانگی معرفی شود (۶).

سنتز مواد رنگزای آلی با استفاده از شرایط مایکروویو یکی از دستاوردهای کلیدی در حوزه سنتز ترکیبات آلی است. این فناوری برای اولین بار در سال ۱۹۸۶ توسط جدی<sup>۲</sup> و ماجتیش<sup>۳</sup> معرفی شد. سپس مقالات متعددی در این حوزه به دلیل مزایای سنتز به کمک مایکروویو منتشر شد. برخی از این مزایا شامل افزایش بازده محصول، کاهش زمان واکنش، کاهش واکنش‌های جانبی ناخواسته و افزایش محصول خالص می‌شوند. این مزایا سبب توسعه این فناوری در بسیاری از حوزه‌ها از جمله شیمی دارویی و تهیه داروها، سنتز پلیمرها، نانوفناوری، سنتز مواد شیمیایی و فرایندهای زیست‌شیمیایی گردید. بنابراین، سنتز مواد رنگزا از طریق مایکروویو به عنوان یک راهبرد جدید که کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف دارد، مورد توجه قرار

<sup>3</sup>Majetich<sup>1</sup>Magnetron<sup>2</sup>Gedye

سرعت و بازده واکنش به دلیل کاهش ترکیبات واکنش دهنده و افزایش برخورددهای موثر، نسبت به شرایط رفلکس بالاتر است (۱۱). مشتقات کینوکسالیین‌ها کاربردهای مختلفی در تهیه مواد دارویی، کشاورزی و مواد رنگزا دارند. تشکیل پیوندهای کربن-هترواتم در موقعیت‌های ۲ و ۳ گروه کینوکسالیین در اثر واکنش‌های هسته دوستی، می‌تواند منجر به تهیه مواد رنگزا شود. برای انجام این واکنش در شرایط عادی، نیاز به استفاده از کاتالیزورهای فلزی پلاتین یا پالادیوم است که از نظر قیمت، تولید این ترکیبات را محدود می‌کند. استفاده از تابش مایکروویو می‌تواند لزوم استفاده از کاتالیزور فلزی را حذف کرده و واکنش با بازده بالا بدون استفاده از کاتالیزور برای تهیه مواد رنگزا انجام شود (شکل ۱). چنانکه در شکل ۱ مشخص است، ماده رنگزای نهایی تحت واکنش رفلکس در دو مرحله با بازده نهایی در حدود ۵۲ درصد و طی ۹ ساعت و در حضور کاتالیزور تهیه می‌شود اما همان ترکیب در شرایط مایکروویو طی ۱۰ دقیقه، بدون کاتالیزور و بازده در حدود ۶۸ درصد تهیه می‌شود. کاربرد اصلی این ترکیبات در پزشکی است و به عنوان داروهای شناسایی تومورها مورد استفاده قرار می‌گیرند (۱۲).

واکنش شیمیایی برای سنتز مواد رنگزای آلی بر پایه آریل آزو با مواد واسطه ۳-اکسو-۲-آریل‌هیدروآزون پروپانل<sup>۴</sup> و استواستانیلید<sup>۵</sup> در روش تقطیر برگشتی و مایکروویو مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که مواد رنگزای نورتاب با نشر سبز در ناحیه ۵۴۹-۵۱۳ نانومتر در هر دو روش تهیه می‌شود. بازده واکنش در هر دو روش در حدود ۸۰ درصد است، اما زمان واکنش در روش رفلکس ۱۵ ساعت و در تابش مایکروویو در حدود ۱۵ دقیقه است. مواد رنگزای سنتز شده دارای خواص فوتوفیزیکی ارزشمندی بودند (۱۳). یکی از کاربردهای مواد رنگزای سیانین در تهیه حسگرهای تشخیص یون هیپوکلریت است. این یون می‌تواند در آب آشامیدنی پس از مرحله گندزایی وجود داشته باشد و سبب اثرات ناخواسته بر سیستم بدن و به ویژه در تغییر pH بدن داشته باشد. حافظ و همکارانش از روش تابش مایکروویو برای تهیه دو ماده رنگزای آلی بر پایه سیانین بدون استفاده از حلال استفاده نمودند که در حضور یون هیپوکلریت، از طریق سازوکار کاتیونی رادیکالی، تغییر رنگ نارنجی به بنفش را نشان می‌دهند. محدوده تشخیص این حسگر در حدود ۰/۷-۹۱۷/۴۳ ppb بوده و به دلیل امکان چاپ بر روی کاغذ در پایش‌های خانگی و صنعتی قابل استفاده هستند (۱۴). مواد رنگزای آزو دارای اهمیت تجاری بالایی بوده که معرفی فرایندهای دوست‌دار محیط‌زیست برای کاهش مخاطرات زیست‌محیطی سنتز آن‌ها مورد توجه است. تاکوربی<sup>۶</sup> و همکارانش یک مسیر سریع و ساده برای سنتز تک مرحله مواد رنگزای آزو نامتقارن را معرفی کردند.

گرفت. توان تابش مایکروویو واکنش‌های آلی مختلف را تسهیل و بهینه و بسیاری از چالش‌های سنتز سنتی را برطرف می‌کند (۸، ۷). گروه‌های مهمی از مواد رنگزای آلی که فرایند تهیه آن‌ها توسط روش مایکروویو توسعه یافتند شامل مواد رنگزای فلورسنت سولفورودامین برای برجسب‌گذاری پروتئین‌ها، کومارین‌ها، مواد رنگزای فلورسین، ترکیبات نورتاب در ناحیه قرمز و نزدیک قرمز، مواد رنگزای بوردی‌پیرومتین و ترکیبات حاوی استخلاف‌های متاکریلول می‌شوند. همچنین فرایند سنتز مواد رنگزای دی‌بنزو گزانتیت و مواد رنگزای آبی مستقیم با روش مایکروویو بهینه شدند. سنتز بسیاری از مواد رنگزای سیانین مانند رودانین مروسیانین، مواد رنگزای پیریدینیوم همی‌سیانین، مونومتین سیانین، همو و هترویدی‌متین سیانین و مواد رنگزای سیانین زیستی توسط روش مایکروویو مورد مطالعه قرار گرفتند. روش مایکروویو برای سنتز مواد رنگزا در گروه‌های آزوایمیدازول‌ها، پیرازولوکینازولینون و مشتقات پیرولوپیریدازین با خواص فیزیکی، نوری و مقاومت حرارتی بالا به منظور کاربرد در ابزارهای نوری مورد استفاده قرار گرفت. روش تابش مایکروویو برای سنتز مواد رنگزای آلی- معدنی با فلز مرکزی نیکل و کبالت به منظور استفاده در دستگاه‌های اپتوالکترونیک تهیه و معرفی شد. با توجه به مزایای استفاده از فناوری مایکروویو و پیشرفت‌های جدید گزارش شده در این حوزه، استفاده از این روش برای توسعه مواد شیمیایی جدید و معرفی طبقات نوین می‌تواند، مورد توجه قرار گیرد (۹). یکی از حوزه‌های مهم، سنتز مواد رنگزای آلی است که می‌تواند با کمک روش مایکروویو توسعه قابل توجهی پیدا کند. در ادامه به آخرین گزارش‌های منتشر شده در این خصوص پرداخته می‌شود.

## ۱-۲- تولید مواد رنگزای آلی به روش مایکروویو

پروپولیک<sup>۱</sup> و همکارانش مواد رنگزای جدیدی از بور-بی‌پیرومتان را با استفاده از واکنش نوونگال، از طریق افزایش استخلاف‌های استایرن با دو روش حرارت‌دهی معمولی و تابش مایکروویو تهیه نمودند. نتایج نشان داد که استفاده از روش مایکروویو سبب بهبود بازده (۲۳ درصد) و کاهش چشمگیر زمان واکنش می‌گردد. استفاده از مشتقات استایرن در موقعیت‌های ۳ و ۵ هسته بور-بی‌پیرومتان منجر به جابجایی باتوکرومیک نسبت به آنالوگ‌های متوکسی و متیل می‌شود. مواد رنگزای سنتز شده دارای بازده کوانتومی فلورسانس در محدوده ۰/۴۱-۰/۸۳ هستند و مطالعات ولتامتری چرخه‌ای حضور سه فرایند ردوکس را تایید می‌کند (۱۰). بارگوجار<sup>۲</sup> و همکارانش سنتز بازهای شیف با استفاده از روش مایکروویو را مورد مطالعه قرار دارند. بازهای شیف، گروه‌های انعطاف‌پذیر مناسب برای برهم‌کنش با انواع یون‌های فلزی، جهت تولید مواد رنگزای آلی-فلزی است. در شرایط مایکروویو، میزان

<sup>4</sup> 3-oxo-2-arylhydrazonopropanals

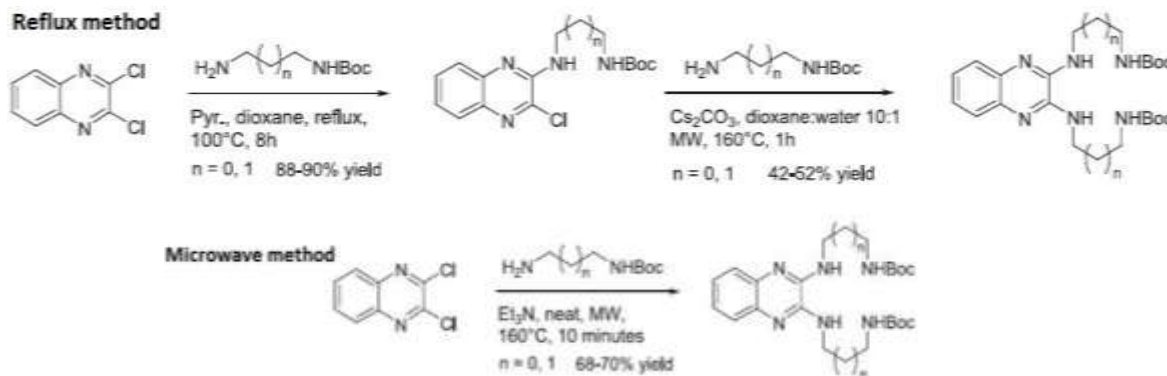
<sup>5</sup> Acetoacetanilide

<sup>6</sup>Thakuri

<sup>1</sup> Porolnik

<sup>2</sup> Bargujar

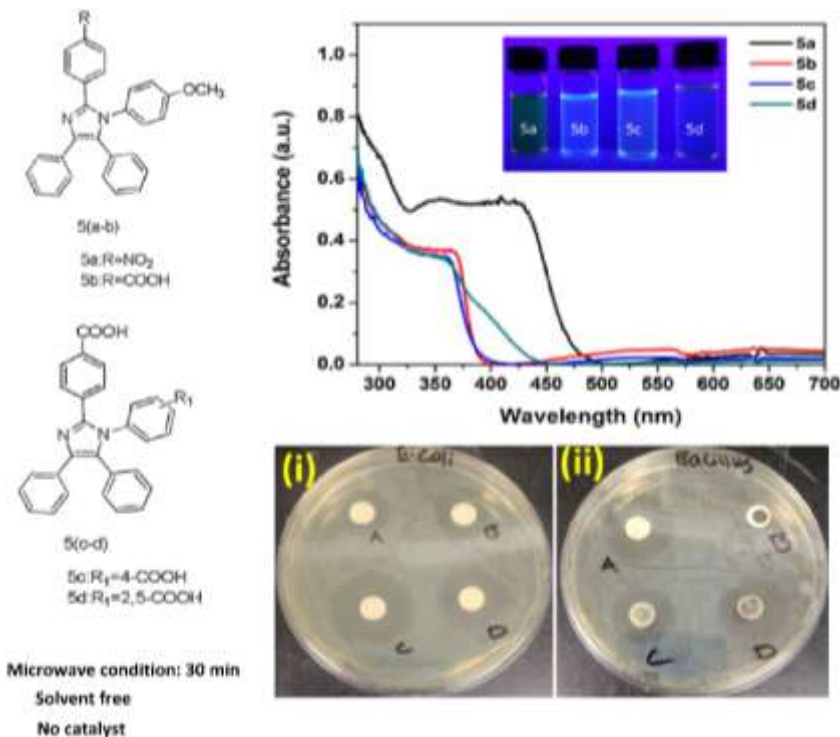
<sup>3</sup> quinoxaline



شکل ۱: فرایند تهیه ماده رنگزا بر پایه کینوکسالین با دو روش رفلکس و مایکروویو (۱۲).  
**Figure 1:** The process of preparing dyes based on quinoxaline with two methods, reflux and microwave (12).

تهیه شدند. در این مواد رنگزا هسته ایمیدازول به عنوان پل مزدوج انتخاب گردید و با قرار دادن گروه متوکسی<sup>۱</sup> در یک سمت و گروه نیترو در سمت دیگر، چیدمان گروه الکترون دهنده-ساختار مزدوج - گروه الکترون گیرنده طراحی و تهیه گردید (شکل ۲) (۱۶). مواد رنگزای سنتز شده دارای نشر آبی بوده و خواص ضد میکروبی و اپتوالکترونیک امیدوارکننده‌ای دارند (۱۶).

در این واکنش از تابش مایکروویو و بدون کاتالیزور برای واکنش بین آمین آروماتیک و نیتروآرن‌ها استفاده شد. مواد رنگزای تهیه شده در این روش با بازده ۹۷ درصد در چند دقیقه تهیه شد. این روش برای تهیه ماده رنگزای حلال زرد<sup>۱۷</sup> به صورت تجاری، قابل استفاده است (۱۵). باتولا و همکارانش یک سری مواد رنگزای نورتاب جدید برپایه ایمیدازول با استفاده از شرایط مایکروویو سنتز نمودند. در این شرایط مواد رنگزا طی ۳۰ دقیقه و با بازده بالا و بدون استفاده از کاتالیزور



شکل ۲: ساختار شیمیایی، طیف جذبی و فعالیت ضد میکروبی مواد رنگزای سنتز شده بر پایه ایمیدازول (۱۶).  
**Figure 2:** Chemical structure, absorption spectrum and antimicrobial activity of synthesized dyes based on imidazole (16).

<sup>2</sup>Imidazole

<sup>1</sup>Solvent Yellow 7

شدند. مواد رنگزای سنتز شده برای چاپ پلی‌استر و پلی‌آمید با فرایند چاپ سیلک قابل استفاده هستند. نمونه‌های چاپ شده دارای پایداری شستشویی عالی بوده اما ثبات نوری آن‌ها ضعیف است. از طرف دیگر مواد رنگزای سنتز شده در محلول ۴،۱-دیوکسان، دارای نشر در ناحیه آبی پرشدت بوده، بنابراین این مشتقات به عنوان نسل جدیدی از پروب‌های فلورسنت برای کاربردهای ویژه قابل توجه هستند (۲۰). همی‌سیانین‌ها طبقه مهمی از مواد رنگزای آلی است که به عنوان حساس‌کننده در عکاسی، تهیه دیسک‌های لیزری، مواد رنگزای لیزر و تهیه افزارهای اپتیکی کاربرد گسترده‌ای دارند. پنج ماده رنگزای آلی بر پایه همی‌سیانین با قراردادن استخلاف‌های مختلف در موقعیت ۴ از ترکیب ۱-متیل-۴-استایریل پیریدینیوم از طریق واکنش نمک‌های ۲،۱-تری‌متیل بنزیل‌هیدرازول و یا ۴،۱-دی‌متیل پیریدین با انواع آلدهیدهای حلقوی در حضور پیریدین بدون حلال و شرایط میکروویو تهیه گردید. مواد رنگزای سنتز شده طی ۲ دقیقه با بازده ۸۷-۹۲ درصد تهیه شده که به دلیل عدم استفاده از حلال، از نظر زیست‌محیطی مورد توجه هستند. از طرف دیگر ترکیبات سنتز شده دارای نورتابی پرشدتی در ناحیه زرد بوده و برای تهیه مواد رنگزای‌های لیزری بسیار مناسب هستند (۲۱). مواد رنگزای آزو، یک طبقه مهم از مواد رنگزای آلی بوده که دارای کاربردهای گسترده‌ای از رنگرزی، چاپ، تهیه مواد خوراکی، آرایشی-بهداشتی، لیزر، حسگر و غیره بوده و تنوع رنگی بالایی دارند. کاربرد روش میکروویو برای تهیه این طبقه از مواد رنگزا می‌تواند سبب کاهش آلاینده‌گی‌ها و پساب‌های شیمیایی شده و مخاطرات محیط‌زیستی را کاهش دهد. ایلپسری<sup>۵</sup>، سه ماده رنگزای آزو دیسپرس را به روش یک‌گلدانی از حرارت‌دهی آنیلین، نیتريت سدیم، هیدروژن سولفات پتاسیم با ترکیبات متیلن فعال تحت شرایط میکروویو و در غیاب حلال، تهیه کرد. مواد رنگزای مورد نظر طی ۳ دقیقه و با بازده حدود ۸۸-۹۱ درصد تهیه شده است در صورتی که در شرایط عادی این واکنش طی سه ساعت و با بازده حدود ۸۵-۷۵ درصد تهیه می‌گردد (۲۲).

### ۳- روش فراصوت

روش‌های سنتی برای انجام واکنش‌های سنتز آلی با اشکالاتی مانند زمان واکنش طولانی، بازده غیررضایت‌بخش، حلال بیشتر، نیاز به معرف سمی / پرهزینه و دماهای بالا مواجه هستند و از سوی دیگر منجر به تولید محصولات غیراقتصادی می‌شوند. استفاده از سیستم‌های

مواد رنگزای هپتامتین سیانین دسته‌ای از مواد رنگزای مادون قرمز نزدیک (NIR) هستند که توجه جامعه علمی را به خود جلب کرده‌اند. اگرچه کاربردهای مواد رنگزای فلورسانس NIR، به سرعت در حال گسترش هستند، اما پیشرفت تهیه و تولید آن‌ها به دلیل هزینه بالای مواد اولیه و شرایط سخت سنتز، محدود شده است.

وینستید و همکارانش پنج ماده رنگزای آلی NIR برپایه سیانین با استفاده از شرایط میکروویو با بازده ۶۴ تا ۸۳ درصد تهیه نمودند. در این شرایط واکنش با سرعت بالا (۲۰ دقیقه) و با کاهش چشمگیر حلال با بازده مناسب تهیه شد. مواد رنگزای سنتز شده دارای بیشینه نشر در ناحیه ۷۹۰ تا ۸۰۵ نانومتر و بیشینه جذب ۷۷۰ تا ۷۸۵ نانومتر هستند (۱۷). سنتز مواد رنگزای آزو هتروسیکلیک از طریق گرمایش معمولی و حرارت دادن میکروویو توسط خطاب و همکارانش مورد مطالعه قرار گرفت. در این واکنش از مواد واسطه سیانواستیک اسید، ۴-آریل آزو-۲H پیرازول آمین و ۴-آریل آزو-۲-فنیل آمین استفاده شد. زمان و بازده واکنش در حرارت‌دهی معمولی به ترتیب ۲-۳ ساعت و ۶۷-۵۲ درصد بوده، اما تحت شرایط میکروویو واکنش با بازده ۷۹-۶۷ درصد طی یک دقیقه انجام می‌شود. محصول در هر دو روش به شکل بلورهای نارنجی مایل به قهوه‌ای است و برای چاپ بر روی الیاف پلی‌استر استفاده می‌شود. ویژگی‌های نمونه‌های چاپ شده در هر دو روش مشابه بوده که نشان‌دهنده قابلیت استفاده از روش میکروویو برای تهیه مواد رنگزای آزو است (۱۸). چهار ماده رنگزای آلی دیسپرس ۴-هیدروکسی فنیل آزو پیرازولوپیریمیدین از طریق واکنش تک‌گلدانه و شرایط میکروویو از برهم‌کنش بین هیدرازین هیدرات و استیل استون تهیه گردید. نتایج نشان داد که این مواد رنگزا در شرایط حرارت‌دهی معمولی طی ۱۲ ساعت تهیه می‌شوند اما در روش میکروویو، زمان واکنش تا سه دقیقه کاهش می‌یابد، از طرف دیگر بازده نهایی واکنش تا ۵ درصد افزایش یافته است. ترکیبات سنتز شده برای رنگرزی پارچه‌های پلی‌استر با خواص ثباتی بالا مناسب بوده و دارای خواص ضد باکتری در برابر باکتری‌های گرم مثبت، گرم منفی و مخمر است (۱۹). ایجمی<sup>۳</sup> و همکارانش سنتز مواد رنگزای فلورسنت بر پایه ایمینوکومارین را در شرایط میکروویو مورد مطالعه قرار دادند. برای این منظور مشتقات سیانو- $N'$ -متیلن‌استو-هیدرازید و سالیسیل آلدهید در حضور باز پیریدین و از طریق واکنش نوونگال تحت شرایط میکروویو، وارد واکنش شده و مشتقات جدیدی از  $N'$ -متیلن-۲-ایمینو-۲H-کرومن-۳-کربوهیدرازید<sup>۴</sup> با بازده بیش از ۹۰ درصد و در حدود ۴ دقیقه تهیه

<sup>3</sup>Elgemeie

<sup>4</sup> $N'$ -(methylene)-2-imino-2H-chromene-3-carbohydrazide

<sup>5</sup>El-Apasery

<sup>1</sup>Methoxy group

<sup>1</sup> 4-arylaazo-2H-pyrazol-3-ylamines and 4-arylaazo-2-phenyl-2H-pyrazol-3-ylamines

<sup>2</sup>4-hydroxyphenylazopyrazolopyrimidine

به عنوان یک رویکرد جدید برای تولید ترکیبات آلی رایج شده است. اگرچه استفاده از فراصوت در مقیاس آزمایشگاهی مفید است، اما برای تجاری‌شدن آن در سنتز ترکیبات آلی، برخی نگرانی‌های مهندسی مانند عدم وجود رویه‌های افزایش مقیاس، طراحی‌های کارآمد وجود دارد (۲۴، ۲۳). یک جنبه مهندسی برای درک مکانیسم واکنش‌های شیمیایی تحت شرایط فراصوت، استفاده از مدل‌های جنبشی است. در مورد چنین واکنش‌هایی، ثابت‌های سرعت از نظر بزرگی، بسیار بیشتر از روش سنتی است. مقدار کاتالیزور، حلال‌های آلی، دما، فرکانس و توان اتلاف امواج فراصوت متغیرهای وابسته برای مطالعه سینتیک واکنش هستند. برای مطالعه تشدید ثابت سرعت جنبشی، درک کل سازوکار ضروری است، زیرا در این فرایند تغییر دما به صورت متناوب در جریان است. بنابراین، حفظ دما حتی اگر فواصل زمانی بسیار کمتر (میکروثانیه) با شرایط کلی محیط باشد، مهم است. گرمایش موضعی شدید و تغییرات در انرژی‌های فعال‌سازی مسئول ثابت نرخ جنبشی افزایش یافته است (۲۳، ۲۵). در ادامه آخرین گزارش‌های منتشر شده در خصوص سنتز مواد رنگزای آلی با کمک روش فراصوت ارائه می‌شود.

### ۳-۱- تولید مواد رنگزای آلی به روش فراصوت

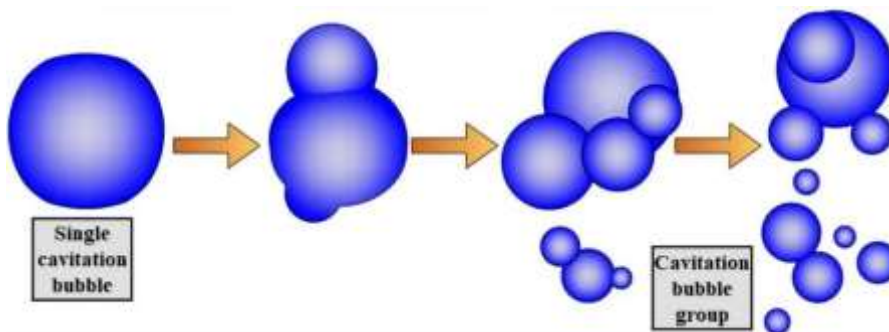
کارانلیک<sup>۳</sup> و همکارانش سنتز مواد رنگزای آلی بر پایه ۴،۴-دی‌فلوئورو-۴-برمو-دی-آز-ا-ا-بنداسن را تحت شرایط فراصوت بررسی نمودند. نتایج نشان داد که تحت شرایط فراصوت، اکسیژن منفرد با بازده بالا تولید شده و موقعیت‌های ۲ و ۶ برای قرار دادن استخلاف دی‌یدید و موقعیت‌های ۳ و ۵ برای گروه‌های دی‌استیریل فعال می‌شوند. بازده سنتز در شرایط فراصوت در حدود ۱۸ درصد افزایش یافته و ترکیبات خالص‌تری به دست می‌آید. ضمناً مقدار  $\phi$  به دست آمده در سنتز سنتی در حدود ۰/۳۴ بوده، اما این مقدار در شرایط فراصوت تا ۰/۷۶ افزایش یافته است (۲۷).

ناهمگن، بسته به تعداد و نوع فازهای موجود، مسائل مربوط به مقاومت انتقال جرم را ایجاد کرده و ممکن است منجر به تجمع ذرات شود که مساحت سطح واکنش را کاهش می‌دهد و در نهایت سرعت واکنش کاهش می‌یابد. برای غلبه بر این مسائل، استفاده از روش فراصوت<sup>۱</sup> (US) یک روش مقرون به صرفه برای تشدید واکنش‌های مختلف مانند واکنش‌های همگن آبی و غیرآبی، واکنش‌های ناهمگن، واکنش‌های انتقال فاز، چارچوب‌های فلزی-آلی، زیستی و غیره است. کاربرد امواج صوتی همراه با اثرات شیمیایی را سونوشیمی می‌نامند. کاربرد امواج فراصوت برای اولین بار در اوایل دهه نود توسط ریچاردز و لومیس بررسی گردید. به دنبال آن، شولتز و فرنزل فرایند تشکیل پراکسید هیدروژن آبی را در فرکانس ۵۴۰ کیلوهرتز مطالعه کردند. علاوه بر این، در سال ۱۹۳۶، شولتز و گوهر مشاهده کردند که نور می‌تواند توسط واکنش سونوشیمیایی با شدت بالا در محدوده طول موج ۱۹۰ تا ۷۵۰ نانومتر (سونولومینسانس) تولید شود (۲۳). فراصوت به عنوان یک ابزار تشدید فرآیند، بین ۲۰ کیلوهرتز و محدوده فرکانسی ۵ مگاهرتز، برای حذف ترکیبات فعال زیستی در مقیاس نانو و تشکیل داروها استفاده شده است. واکنش‌پذیری شیمیایی با فراصوت از طریق تشکیل و فروپاشی حباب‌های کاونیتاسیون<sup>۲</sup> در یک محیط مایع سبب فشرده‌سازی متناوب و ایجاد حفره شده و نرخ انتقال جرم بهبود می‌یابد. اینکه آیا فراصوت را می‌توان برای تسریع واکنش از نظر شیمیایی و همچنین فیزیکی به کار برد، به ترتیب به نقاط داغ محلی و افزایش نرخ انتقال جرم بستگی دارد. علاوه بر بهبود نرخ انتقال جرم، اثربخشی کاتالیزور بهتری نیز به دست می‌آید. به طور معمول، اثرات کاونیتاسیون در محیط آبی شامل دماهای بالا (۵۰۰-۲۰۰۰ کلین) و فشار تا ۱۸۰۰ اتمسفر است. فراصوت برای تسریع واکنش‌های شیمیایی با بهبود بازده، کاهش زمان واکنش و همچنین افزایش گزینش‌پذیری مفید است. با توجه به همه این دلایل، از چند دهه گذشته استفاده از فراصوت

<sup>3</sup> Karanlik

<sup>1</sup> Ultrasound

<sup>2</sup> Cavitation bubbles



شکل ۳: تصویر شماتیک تشکیل و فروپاشی حباب‌های کاونیتاسیون (۲۶).

Figure 3: Schematic image of formation and collapse of cavitation bubbles (26).

این ماده رنگزا برای رنگبری و حذف مواد رنگزا از پساب‌ها است و عملکرد رنگبری این ماده رنگزا در حذف متیلن بلو و کریستال ویولت مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که جذب تعادلی برای این دو ماده رنگزا به ترتیب  $30/4$  و  $18/9$  mg/g بوده و مدل سینتیکی جذب از نوع شبه مرتبه دوم است. همچنین اثر غلظت آلاینده رنگی زمان تماس، مقدار ماده رنگزای آلی- معدنی و pH محلول مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که بیشترین رنگبری در  $pH=9$  به دست می‌آید. (۳۰). هیدروکسیدهای لایه‌ای مضاعف (LDH) یک گروه مهم از ترکیبات شیمیایی بوده که دارای کاربردهای فراوان به عنوان کاتالیست، تبدیل و ذخیره انرژی، دارورسانی، اصلاح محیطی و ترسیب دی‌اکسید کربن هستند. کاستیک<sup>۳</sup> و همکارانش سنتز هیدروکسید لایه‌ای مضاعف بر اساس منگنز، کبالت و آلومینیوم را تحت شرایط فراصوت مورد بررسی قرار دادند. سطح و قطر منافذ هیدروکسید لایه مضاعف تهیه شده به ترتیب  $47/67$  و  $14/65$   $m^2/g^{-1}$  نانومتر بوده که نشان دهنده امکان استفاده از ترکیب سنتز شده به عنوان جاذب در پساب‌های رنگی است. برای این منظور یک ماده رنگزای آنتراکینونی واکنشی بلو<sup>۴</sup> (RB19) انتخاب شد و نتایج نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب  $367/93$   $mgm^{-1}$  در ۲۰ درجه سانتی‌گراد بوده که مشابه آب‌های آلوده واقعی است (۳۱). یک راهبرد بی‌دردسر و بسیار کارآمد برای سنتز مواد رنگزای آزو فنوتیازین‌ها<sup>۵</sup> (PHz)-فروسن استفاده از تابش فراصوت است. این فرایند، سبب می‌شود طیف وسیعی از استخلاف‌ها با بازده بالا و رویکرد سازگار با محیط زیست (بدون ایجاد پساب‌های شیمیایی ناشی از حلال و تصفیه اضافی) در روی بدنه PHz قرار گیرد.

یک ترکیب نورتاب از واکنش بین ۱- (۲-هیدروکسی فنیل)- اتانول و ۳، ۴- دی‌متوکسی بنزآلدئید تحت تابش فراصوت با بازده ۸۸ درصد تهیه شد. نشر فلورسانس ماده رنگزای سنتز شده در حضور چند یون فلزی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ماده رنگزای سنتز شده، یک حسگر فلورسنت "روشن و خاموش" برای تشخیص انتخابی و حساس یون‌های  $Fe^{3+}$  است. فرایند نورتابی در حضور یون آهن با استفاده از روش استرن-ولمر<sup>۱</sup> و لمرا<sup>۲</sup> مورد ارزیابی و مطالعه قرار گرفت (۲۸). در یک پژوهش، سنتز سه ماده رنگزای آلی-معدنی برپایه کینولین با فعالیت ضد میکروبی تحت شرایط فراصوت بررسی گردید. برای این منظور، ابتدا واکنش N-آسیل‌دار کردن در موقعیت ۸ آمینو کینولین انجام شد و سپس کمپلکس‌شدن با فلزات مختلف شامل کادمیم، کبالت، مس، نیکل، پالادیم و روی انجام شد (شکل ۴). تمام فلزات با ظرفیت ۲ وارد واکنش کمپلکس‌سازی شده‌اند. هر دو واکنش تحت شرایط فراصوت انجام شد که بازده و زمان واکنش به شدت تحت تاثیر قرار گرفت. زمان واکنش آسیل‌دار کردن و تهیه کمپلکس به ترتیب ۱۷ و ۱۵۰ برابر سریع‌تر از شرایط عادی است. نتایج نشان داد که کمپلکس تهیه‌شده با نیکل دارای فرم مربعی بوده و بالاترین فعالیت ضد میکروبی، ضد قارچ و ضدباکتری را نسبت به سایر فلزات دارد (۲۹).

کومار و همکارانش یک ماده رنگزای آلی-معدنی زیرکونیم-فومارات با استفاده از روش فراصوت بدون استفاده از حلال سنتز نمودند. دو تعدیل کننده استیک اسید و فرمیک اسید با مقادیر مختلف، برای تعدیل اثر شکل، چگالی اتصال‌دهنده‌ها، حجم منافذ و سطح ویژه مورد مطالعه قرار گرفت. بازده زمان واکنش تهیه ماده رنگزای آلی-معدنی به ترتیب در حدود ۷۳ درصد و ۱۵ دقیقه است. کاربرد اصلی

<sup>4</sup> Reactive blue 19

<sup>5</sup> Phenothiazine

<sup>1</sup> Stern-Volmer

<sup>2</sup> Layered double hydroxides

<sup>3</sup> Kastic



شکل ۴: سنتز ماده رنگزای آلی- معدنی برپایه کینولین در شرایط فراصوت (۲۹).

Figure 4: Synthesis of organic-mineral pigment based on quinoline under ultrasound conditions (29).



حلال‌پوشی منفی را نشان می‌دهد که به دلیل گشتاور دوقطبی بالای این ترکیبات در حالت پایه است (۳۴).

**۴- مقایسه فنی روش میکروویو و فراصوت با روش‌های سنتی**  
در فرایند فراصوت و میکروویو گرمایش دی‌الکتریک ایجاد شده، یک اثر مکانیکی غیرکوانتومی است و منجر به گرمایش حجمی نمونه‌ها می‌شود. بنابراین، باید این سوال‌ها را مطرح کرد که آیا مزایای قابل توجهی در مقایسه با گرمایش حرارتی واکنش دهنده‌های شیمیایی دارد؟ تفاوت‌های قابل توجهی در برهم‌کنش آن‌ها وجود دارد؟ و این ممکن است مزایایی را برای گرمایش دی‌الکتریک ایجاد کند؟. با این حال، این موضوع نیاز به مطالعه بیشتر مشخصات دما و ماهیت تعامل در فرایندهای شیمیایی دارد. استفاده از انرژی میکروویو و فراصوت در یک واکنش شیمیایی می‌تواند منجر به نرخ گرمایش بسیار بالاتری نسبت به موارد حرارت‌دهی معمول شود. معمولاً نرخ گرمایش در این روش‌ها  $2-4\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$  بوده که به راحتی در مخلوط‌های شیمیایی نفوذ می‌کند. دستیابی به چنین نرخ‌های گرمایشی با استفاده از گرمایش معمولی دشوارتر است، اگرچه استفاده از کوره‌های ماسه‌ای گرم‌شده در دمای بیش از  $1000$  درجه سانتی‌گراد می‌تواند منجر به نرخ‌های گرمایش قابل مقایسه شود. انرژی میکروویو یا فراصوت از راه دور به راکتور وارد می‌شود و بنابراین هیچ تماس مستقیمی بین منبع انرژی و نمونه در حال واکنش وجود ندارد.

این طبقه از مواد رنگزا دارای خواص ضدباکتری است و در برابر حداکثر فعالیت ضد باکتری در برابر اس‌انتریک<sup>۱</sup> و باسیلوس سرئوس<sup>۲</sup> گزارش شده است. از طرف دیگر این ترکیبات در برابر *A. A. flavus* و *fumigatus* فعالیت ضدقارچی عالی نشان می‌دهد (۳۲). لاراسرون<sup>۳</sup> و همکارانش چهار ترکیب نورتاب از مشتقات بازهای شیف آمینه‌شده را تحت شرایط فراصوت تهیه نمودند. این ترکیبات با بازده بیش از ۹۵ درصد و در طی مدت زمان ۲۰ دقیقه تهیه شدند. نتایج آزمون پراش پرتو ایکس نشان داد که اتم قلع در این ترکیبات در هندسه دو هرم مثلثی قرار دارد. داربست‌های فیبروئین ابریشم با ترکیبات سنتز شده به روش خشک انجمادی تهیه گردید (شکل ۵).

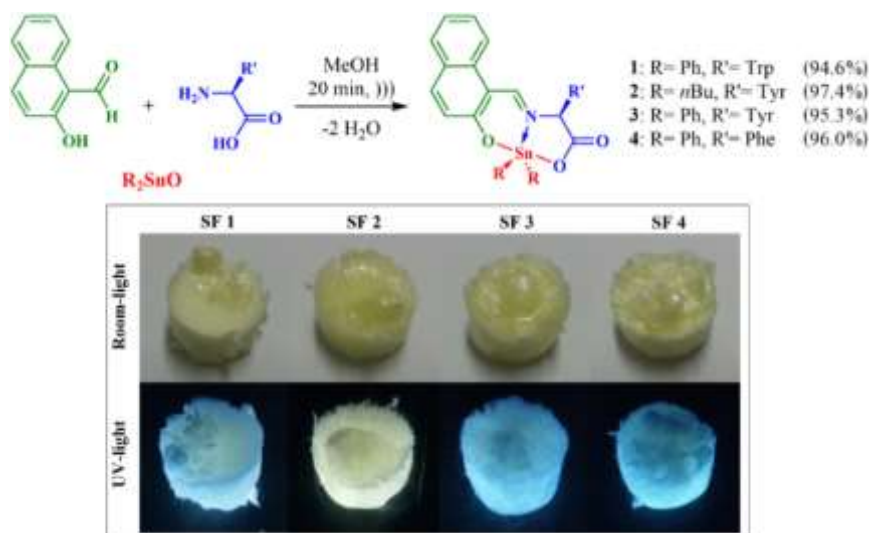
خواص فوتوفیزیکی ترکیبات سنتز شده مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج نشان داد که داربست‌های فیبروئین ابریشم دارای رنگ آمیزی یکنواخت، سمیت سلولی کم و زنده ماندن سلولی خوب بودند که می‌تواند گزینه خوبی در مهندسی بافت باشد (۳۳). سادی<sup>۴</sup> و همکارانش یک سری از مواد رنگزای آلی بر پایه استایریل پیریدینیم را تحت تابش فراصوت تهیه نمودند. نتایج نشان داد که ترکیبات طی مدت ۱۵ دقیقه با ویژگی‌های مشابه روش سنتی (۴ تا ۱۶ ساعت) تهیه شده‌اند. از طرف دیگر بازده این ترکیبات بیش از ۹۰ درصد بوده که بالاتر از ترکیبات سنتز شده به روش سنتی (رفلاکس) است. استفاده از شرایط فراصوت، تولید نوکلئوفیل نمک پیریدینیم را تسریع کرده و به دنبال آن واکنش تراکمی نوونگال با سرعت بالا انجام می‌شود. طیف جذبی و نشری مواد رنگزای سنتز شده در حلال‌های مختلف، اثر

<sup>3</sup> Lara-Ceron

<sup>4</sup> Saady

<sup>1</sup> *S. enteric*

<sup>2</sup> *Bacillus cereus*



شکل ۵: فرایند سنتز و کاربرد چهار ماده رنگزای نورتاب از مشتقات بازهای شیف آمینه شده (۳۳).

Figure 5: Synthesis process and application of four luminescent dyes from amino acid Schiff bases derivatives (33).

می‌شود و در نتیجه ثابت تعادل تغییر می‌کند. یک پژوهش بر روی کاربرد بستر آلومینا و سیلیس در سنتز مواد رنگزای آلی انجام شد که به دلیل بازده بالا، زمان کوتاه واکنش، همچنین حذف حلال و بهبود شرایط دوست‌دار محیط‌زیست بسیار مورد توجه قرار گرفت (۳۶، ۳۵).

هزینه‌های فرایندها یکی از عوامل مهم در ارزیابی پایداری فرایند می‌باشد. در شرایط مشابه هزینه تولید ۱۰۰ گرم ماده رنگزای نورتاب برپایه کومارین در روش سنتی حدود ۹-۷ دلار بوده اما با استفاده از روش‌های نوین فراصوت یا مایکروویو این مقدار تا حدود ۶ دلار کاهش می‌یابد. توجه به این نکته ضروری است که این قیمت تابع عواملی مانند قیمت ماده اولیه، انتقال مواد اولیه، تجهیزات مورد نیاز و هزینه‌های سربار می‌باشد. در روش‌های جدید، هزینه‌های سربار به دلیل افزایش سرعت تولید، کاهش یافته اما در مقابل قیمت تجهیزات نسبت به روش‌های سنتی بالاتر می‌باشد (۳۹-۳۷). در حال حاضر کاربرد این فناوری‌ها بیشتر در اندازه آزمایشگاهی بوده و در موارد محدودی تجاری شده است (۴۰). برای کاربرد این فناوری‌ها در اندازه تجاری و نمونه‌های بزرگ، گردان‌های دمایی بسیار بزرگی ایجاد می‌شود که سبب تولید اغتشاشات الکترونیکی و مکانیکی می‌گردد. بنابراین کنترل الگوی میدانی مشکل و پیچیده است. برای این منظور و حل مشکل تجاری‌سازی این فرایندها لازم است تحقیقات گسترده‌ای انجام شود. بدون شک توسعه و کاربرد شیمی سبز کمک قابل توجهی به توسعه پایدار جامعه خواهد کرد. با توجه به این موارد، پیشرفت‌های بیشتر روش‌های سبز و آسان در آینده پیش‌بینی می‌شود، و امید است که این امر باعث تشویق و ترغیب محققان و دانشمندان به طراحی رویکردهای ساده، مقرون‌به‌صرفه‌تر، نوآورانه‌تر و کارآمدتر شده که تمام اصول شیمی پایدار را در یک رویکرد جامع توصیف می‌کند (۳۶).

## ۵- نتیجه‌گیری

انسان‌ها همواره به زیباسازی محیط زندگی توجه زیادی داشتند و تا قرن نوزدهم، برای تهیه ترکیبات رنگ‌دهنده از طبیعت استفاده می‌کردند. بعد از تولید اتفاقی ماوین به عنوان اولین ماده رنگزای شیمیایی، تولید مصنوعی ترکیبات رنگ‌دهنده سرعت زیادی پیدا کرد. یکی از محدودیت‌های تولید شیمیایی مواد رنگزا زمان‌بر بودن و آلاینده‌گی محیط‌زیست به دلیل استفاده از حلال‌های شیمیایی و تولید پساب‌های سمی است. برای حل این مشکلات، استفاده از دو روش مایکروویو و فراصوت برای تهیه مواد رنگزای آلی معرفی شده است. گروه‌های مهمی از مواد رنگزای آلی که فرایند تهیه آن‌ها توسط این فناوری نوین توسعه یافت، عبارتند از: مواد رنگزای فلورسنت سولفورودامین برای برجسب‌گذاری پروتئین‌ها، کومارین‌ها، مواد رنگزای فلورسین، ترکیبات نورتاب در ناحیه قرمز و نزدیک قرمز، مواد

بنابراین امکان دارد که پروفایل‌های متفاوت دما-زمان برای واکنش‌های شیمیایی ایجاد شده و توزیع متنوعی از محصولات شیمیایی به دست آید. بنابراین، گرمایش دی‌الکتریک مایکروویو یا فراصوت شبیه یک فرآیند گرمایش آبی است که در آن انرژی با سرعت بسیار بیشتری تولید می‌شود و نمونه با سرعت بیشتری در پایان واکنش سرد می‌شود. بنابراین پروفایل‌های مختلف ممکن است به محصولات به طور قابل توجهی متفاوت منجر شوند، به ویژه اگر توزیع محصول واکنش توسط پروفایل‌های جنبشی پیچیده و وابسته به دما کنترل شود. گاهی اوقات مواد شیمیایی برای واکنش شیمیایی به طور مساوی با بسامدهای مایکروویو یا فراصوت مورد استفاده برای گرمایش دی‌الکتریک تعامل ندارند و در نتیجه ممکن است گرمایش انتخابی به دست آید. همچنین برای واکنش‌های حالت جامد، آلودگی از دیواره‌های ظرف آزمایش، ممکن است به حداقل برسد. این اثرات حرارتی تفاضلی همچنین ممکن است در واکنش‌های حالت جامد شامل پودرهای فلزی که توسط جریان مخالف گاز به بستر سیال تبدیل می‌شوند، استفاده شوند. ذرات فلزی به شدت با امواج مایکروویو تعامل دارند و به سرعت گرم می‌شوند، در حالی که گازها برای امواج مایکروویو شفاف هستند. بنابراین، واکنش توسط یک تعامل بسیار انتخابی بین ذرات فلز و امواج مایکروویو القا می‌شود. درجه حرارت انتخابی نباید برای مخلوط‌های شیمیایی اغراق شود. به عنوان مثال، اگر مخلوطی از متانول و بنزن با نسبت درصد ۲:۹۸ که دارای ضریب اتلاف بالا هستند، استفاده شود، مخلوط واکنش تحت مایکروویو و فراصوت به سرعت گرم می‌شود. زمانی که مایکروویو استفاده می‌شود، چرخش مخلوط واکنش دچار چرخش نیز شده و انتقال انرژی با سرعت بیشتری در مخلوط واکنش انجام شده و گرم شدن سریعاً انجام می‌شود. بنابراین ذخیره‌سازی انرژی چه در بخش‌هایی از یک مولکول و چه در مولکول‌های فعال در مخلوط‌های دو جزئی ممکن نیست. بسیاری از واکنش‌های شیمیایی از جمله سنتز مواد رنگزا و یا رنگزایی در نقطه جوش که جنبشی ترمودینامیکی است، انجام می‌شود. بنابراین حلال‌هایی در فرایند مایکروویو و یا فراصوت مورد استفاده قرار می‌گیرد، گرم می‌شوند اما میزان گرم شدن و رسیدن به نقطه جوش وابسته به توان ورودی، وقوع همزمان موثر و محدودیت مکان‌های قابل واکنش است. کنترل دمایی را می‌توان با افزایش فشار در محیط واکنش، کنترل نمود. برای مثال اتانول در حرارت‌دهی معمولی در ۷۹ درجه سانتی‌گراد می‌جوشد، اما در شرایط مایکروویو و فشار ۱۲ اتمسفر در دمای ۱۶۴ درجه سانتی‌گراد به جوش می‌آید. در این حالت، سرعت واکنش در حدود  $10^3 \text{ mol/Ls}$  است. هنگامی که واکنش در محیط جامد انجام می‌شود، انتقال انرژی کمتر است و در نتیجه توسعه نقطه داغ واضح‌تر می‌شود. واکنش در اطراف کاتالیزورهای جامد تحت شرایط مایکروویو و فراصوت به دلیل تشکیل نقطه داغ با سرعت بالاتری انجام

## تقدیر و تشکر

از پشتیبانی و حمایت پژوهشگاه رنگ برای انجام این مطالعه تشکر و قدردانی می‌گردد.

## تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

رنگزای بوردی‌پیرومتین و ترکیبات حاوی استخلاف‌های متاکریلول. واکنش‌های شیمیایی سنتز مواد رنگزا تحت شرایط میکروویو (یک تا چند دقیقه) و فراصوت (چند دقیقه تا حداکثر سی دقیقه) در زمان بسیار کوتاه انجام شده و بازده آن‌ها نیز بالاتر از شرایط سنتی است. در حال حاضر تجاری‌سازی این فرایندها دارای محدودیت بوده، اما به دلیل توجه به مسائل محیط‌زیستی و توسعه پایدار جامعه، نیاز به حل این مشکلات ضروری است.

## ۶- مراجع

- Zollinger H. Color chemistry: synthesis, properties and application of organic dyes and pigments, Wiley-VCH pub., Switzerland, 2003.
- M. Hosseinezhad, S. Safapour, Sources, chemistry, classification, challenges, and prospects of renewable dyes and pigments. *Renewable Dyes and Pigments*, Elsevier Pub. 2024. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15213-9.00001-6>.
- Hosseinezhad M, Nasiri S. Review on organometallic dyes for light-emitting diodes. *J Studies Color World*. 2023; 13(4): 359-375. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.22517278.1402.13.4.5.3>.
- Hosseinezhad M, Nasiri S, Gharanjig K. Review on light-emitting organic dyes based on naphthalimide. *J Stud Color World*. 2023;13(1):1-14. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.22517278.1402.13.1.1.3>.
- Zeng L, Huang L, Han G. Dye doped metal-organic frameworks for enhanced phototherapy. *Adv Drug Delivery*. 2022;189:114479. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2022.114479>.
- Lidstrom P, Tierney J, Wathey B, Westman J. Microwave assisted organic synthesis—a review. *Tetrahedron*. 2001; 57(45): 9225-9283. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)00906-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)00906-1)
- Elgemeie GH, Mohamed RA. Microwave synthesis of fluorescent and luminescent dyes (1990-2017). *J Mol Struct*. 2018;1173:707-742. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.06.101>
- Gawande MB, Shelke SN, Zboril R. Microwave-assisted chemistry: synthetic applications for rapid assembly of nanomaterials and organics. *Acc Chem Res*.2014;47(4):1338-1348. <https://doi.org/10.1021/ar400309b>
- Klinowski J, Almeida Paz FA, Silva P, Rocha J. Microwave-assisted synthesis of metal-organic frameworks. *Dalton Trans*. 2011;40:321-330. <https://doi.org/10.1039/C0DT00708K>.
- Poorolnik W, Koczorowski T, Wiczoerck-Szweda E, Szczolko W, Falkowski M, Piskorz J. Microwave-assisted synthesis, photochemical and electrochemical studies of long-wavelength BODIPY dyes. *Spectrochim. Acta Part A: Mol Biomol Spect*. 2024;314:124188. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.124188>.
- Bargujar S, Ratnani S, Jaun R. Recent advances in microwave assisted synthesis of Schiff base metal complexes. *Inorg Chem Commun*. 2024;162:112250. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112250>.
- Beagle LK, Horsting E, Buechele J, Beagle JK. Microwave assisted synthesis of quinoxaline derivatives. *Results Chem*. 2023;6:101211. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101211>.
- Alazemi AM, Dawood KM, Al-Matar HM, Tohamy WM. Microwave-assisted chemoselective synthesis and photophysical properties of 2-aryloazo-biphenyl-4-carboxamides from hydrazoneals. *RSC Adv*. 2023;13(36):25054-25068. <https://doi.org/10.1039/d3ra04558g>.
- Hafez NS, Amer WA, Okba EA, Saker MA, Alganzy HH, Ebeid EM. Novel ultra-sensitive and highly selective cyanine sensors based on solvent-free microwave synthesis for the detection of trace hypochlorite ions in drinking water. *Spectrochim. Acta Part A: Mol Biomol Spect*. 2023;303:123116. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.123116>.
- Thakuri A, Banerjee M, Chatterjee A. Microwave-assisted rapid and sustainable synthesis of unsymmetrical azo dyes by coupling of nitroarenes with aniline derivatives. *I Sci*. 2022;25(6):104497. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104497>.
- Bathula C, Mk R, Kumar A, Yadav H, Ramesh S, Shinde S, Shrestha NK, Km M, Reddy V, Mohammed A. Microwave assisted synthesis of imidazolyl fluorescent dyes as antimicrobial agents. *J Mater Res Technol*. 2020;9(3):6900-6908. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.011>.
- Winstead AJ, Williams R, Zhang Y, Mclean C, Oyaghire S. Microwave synthesis of cyanine dyes. *J Microwave Power Electromagnetic Energy*. 2020; 44(4): 207-212. <https://doi.org/10.1080/08327823.2010.11689789>.
- Khattab TA, Haggag KM, Elnagdi MH, Abdelrahman AA, Abdelmoez Aly S. Microwave-assisted synthesis of arylazoaminopyrazoles as disperse dyes for textile printing. *J Inorg General Chem*. 2018;642(13):766-772. <https://doi.org/10.1002/zaac.201600148>.
- Al-Etaibi AM, El-Asasery MA, Mahmoud HM, Al-Awadi NA. One-pot synthesis of disperse dyes under microwave irradiation: dyebath reuse in dyeing of polyester fabrics. *Molecules*. 2019;19(4):4266-4280. <https://doi.org/10.3390/molecules17044266>.
- Elgemeie GH, Ahmed KA, Ahmed EA, Helal MH, Masoud DM. A simple approach for the synthesis of coumarin fluorescent dyes under microwave irradiation and their

- application in textile printing. *Pigm Resin Technol.* 2018; 45(4):217-224. <https://doi.org/10.1108/PRT-02-2015-0019>.
21. Wang LY, Zhang XG, Shi YP, Zhanj ZX. Microwave-assisted solvent-free synthesis of some hemicyanine dyes. *Dye Pigm.* 2014;62(1):21-25. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2003.10.019>.
  22. El-Asasery MA. Solvent-free one-pot synthesis of some azo disperse dyes under microwave irradiation: Dyeing of polyester fabrics. *J Appl Polymer Sci.* 2012;109(2):695-699. <https://doi.org/10.1002/app.28129>
  23. Gharat NN, Rathod VK. *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science. Chapter 1: Ultrasound-assisted organic synthesis.* Elsevier Pub. 2020, 1-44. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819540-6.00001-2>.
  24. Singh V, Kaur KP, Khurana A. et al. Ultrasound: A boon in the synthesis of organic compounds. *Reson* 1998; 3: 56-60. <https://doi.org/10.1007/BF02836081>
  25. Hosseinnezhad M, Nasiri S. Review on metal-free light-emitting dyes for OLED. *J Studies Color World.* 2022; 12(2):105-116. <https://doi.org/10.1001/1.22517278.1401.12.2.1.8>.
  26. Chen S, Wang Y, Li F. et al. Generation and evolution of cavitation bubbles in volume alternate cavitation (VAC). *Chin J Mech Eng.* 2023;36:66-77. <https://doi.org/10.1186/s10033-023-00890-w>.
  27. Karanlik CC, Erdogmus A. The ultrasound and light combination as a new approach for BODIPY dyes with the enhanced singlet oxygen formation. *J Photochem Photobiol Chem.* 2024;447(15):115210. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115210>.
  28. Khan SA, Alam MZ, Mohasin M. et al. Ultrasound-assisted synthesis of chalcone: a highly sensitive and selective fluorescent chemosensor for the detection of Fe<sup>3+</sup> in aqueous media. *J Fluoresc.* 2024;34:723-728. <https://doi.org/10.1007/s10895-023-03317-w>
  29. Diaconu D, Mangalagiu V, Dunca S, Mantu DA, Antou V, Roman T. Ultrasound assisted synthesis of hybrid quinoline anchored with 4-R-benzenesulfonamide moiety with potential antimicrobial activity. 2023;9(11):e21518. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e21518>
  30. Kumar PK, Venti SS. Ultrasound-assisted synthesis of defective MOF-801 for the adsorptive removal of cationic dye. *Iran J Chem Chem Eng.* 2023;42(10):1-13.
  31. Kastic M, Najdanovic S, Velinov N, Vucic MR, Petrovic M. Ultrasound-assisted synthesis of a new material based on MgCoAl-LDH: Characterization and optimization of sorption for progressive treatment of water. *Environ Technol Innov.* 2022;26:102358. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102358>.
  32. Kambale V, Jadhav J, Piste P. Ultrasound-assisted, green and efficient synthesis of ferrocene-appended azo-phenothiazines. *Current Res Green Sustain Chem.* 2021;4: 100125. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100125>.
  33. Lara-Ceron JA, Jimenezperez VM, Molina-Paredes AA, Ochoa ME, Sabio RM, Amaral AC, Silva RR, Ribeiro SJL, Barud HS, Munoz-Flores BM. Ultrasound-assisted synthesis of organotin compounds and their application as luminescent dye in silk fibroin scaffolds. *Inorg Chim Acta.* 2020;505(24):119490. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119490>.
  34. Saady A, Sudhakar P, Nassir M, Gedanken A. Ultrasonic assisted synthesis of styrylpyridinium dyes: Optical properties and DFT calculations. *Ultrasonic Sonochem.* 2020;67:105182. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105182>.
  35. Abdullah HS, Kan Sy. *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science. Chapter 10: Microwave- and ultrasound-assisted heterocyclic synthesis in aqueous media.* Elsevier Pub. 2020,319-355. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819542-0.00010-5>.
  36. Tierney JP, Lidstrom P. *Microwave assisted organic synthesis.* CRC Press, 2005, Australia, 18-20.
  37. Oladipa AA. Microwave-assisted synthesis of high-performance polymer-based nanoadsorbents for pollution control, New polymer nanocomposites for environmental remediation, Elsevier Pub. Chapter 10.2018;337-359. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811033-1.00014-7>.
  38. Leyva E, Loredano-Carrillo SE, Lopez LI. Catalytic, ultrasonic, and microwave-assisted synthesis of naphthoquinone derivatives by intermolecular and intramolecular N-arylation reactions, *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science, Elsevier Pub. Chapter 4.* 2021;231-264. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819848-3.00004-9>.
  39. Vaitis G, Sourkouni G, Argirusis. Sonochemical synthesis of MOFs, Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications, Chapter 11.2020;223-244. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816984-1.00013-5>.
  40. Henary M, Kanada C, Rotolo L, Savino B, Owens EA, Cravotto G. Benefits and applications of microwave-assisted synthesis of nitrogen containing heterocycles in medicinal chemistry. *RSC Adv.* 2020;10(24):14170-14197. <https://doi.org/10.1039/d0ra01378a>.

**How to cite this article:**

Hosseinnezhad M, Rouhani Sh, Ghasemi H. A review of new methods for the synthesis of dyes: microwave and ultrasound. *J Stud Color World.* 2024;14(4):351-362. <https://doi.org/10.30509/JSCW.2024.81996> [In Persian].