پژوهش های شیمی
C
R

سنتز و کاربردهای کاتالیزوری نانوذرات فریت در واکنش‌های چندجزئی: یک مرور جامع

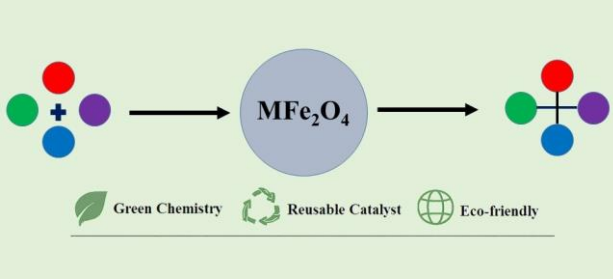
سعید تقوی فردود*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران

تاریخ دریافت: ۲۲ آذر ۱۴۰۴ **تاریخ پذیرش: ۱۴ خرداد ۱۴۰۵**

چکیده: اسپینل فریت‌ها با فرمول عمومی MFe_2O_4 (M = Co, Ni, Cu, Zn, Mn, Mg) به‌عنوان نسل جدیدی از نانوکاتالیزورهای مغناطیسی، در سال‌های اخیر توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. این ترکیبات با خواص فیزیکوشیمیایی ممتاز از جمله پایداری حرارتی بالا، سطح ویژه زیاد، رفتار دوگانه اسیدی-بازی و قابلیت بازیافت مغناطیسی، کاربرد گسترده‌ای در واکنش‌های چندجزئی یافته‌اند. در این مقاله مروری، پیشرفت‌های اخیر در سنتز و ویژگی‌های کلیدی فریت‌های مختلف شامل کبالت فریت، نیکل فریت، مس فریت، منگنز فریت، روی فریت و منیزیم فریت بررسی می‌شود. همچنین کاربرد آن‌ها در واکنش‌های چندجزئی نظیر واکنش‌های بیگینلی، هانش، مانیخ، نوواگل و همچنین تشکیل حلقه‌های هتروسیکلی نیز مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج گزارش‌های اخیر نشان می‌دهد که نانوکاتالیزورهای فریتی به دلیل بازده بالا، زمان واکنش کوتاه، قابلیت جداسازی مغناطیسی و استفاده مجدد، و سازگاری با اصول شیمی سبز گزینه‌ای ایده‌آل برای توسعه فرایندهای سنتزی پایدار به شمار می‌روند. این مقاله مروری تلاش دارد چشم‌انداز جامعی از نقش نانوذرات فریت در طراحی مسیرهای سنتزی کارآمد و سازگار با محیط‌زیست ارائه دهد.

کلید واژه: اسپینل فریت‌ها، نانوذرات مغناطیسی، نانوکاتالیزور، واکنش‌های چند جزئی



۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، استفاده از کاتالیزورهای سازگار با محیط‌زیست و حلال‌های بی‌خطر توجه بسیاری از دانشمندان، به‌ویژه شیمیدانان سنتزی را از دیدگاه شیمی سبز به خود جلب کرده است. این رویکردها به‌عنوان نکات کلیدی در توسعه روش‌های پایدار و دوستدار محیط زیست شناخته شده‌اند و منجر به گسترش پروتکل‌های سنتزی کارآمد و پایدار شده‌اند [۱]. از این منظر، نانوکاتالیزورها به‌عنوان یکی از مهم‌ترین مواد پایدار شناخته می‌شوند که به دلیل فعالیت کاتالیستی بالا، اندازه کوچک، سطح ویژه زیاد، گزینش‌پذیری مطلوب و قابلیت بازیابی و استفاده مجدد در چرخه‌های بعدی بدون کاهش چشمگیر در فعالیت خود، مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲-۴]. علاوه بر این، نانوذرات مغناطیسی جایگاه ویژه‌ای در میان نانوکاتالیزورها پیدا کرده‌اند، زیرا در زمینه‌های مختلفی مانند زیست‌فناوری و زیست‌پزشکی، تصویربرداری تشدید مغناطیسی (MRI)، ذخیره‌سازی داده‌ها و به‌ویژه در کاتالیز به‌عنوان کاتالیزورهای

مغناطیسی قابل جداسازی کاربرد دارند [۷-۵]. نانوذرات مغناطیسی را می‌توان به‌سادگی با استفاده از یک آهن‌ربای خارجی از مخلوط واکنش جدا کرد و این کار فرآیند بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزور را بسیار آسان‌تر می‌کند و از اتلاف کاتالیزورهایی که معمولاً در روش‌های سنتی مانند فیلتراسیون یا سانتریفیوژ رخ می‌دهد جلوگیری می‌کند. بنابراین، این ویژگی‌ها کاملاً با اصول شیمی سبز همسو هستند، زیرا دوستدار محیط زیست و از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه بوده و با اهداف پایداری مطابقت دارند [۸ و ۹]. افزون بر این، ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات بسیار پایدار بوده و حتی در محیط‌های شیمیایی مختلف به جز محیط‌های بسیار اسیدی یا خورنده بدون تغییر باقی می‌مانند. نانوذرات فریت با ساختار اسپینل توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند، زیرا دارای ویژگی‌هایی همچون پایداری حرارتی بالا، خاصیت مغناطیسی متوسط، پایداری شیمیایی، سطح ویژه زیاد و سختی مکانیکی بالا هستند [۱۰ و ۱۱]. مطالعات متعددی گزارش کرده‌اند که ساختارهای نانویی فریت به‌عنوان کاتالیزورهای مغناطیسی در انواع واکنش‌ها و تبدیل‌های شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این دسته از نانوکاتالیزورها دارای کارایی بالا بوده و واکنش‌ها در حضور آن‌ها به‌صورت تمیز، بدون آلودگی و با زمان واکنش کوتاه انجام می‌گیرند. علاوه بر این، این نانوکاتالیزورها به دلیل چندمنظوره بودن، بازده زیاد و گزینش‌پذیری شیمیایی مطلوب، نیاز به استفاده از روش‌های کروماتوگرافی را از بین می‌برند . در این سیستم‌ها، فرآیند جداسازی و تبلور مجدد محصول به‌طور هم‌زمان صورت می‌گیرد که موجب کاهش قابل توجه در مصرف حلال‌های آلی می‌شود. همچنین، این کاتالیزورها پایدار، بادوام، قابل بازیافت و از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه هستند و معمولاً در یک مرحله ساده و بدون نیاز به پوشش‌دهی، بارگذاری یا عاملی‌سازی سطحی تهیه می‌شوند. در نهایت، اندازه نانومتری، سطح ویژه بالا و ویژگی‌های مغناطیسی مطلوب سبب شده است تا این نانوذرات در فرایندهای مختلف صنعتی و زیست‌محیطی به‌عنوان کاتالیزورهای مؤثر و پایدار مورد استفاده قرار گیرند [۱۴-۱۲]. این ویژگی‌ها موجب می‌شود که استفاده از نانوذرات فریت از دیدگاه صنعتی، اقتصادی و زیست‌محیطی بسیار ارزشمند و سودمند باشد.

۲-روش‌های شناسایی نانوذرات فریت

شناسایی دقیق نانوذرات فریت اسپینلی نقش مهمی در تأیید ساختار، بررسی ویژگی‌های سطحی و تبیین عملکرد کاتالیزوری آن‌ها دارد. برای این منظور، معمولاً از پراش پرتو ایکس (XRD) برای تعیین فاز بلوری، تأیید ساختار اسپینلی و برآورد اندازه بلورک‌ها استفاده می‌شود. طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) نیز به‌منظور شناسایی پیوندهای فلز-اکسیژن و بررسی گروه‌های عاملی سطحی به کار می‌رود. مورفولوژی، شکل و اندازه ذرات معمولاً با میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری (SEM و TEM) بررسی می‌شود، در حالی که طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) و نقشه‌برداری عنصری برای تأیید ترکیب شیمیایی و توزیع عناصر در ساختار کاتالیزور کاربرد دارند. علاوه بر این، آزمون مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) برای ارزیابی رفتار مغناطیسی، مغناطش اشباع و قابلیت جداسازی مغناطیسی کاتالیزور ضروری است. در برخی مطالعات، اندازه‌گیری سطح ویژه و تخلخل با روش BET، آنالیز حرارتی TGA/DTG و طیف‌سنجی XPS نیز برای بررسی پایداری حرارتی، حالت‌های اکسیداسیون عناصر و ویژگی‌های سطحی کاتالیزورها استفاده می‌شوند. بنابراین، ترکیب این روش‌های شناسایی امکان ارتباط‌دادن ساختار، مورفولوژی، ترکیب شیمیایی، خواص مغناطیسی و فعالیت کاتالیزوری نانوذرات فریت را فراهم می‌کند [۱۷-۱۵].

۳-ساختار و ویژگی‌های نانوذرات فریت

نانوذرات فریت به عنوان یکی از مهم‌ترین گروه‌های نانومواد مغناطیسی، در سال‌های اخیر توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. این ترکیبات دارای فرمول شیمیایی کلی MFe_2O_4 هستند که در آن M یک یون فلزی دوظرفیتی مانند Co^{2+}، Ni^{2+}، Cu^{2+}، Zn^{2+}، Mg^{2+}، Mn^{2+} می‌باشد. نانوذرات فریت در ساختاری از نوع اسپینل مکعبی متبلور می‌شوند که شامل دو نوع جایگاه بلوری متمایز است :جایگاه‌های تتراهدرال (A) و اکتاهدرال(B) که توسط کاتیون‌ها و آنیون‌های اکسیژن اشغال می‌شوند. بر اساس نحوه‌ی توزیع کاتیون‌ها در این دو جایگاه، فریت‌ها به دو نوع اسپینل نرمال و اسپینل وارونه تقسیم می‌شوند .در اسپینل‌های نرمال مانند $ZnFe_2O_4$، یون‌های دوظرفیتی در

جایگاه‌های تتراهدرال و یون‌های Fe^{3+} در جایگاه‌های اکتاهدرال قرار دارند .در حالی که در اسپینل‌های وارونه نظیر $CoFe_2O_4$و $NiFe_2O_4$، یون‌های Fe^{3+} به طور مساوی میان هر دو جایگاه تقسیم شده و یون‌های دوظرفیتی عمدتاً در جایگاه‌های اکتاهدرال حضور دارند. این نحوه‌ی توزیع کاتیون‌ها اثر قابل‌توجهی بر پیکربندی الکترونی، گشتاور مغناطیسی، پایداری شبکه بلوری و واکنش‌پذیری سطحی نانوذرات دارد. پیوندهای فوق‌تبادلی Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+} و Fe^{3+}-O^{2-}-M^{2+} در ساختار اسپینلی عامل اصلی ایجاد رفتار فری‌مغناطیسی و پایداری شیمیایی این ترکیبات هستند [۱۸-۲۰].

خواص فیزیکی و مغناطیسی فریت‌ها به طور مستقیم تحت تأثیر ترکیب شیمیایی، اندازه ذرات، مورفولوژی و نحوه‌ی توزیع کاتیون‌ها قرار دارد. رفتار مغناطیسی فریت‌ها به اندازه‌ی ذرات وابسته بوده و می‌تواند فرومغناطیسی، فری‌مغناطیسی یا سوپرپارامغناطیسی باشد. این ویژگی سبب کاهش تمایل به تجمع ذرات و افزایش قابلیت بازیافت در کاربردهای کاتالیزوری می‌شود. از دیدگاه پایداری شیمیایی و حرارتی، فریت‌ها نسبت به اکسیدهای آهن معمولی مانند Fe_3O_4 و Fe_2O_3 برتری قابل توجهی دارند. در ترکیب Fe_3O_4، یون‌های Fe^{2+} در حضور محیط‌های اسیدی یا اکسیدکننده به‌سرعت اکسید شده و باعث کاهش خواص مغناطیسی می‌شوند. در مقابل، در نانوذرات فریت، حضور یون‌های دوظرفیتی مانند Co^{2+} و Ni^{2+} ساختار بلوری را پایدار کرده و از اکسایش آهن جلوگیری می‌کند. نتایج آزمون‌های حرارتی نشان داده‌اند که نانوذرات فریت می‌توانند در دمای ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد بدون تغییر فاز یا کاهش خاصیت مغناطیسی پایدار باقی بمانند. این پایداری بالا استفاده از آن‌ها را در واکنش‌های آلی که نیاز به دمای بالا دارند ممکن می‌سازد. افزون بر این، نانوذرات فریت از نظر شیمیایی در برابر اغلب حلال‌ها و مواد واکنش‌گر مقاوم بوده و تنها در محیط‌های بسیار اسیدی یا خورنده دچار تخریب می‌شوند، که این امر آن‌ها را برای استفاده در کاتالیزهای سبز و پایدار ایده‌آل می‌سازد [۲۱-۲۳]. به‌طور کلی، نانوذرات فریت با ساختار اسپینلی خود، ترکیبی از نظم بلوری دقیق، خواص مغناطیسی قابل تنظیم، پایداری شیمیایی بالا و سطح ویژه گسترده را دارا هستند. این ویژگی‌ها باعث شده‌اند تا فریت‌ها به عنوان یکی از مهم‌ترین و کارآمدترین نانوکاتالیزورهای مغناطیسی قابل بازیافت در واکنش‌های آلی چندجزئی و فرایندهای شیمی سبز مطرح شوند.

۴-روش‌های سنتز نانوذرات فریت اسپینلی

در سال‌های اخیر، روش‌های گوناگونی برای سنتز نانوذرات فریت اسپینلی توسعه یافته‌اند. از میان روش‌های متداول سنتز می‌توان به سل-ژل، هم‌رسوبی، هیدروترمال، سونو-شیمیایی و سنتز سبز اشاره کرد. هر یک از این روش‌ها با توجه به نوع کاربرد، مزایا و محدودیت‌های خاص خود را دارند. در سال‌های اخیر، سنتز سبز به عنوان رویکردی پایدار و دوستدار محیط‌زیست مورد توجه قرار گرفته است. در این روش از عصاره‌های گیاهی و ترکیبات زیستی طبیعی به عنوان عوامل کاهنده و پایدارکننده استفاده می‌شود که منجر به تولید نانوذراتی با سازگاری زیستی بالا، پایداری شیمیایی و فعالیت کاتالیزوری مطلوب می‌گردد. به طور کلی، انتخاب مسیر سنتز مناسب و کنترل شرایط واکنش نقش کلیدی در بهبود ویژگی‌های ساختاری و عملکردی نانوذرات فریت اسپینلی دارد. در ادامه، روش‌های مختلف به‌طور جداگانه معرفی و مقایسه می‌شوند [۲۴ و ۲۵].

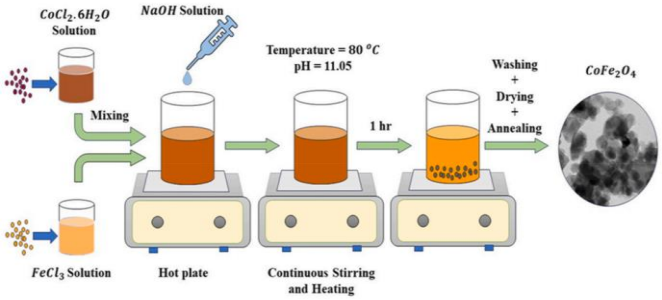
۴-۱-روش حالت جامد

روش حالت جامد یکی از قدیمی‌ترین و رایج‌ترین مسیرهای سنتز فریت‌های اسپینلی است که بر واکنش مستقیم ترکیبات پیش‌ماده جامد در دماهای بالا استوار است. در این روش، اکسیدها یا کربنات‌های فلزی پس از مخلوط‌سازی و آسیاب استوکیومتری حرارت داده می‌شوند تا با نفوذ یونی و گسترش نواحی واکنش، فاز اسپینلی پایدار تشکیل شود. قرار دادن مخلوط در محدوده دمایی ۷۵۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد موجب تکامل ساختار بلوری، کاهش عیوب شبکه و تثبیت فاز نهایی می‌شود، هرچند که می‌تواند رشد دانه‌ای، کاهش سطح ویژه و افت فعالیت سطحی را نیز به دنبال داشته باشد. ویژگی‌های مغناطیسی محصول نیز به شرایط حرارتی و میزان وارونگی کاتیونی وابسته هستند. مزیت اصلی این روش سادگی، هزینه پایین و قابلیت تولید در مقیاس صنعتی است. با این حال، کنترل محدود بر

اندازه و یکنواختی ذرات، احتمال آلودگی مکانیکی و سطح ویژه نسبتاً پایین از چالش‌های آن به شمار می‌روند. در سال‌های اخیر، ترکیب این مسیر با روش‌های تر یا استفاده از روش‌های مکانوشیمیایی راهکاری مؤثر برای کاهش دمای واکنش و بهبود ویژگی‌های ساختاری و عملکردی نانوذرات گزارش شده است [۲۶-۳۰].

۴-۲-روش هم‌رسوبی

روش هم‌رسوبی یکی از ساده‌ترین و کارآمدترین مسیرها برای سنتز نانوذرات فریت اسپینلی است که در آن یون‌های فلزی دوظرفیتی و سه‌ظرفیتی به‌طور هم‌زمان در محلول‌های آبی و در حضور یک باز قوی رسوب می‌کنند. تشکیل رسوب‌های هیدروکسیدی و تبدیل تدریجی آن‌ها به ساختار اسپینلی طی فرایند پیرسازی یا عملیات حرارتی انجام می‌گیرد. واکنش در فاز مایع و در دماهای نسبتاً پایین سبب افزایش سرعت هسته‌زایی، کنترل بهتر رشد ذرات و دستیابی به اندازه یکنواخت می‌شود. کنترل دقیق پارامترهایی مانند pH ، دما و غلظت یون‌ها اهمیت زیادی دارد زیرا pH پایین موجب تشکیل فازهای جانبی و pH بالا باعث رسوب‌دهی یکنواخت‌تر و تشکیل فاز اسپینلی پایدارتر می‌شود. تنظیم دما در محدوده ۹۰-۶۰ درجه سانتی‌گراد به جلوگیری از تجمع ذرات و رشد غیرکنترل‌شده کمک می‌کند. محصول حاصل معمولاً دارای اندازه کوچک، توزیع باریک و سطح ویژه بالا است که برای کاربردهای مغناطیسی و کاتالیزوری مطلوب است. از مزایای مهم این روش می‌توان به سادگی، هزینه کم، زمان کوتاه سنتز و قابلیت تولید در مقیاس بالا اشاره کرد. با این حال، حساسیت زیاد به تغییرات pH و احتمال تجمع ذرات از چالش‌های آن است که معمولاً با استفاده از سورفکتانت‌ها یا عامل‌های پایدارکننده رفع می‌شود. به طور کلی، روش هم‌رسوبی به دلیل امکان تنظیم ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی، یکی از موثرترین مسیرها برای تولید فریت‌های اسپینلی به شمار می‌رود [۳۱-۳۴]. به‌عنوان نمونه، در سنتز نانوذرات کبالت فریت، محلول‌های حاوی یون‌های Co^{2+} و Fe^{3+} در حضور NaOH و تحت هم‌زدن مداوم مخلوط می‌شوند و پس از تنظیم pH، گرمادهی، تشکیل رسوب، شست‌وشو، خشک‌کردن و کلسینه کردن، فاز اسپینلی فریت کبالت به‌دست می‌آید. شماتیک کلی این فرایند در شکل ۱ نشان داده شده است [۳۵].

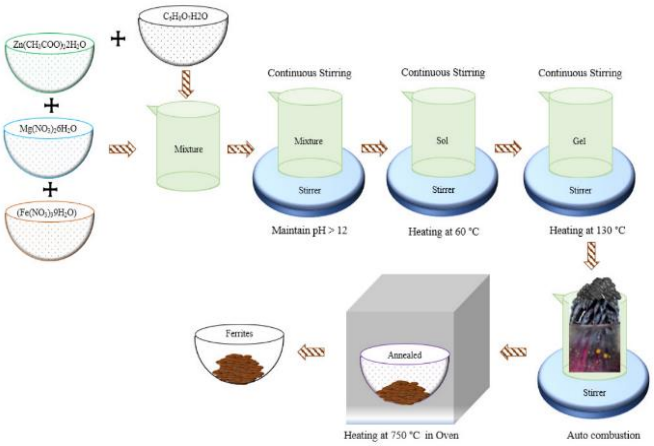


شکل ۱. سنتز نانوذرات کبالت فریت به روش هم‌رسوبی [۳۵].

۴-۳-روش سل-ژل

روش سل-ژل یکی از کارآمدترین و اقتصادی‌ترین مسیرها برای سنتز نانوذرات فریت اسپینلی است که امکان کنترل دقیق ترکیب شیمیایی، اندازه ذرات و مورفولوژی را فراهم می‌کند. در این روش، پیش‌ماده‌های فلزی در مقدار کمی آب یا الکل حل شده و سپس با افزودن عامل‌های آلی مانند اسید سیتریک، گلیسین یا اوره، کمپلکس‌های پایدار فلز-اکسیژن تشکیل می‌شود. محلول با گرمادهی ملایم به «سل» و سپس به شبکه سه‌بعدی «ژل» تبدیل می‌گردد. در مرحله بعد، ژل خشک‌شده تحت یک واکنش احتراق خودبه‌خودی قرار گرفته و پودر اولیه فریت تولید می‌شود. این پودر معمولاً در دمای ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شود تا بلورینگی افزایش یافته و ترکیب اسپینلی پایدار حاصل شود. پارامترهایی همچون نوع پیش ماده‌ها، نسبت لیگاندهای آلی، pH، غلظت پیش‌ماده‌ها و شرایط حرارتی نقش کلیدی در کنترل اندازه، یکنواختی و خلوص محصول دارند. اسید سیتریک از رایج‌ترین لیگاندهای آلی در روش سل-ژل است، زیرا با یون‌های فلزی کمپلکس‌های پایدار تشکیل می‌دهد و پس از پخت، ذرات بسیار ریز و یکنواخت تولید می‌کند. این روش نسبت به مسیرهای حالت جامد دمای سنتز پایین‌تری دارد و بنابراین از رشد بیش از حد دانه‌ها و تجمع ذرات جلوگیری می‌کند. مزیت‌های اصلی سل-ژل شامل خلوص بالا، کنترل دقیق استوکیومتری، توزیع اندازه باریک و مصرف انرژی کم است. با وجود این، باقی‌ماندن ترکیبات آلی و نیاز به عملیات حرارتی نهایی از محدودیت‌های آن محسوب می‌شود. به طور کلی، سل-ژل یکی از بهترین گزینه‌ها برای تهیه فریت‌های مختلف است و نانوذرات حاصل معمولاً دارای اندازه کوچک، یکنواختی بالا و خواص مغناطیسی قابل تنظیم هستند. از سوی

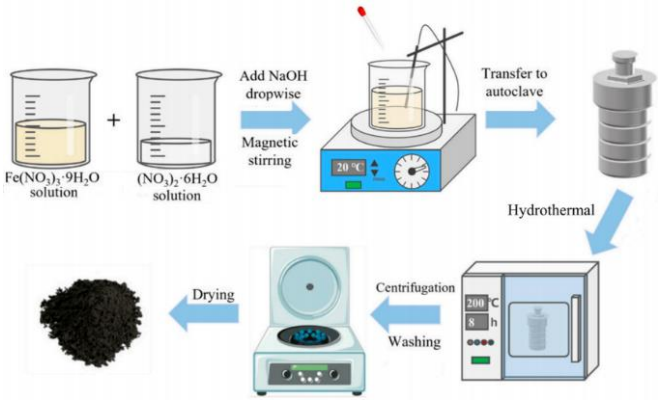
دیگر، این روش به دلیل مخلوط شدن اتمی یکنواخت، تشکیل فاز اسپینلی را تسریع کرده و باعث کاهش دمای کریستالیزاسیون می‌شود. کنترل بالای این فرایند سبب می‌شود تا نرخ جوانه‌زنی بیشتر از رشد دانه باشد و در نتیجه نانوذرات حاصل، سطح ویژه بالاتر و فعالیت کاتالیستی بهتری از خود نشان دهند. همچنین به‌کارگیری مواد طبیعی یا زیست‌پایه در فرایند سل-ژل، این روش را به گزینه‌ای مناسب برای سنتز سبز و پایدار تبدیل می‌کند [۴۱-۳۶]. روند شماتیک سنتز فریت‌ها به روش سل-ژل در شکل ۲ ارائه شده است [۴۲].



شکل ۲. سنتز نانوذرات فریت با روش سل-ژل [۴۲].

۴-۴-روش هیدروترمال

روش هیدروترمال یکی از مؤثرترین و سبزترین مسیرهای سنتز نانوذرات فریت اسپینلی است که بر واکنش‌های شیمیایی در محیط‌های آبی تحت دما و فشار بالا استوار است. در این روش، پیش‌ماده‌های فلزی به صورت نمک‌های محلول در آب آماده شده و پس از تنظیم pH با استفاده از بازهایی مانند آمونیاک یا هیدروکسید سدیم، در راکتورهای دربسته (اتوکلاو) قرار می‌گیرند. در دمای ۲۲۰-۱۴۰ درجه سانتی‌گراد و تحت فشار بخار، یون‌های فلزی هیدرولیز شده و به اکسیدهای فلزی تبدیل می‌شوند و سپس با آرایش مجدد، ساختار اسپینلی MFe_2O_4 شکل می‌گیرد. کنترل دقیق پارامترهایی مانند دما، زمان نگهداری، غلظت محلول، نوع حلال و حضور سورفکتانت، نقش اساسی در تعیین اندازه، شکل و فاز بلوری نهایی دارد. تغییر جزئی در این شرایط می‌تواند مورفولوژی‌های متنوعی مانند کره‌ای، مکعبی، میله‌ای یا گل مانند ایجاد کند. انجام واکنش در محیط آبی بسته، رشد تدریجی و یکنواخت ذرات را تضمین کرده و محصول نهایی دارای توزیع اندازه باریک، بلورینگی بالا و سطح ویژه قابل توجه است. مزایای این روش شامل سازگاری محیط‌زیستی، دمای پایین‌تر نسبت به روش‌های خشک، عدم نیاز به حلال‌های آلی یا سوخت‌های احتراقی و تولید محصول بدون آلودگی جانبی است. همچنین نانوذرات اغلب پس از شست‌وشو و خشک شدن، بدون نیاز به عملیات حرارتی نهایی قابل استفاده هستند. محدودیت‌های روش هیدروترمال شامل نیاز به تجهیزات فشار بالا، زمان طولانی واکنش و دشواری کنترل همزمان چند پارامتر است اما به دلیل راندمان بالا، کنترل دقیق اندازه ذرات و پایداری شیمیایی، این روش یکی از کارآمدترین و سبزترین مسیرها برای سنتز نانوذرات فریت محسوب می‌شود [۴۷-۴۳]. روند کلی سنتز فریت‌ها به روش هیدروترمال، شامل اختلاط محلول‌های فلزی، افزودن باز، انتقال به اتوکلاو، عملیات حرارتی، شست‌وشو و خشک‌کردن، در شکل ۳ نشان داده شده است [۴۸].



شکل ۳. سنتز نانوذرات فریت با استفاده از روش هیدروترمال [۴۸].

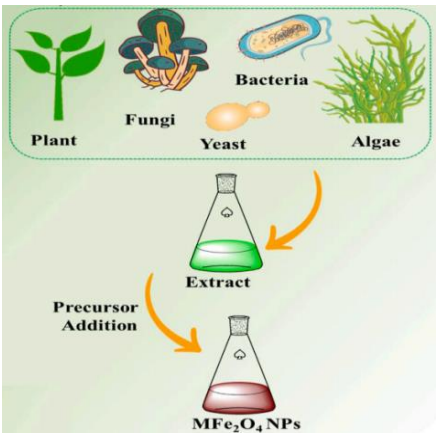
۵-۴-روش سونو-شیمیایی

روش سونو-شیمیایی یکی از جدیدترین و کارآمدترین مسیرهای سنتز نانوذرات فریت اسپینلی است که بر پایه‌ی استفاده از امواج فراصوت برای تحریک واکنش‌های شیمیایی در محیط مایع بنا شده است. انرژی صوتی با فرکانس بالا موجب ایجاد پدیده‌ای موسوم به «کاویتاسیون» می‌شود. حباب‌های میکروسکوپی در محلول تشکیل و فروپاشی متناوب دارند و در لحظه‌ی فروپاشی دمای موضعی تا چند هزار درجه سانتی‌گراد و فشار بسیار بالا ایجاد می‌شود. این شرایط لحظه‌ای، انرژی لازم برای هسته‌زایی و تشکیل فاز اسپینلی را فراهم کرده و فرآیند

«کلسیناسیون درجا» را ممکن می‌سازد. در طول فرآیند، محلول یکنواختی از پیش‌ماده‌های فلزی مانند نیترات‌ها یا کلریدهای فلزی در محیط آبی یا الکلی آماده می‌شود. امواج صوتی باعث اختلاط اتمی و هسته‌زایی سریع می‌شوند و به تولید نانوذرات بسیار ریز با توزیع اندازه یکنواخت و بلورینگی بالا می‌انجامند. کنترل پارامترهایی مانند توان و فرکانس امواج، مدت‌زمان تابش و نوع پیش‌ماده‌ها، امکان تنظیم دقیق اندازه، مورفولوژی و خواص مغناطیسی نهایی را فراهم می‌کند. از مزایای این روش می‌توان به سرعت بالای سنتز، دمای پایین واکنش، یکنواختی محصول و سازگاری محیط‌زیستی اشاره کرد. همچنین، کاهش تجمع ذرات و افزایش سطح ویژه، کاربردهای کاتالیزوری و مغناطیسی نانوذرات را بهبود می‌بخشد. محدودیت‌های این روش شامل هزینه بالای تجهیزات فراصوت و نیاز به کنترل دقیق پارامترهای صوتی است. با این حال، سادگی فرآیند، امکان سنتز سبز و تولید نانوذرات با ویژگی‌های قابل تنظیم، سونو-شیمیایی را به رویکردی مدرن و امیدبخش در سنتز نانوذرات فریت اسپینلی تبدیل کرده است [۴۹-۵۴].

۴-۶-روش سبز

روش سنتز سبز یکی از نوین‌ترین و سازگارترین مسیرها برای تولید نانوذرات فریت اسپینلی است که با هدف کاهش اثرات زیست‌محیطی و حذف مواد شیمیایی خطرناک توسعه یافته است. این روش بر اصول شیمی سبز استوار است و تلاش می‌کند فرآیند سنتز را با استفاده از منابع طبیعی و تجدیدپذیر مانند عصاره‌های گیاهی، ترکیبات زیستی، باکتری‌ها، قارچ‌ها یا پلی‌ساکاریدها انجام دهد. ترکیبات طبیعی موجود در عصاره‌ها مانند فلاونوئیدها، فنول‌ها و پلی‌فنول‌ها نقش دوگانه دارند: هم به‌عنوان عامل احیاکننده یون‌های فلزی عمل می‌کنند و هم به‌عنوان عامل پایدارکننده مانع از تجمع یا رشد بیش از حد ذرات می‌شوند. برای سنتز فریت‌ها، محلول‌های آبی حاوی نمک‌های فلزی دوظرفیتی و سه‌ظرفیتی با عصاره گیاهی مخلوط شده و پس از هم‌زدن و گرمادهی ملایم، واکنش احیا و تشکیل فاز اسپینلی آغاز می‌شود. محصول اولیه معمولاً در دمای پایین خشک و سپس در ۸۰۰-۳۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه می‌شود تا ساختار بلوری پایدار به‌دست آید. نانوذرات حاصل دارای اندازه کوچک، مورفولوژی یکنواخت و پایداری شیمیایی بالا هستند و ویژگی‌های مغناطیسی و نوری قابل تنظیم دارند. استفاده از عصاره‌هایی مانند چای سبز، کتیرا، آلوئه‌ورا، انار و صمغ عربی نشان داده که بازده سنتز افزایش یافته، اندازه ذرات کاهش یافته و خواص مغناطیسی فریت‌ها بهبود می‌یابد. مزایای اصلی روش سنتز سبز شامل سادگی، ایمنی، مصرف انرژی پایین و سازگاری با محیط زیست است. با این حال، وابستگی فرآیند به ترکیب عصاره گیاه و دشواری در تکرارپذیری دقیق نتایج از جمله چالش‌های آن محسوب می‌شوند. با توسعه فناوری‌های نانوساخت در چارچوب شیمی سبز، این روش به یکی از مسیرهای آینده‌نگر و اقتصادی برای سنتز نانوذرات فریت اسپینلی تبدیل شده است [۵۵-۶۲]. روند کلی سنتز سبز فریت‌ها با استفاده از عصاره‌های زیستی و پیش‌ماده‌های فلزی در شکل ۴ نشان داده شده است. در این مسیر، ترکیبات زیستی موجود در عصاره نقش عامل کاهنده و پایدارکننده را در تشکیل نانوذرات MFe_2O_4 ایفا می‌کنند [۶۳].



شکل ۴. سنتز سبز نانوذرات فریت [۶۳].

روش‌های سنتز نانوذرات فریت اسپینلی (MFe_2O_4) تعیین‌کننده ویژگی‌های ساختاری، مورفولوژیکی و عملکردی این ترکیبات هستند. روش‌های مختلفی از جمله حالت جامد، هم‌رسوبی، سل-ژل، هیدروترمال، سونو-شیمیایی و سنتز سبز برای تولید این نانوذرات توسعه یافته‌اند. روش‌های تر مانند سل-ژل، هم‌رسوبی و هیدروترمال کنترل بهتری بر اندازه ذرات، بلورینگی و یکنواختی مورفولوژی فراهم می‌کنند، در حالی که روش خشک حالت جامد برای تولید در مقیاس صنعتی مناسب‌تر است اما کنترل کمتری دارد. روش سونو-شیمیایی امکان تشکیل

ذرات بسیار ریز و یکنواخت را در دمای پایین فراهم می‌کند و روش سنتز سبز با استفاده از منابع طبیعی، سازگار با محیط زیست و ایمن است. انتخاب روش مناسب به نوع کاربرد، نیاز به خلوص یا اندازه خاص، بازده، هزینه و پایداری زیست‌محیطی بستگی دارد و ترکیب روش‌ها یا اصلاحات مدرن می‌تواند ویژگی‌های نانوذرات را بهبود دهد.

۵-کاربرد نانوذرات فریت اسپینلی در واکنش‌های چندجزئی

در دهه‌های اخیر، واکنش‌های چندجزئی (Multicomponent Reactions, MCRs) به‌عنوان یکی از کارآمدترین و سبزترین مسیرهای سنتز ترکیبات آلی پیچیده مورد توجه ویژه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. این واکنش‌ها به‌گونه‌ای طراحی می‌شوند که در یک مرحله و در حضور چند پیش‌ماده، محصول نهایی با ساختار پیچیده تشکیل شود، بدون نیاز به جداسازی یا خالص‌سازی واسطه‌ها. از دیدگاه شیمی سبز، MCRها نه تنها در مصرف انرژی، حلال و زمان صرفه‌جویی می‌کنند، بلکه تولید پسماندهای شیمیایی را نیز به حداقل می‌رسانند [۶۶-۶۴].

نانوذرات فریت اسپینلی با فرمول عمومی MFe_2O_4 به‌عنوان نانوکاتالیزور در واکنش‌های چندجزئی اهمیت ویژه‌ای یافته‌اند. این ذرات به دلیل سطح ویژه بالا، پایداری شیمیایی و حرارتی، ویژگی مغناطیسی قابل بازیافت و مورفولوژی یکنواخت، عملکرد واکنش‌ها را بهبود می‌بخشند .ویژگی مغناطیسی این نانوذرات امکان جداسازی آسان کاتالیزور از محیط واکنش را با استفاده از میدان مغناطیسی فراهم می‌کند، که از نظر صنعتی و زیست‌محیطی بسیار ارزشمند است. حضور یون‌های دوظرفیتی در ساختار اسپینلی باعث فعال‌سازی گروه‌های کربونیل، تسهیل جابه‌جایی پروتون و تثبیت واسطه‌های واکنشی می‌شود و مسیر واکنش را کوتاه‌تر، بازده و گزینش‌پذیری را بالاتر می‌برد .علاوه بر این، نانوکاتالیزورهای فریت اسپینلی چندین بار قابل بازیافت هستند و فعالیت کاتالیزوری خود را حتی پس از چند چرخه متوالی حفظ می‌کنند. این ویژگی‌ها باعث می‌شوند که استفاده از آن‌ها هم از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه باشد و هم با اصول شیمی سبز سازگار باشد. به‌طور کلی، ترکیب فناوری نانو و واکنش‌های چندجزئی نمونه‌ای برجسته از همگرایی کارایی، پایداری زیست‌محیطی و قابلیت بازیافت است که امکان سنتز ترکیبات پیچیده با بازده بالا و حداقل آلودگی را فراهم می‌آورد [۷۰-۶۷].

۵-۱-کبالت فریت ($CoFe_2O_4$) در واکنش‌های چندجزئی

کبالت فریت با ساختار اسپینل وارونه و فعالیت سطحی بالا، به‌عنوان یک نانوکاتالیزور مغناطیسی کارآمد در واکنش‌های چندجزئی شناخته می‌شود. ویژگی مغناطیسی برجسته آن امکان جداسازی آسان با آهن‌ربا را فراهم می‌کند و سطح ویژه زیاد و مراکز فعال Co^{2+}-O^{2-} به تسهیل واکنش‌های تراکمی، حلقه‌سازی و اکسایشی-کاهشی کمک می‌کنند. این ترکیب در شرایط ملایم و سازگار با اصول شیمی سبز عملکرد بالا دارد و می‌تواند بازدهی مطلوب و بازیافت چندباره بدون کاهش فعالیت کاتالیزوری را ارائه دهد.

کاهیانا و همکاران سنتز مشتقات ایمیدازول را با استفاده از نانوکاتالیزور مغناطیسی کبالت فریت انجام دادند (شکل ۵). واکنش تراکمی بین بنزآلدئید، بنزیل و استات آمونیوم در حضور این کاتالیزور منجر به تشکیل ترکیب محصول با بازده ۷۵٪ در شرایط بهینه شد [۷۱].

نانوذرات مغناطیسی کبالت فریت با اندازه متوسط ۵۰-۴۰ نانومتر با استفاده از روش ترکیبی سونوشیمیایی و هم‌رسوبی در محیط آبی و بدون نیاز به سورفکتانت یا اصلاح سطحی سنتز شدند. این نانوذرات پراکندگی پایدار در محیط‌های آبی و الکلی دارند و به‌صورت مستقیم به‌عنوان کاتالیست بازیافت‌پذیر در واکنش نوواگل مورد استفاده قرار گرفتند (شکل ۶). در حضور مقادیر کم کاتالیست و دمای ملایم، واکنش بازده بالا و جداسازی آسان کاتالیست با آهن‌ربا را نشان داد، که این ویژگی‌ها آن‌ها را به گزینه‌ای مؤثر و سبز برای سنتز ترکیبات آلی تبدیل می‌کند [۷۲].

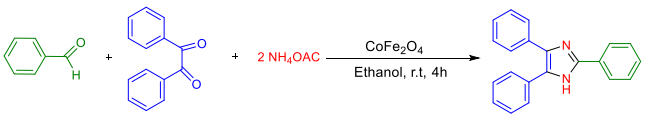
جسپریت کور راجپوت و همکاران از کبالت فریت به‌عنوان کاتالیزور مغناطیسی برای سنتز ترکیبات کرومن-۳-کربونیتریل چهارحلقه‌ای از طریق واکنش سه‌جزئی یک‌ظرفی در محیط آب-اتانول و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد استفاده کردند (شکل 7a). محصولات با بازده ۹۶٪-۶۰ و گزینش شیمیایی بالا حاصل شدند و کاتالیزور به‌سادگی با آهن‌ربا جدا و بازیافت شد. همچنین در یک واکنش چند جزئی دیگر، نانوکاتالیزور کبالت فریت برای

واکنش آلدهید-دی‌کتون گرفته شد (شکل ۷b). در این واکنش، آلدهیدهای آروماتیک با ترکیبات دی‌کتونی حلقوی در محیط آبی-اتانولی و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد واکنش داده و محصولات با بازده ۹۰٪-۷۲٪ حاصل شدند [۷۳].

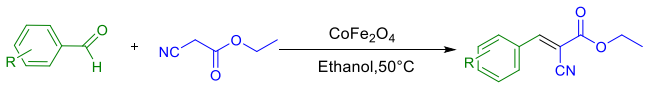
آلیم و همکاران با استفاده از نانوکاتالیزور کبالت فریت، تتراهیدروبنزوتیازولوکینولین‌ها را از طریق یک واکنش چندجزئی یک‌ظرفی در محیط آبی-اتانول (۱:۳) و با رفلاکس در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد سنتز کردند (شکل ۸). این واکنش شامل تراکم نووناگل و سپس افزودن مایکل بود و در حضور ۶ مول درصد کاتالیزور بازدهی ۹۸٪-۸۴٪ ارائه داد [۷۴].

همچنین، میشرا و همکاران مشتقات پیراونوپیرازول‌ها را با یک واکنش چندجزئی یک‌ظرفی سبز در محیط آبی و با استفاده از کبالت فریت به عنوان نانوکاتالیزور سنتز کردند (شکل ۹). این واکنش شامل تراکم بین بنزالدهید، مالونونیتریل، اتیل استواستات و هیدرازین هیدرات در حضور اسید لوئیس از نانوکاتالیزور بود و بازده محصولات در محیط آبی بسیار بالا و در محدوده ۹۶٪-۸۴٪ گزارش شد [۷۵].

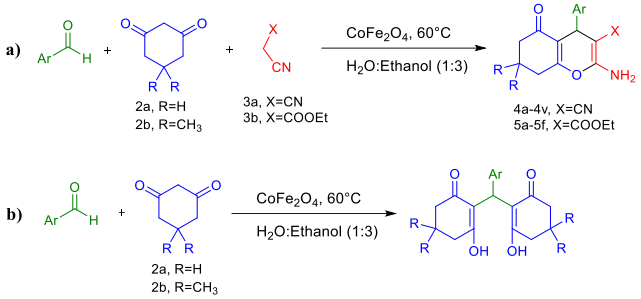
راجپوت و کور یک روش سبز، ساده و کارآمد برای سنتز مشتقات کرومن با استفاده از نانوکاتالیزور کبالت فریت در محیط آبی-اتانولی توسعه دادند. نانوذرات کبالت فریت که به روش هم‌رسوبی و سپس فراصوتی تهیه شدند، دارای سطح ویژه بالا ۱۴۰/۹ مترمربع بر گرم و اندازه ۸-۲ نانومتر بودند. این سامانه کاتالیزوری با بازده بالا، زمان واکنش کوتاه، پایداری حرارتی و قابلیت بازیافت چندباره، روشی اقتصادی و سازگار با محیط‌زیست را برای سنتز مشتقات کرومن فراهم کرد (شکل ۱۰) [۷۳].



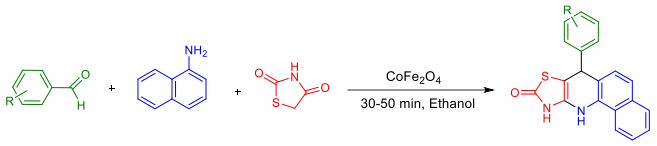
شکل ۵. سنتز مشتقات ایمیدازول با استفاده از کبالت فریت



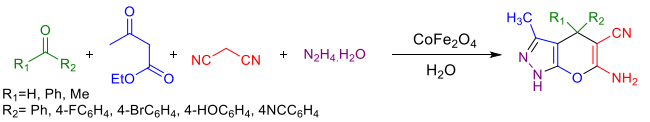
شکل ۶. واکنش نووناگل در حضور نانوذرات کبالت فریت.



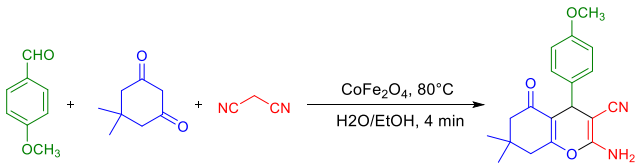
شکل ۷. a) سنتز مشتقات کرومن b) سنتز آلدهید-دی کتون با استفاده از کبالت فریت.



شکل ۸. سنتز تتراهیدروبنزوتیازولوکینولین‌ها در حضور کبالت فریت.



شکل ۹. سنتز مشتقات پیراونوپیرازول‌ها در حضور کبالت فریت.



شکل ۱۰. سنتز مشتقات کرومن در حضور نانوذرات کبالت فریت.

۵-۲-نیکل فریت ($NiFe_2O_4$) در واکنش‌های چندجزئی

نیکل فریت به‌عنوان یک نانوکاتالیزور اسپینلی وارونه، فعالیت کاتالیزوری قابل توجه، پایداری شیمیایی بالا و سازگاری با اصول شیمی سبز را در واکنش‌های چندجزئی ارائه می‌دهد. این نانوذرات با سطح ویژه زیاد و توزیع یکنواخت مراکز فعال Ni^{2+} و Fe^{3+}، واکنش‌ها را با بازده بالا و در شرایط ملایم تسهیل می‌کنند. قابلیت بازیافت آسان، انجام واکنش‌ها بدون حلال‌های آلی و پایداری ساختاری، نیکل فریت را به گزینه‌ای مناسب برای سنتز ترکیبات آلی و دارویی پیچیده تبدیل کرده است. پورشجاعی و همکاران مسیر تک‌ظرفی جدیدی را برای سنتز مشتقات H-۴ کرومن از طریق واکنش تراکمی سه‌جزئی بین دایمدون، مالونونیتریل و آلدهیدهای آروماتیک با استفاده از

نانوکاتالیزور مغناطیسی نیکل فریت گزارش کردند (شکل ۱۱). این روش، بازدهی بالا، سهولت جداسازی کاتالیزور با آهن‌ربا، قابلیت بازیافت چندباره، و شرایط سبز و اقتصادی را به‌عنوان مزایای اصلی ارائه داد [۷۶].

آهنکار و همکاران روشی ساده و کارآمد برای سنتز مشتقات پلی‌هیدروکینولین در شرایط بدون حلال و تحت تابش مایکروویو با استفاده از نانوذرات مغناطیسی نیکل فریت به‌عنوان کاتالیزور گزارش کردند (شکل ۱۲). این روش با بازدهی بالا (۹۴٪-۸۲٪)، زمان واکنش کوتاه (۵-۲ دقیقه)، و جداسازی آسان کاتالیزور با آهن‌ربا همراه بود، و کاتالیزور پس از چند چرخه بدون افت محسوس فعالیت بازیافت شد [۷۷].

آهنکار و همکاران نانوکاتالیزور نیکل فریت را به روش سل-ژل سنتز کرده و از آن در واکنش سه‌جزئی یک‌مرحله‌ای برای تهیه مشتقات H-۴ کرومن در حلال سبز و دمای ۴۰°C استفاده کردند (شکل ۱۳). این روش بازده بالا، خلوص مناسب و امکان بازیافت آسان کاتالیزور را فراهم کرد [۷۸].

اکاتیوا و همکاران از نانوکاتالیزور مغناطیسی نیکل فریت برای سنتز مشتقات اسپایرو-اوکسین‌دول-کرومن استفاده کردند (شکل ۱۴). این کاتالیزور بازده بالای ۸۷ درصد داشت و به‌راحتی تا چهار چرخه بازیافت شد [۷۹].

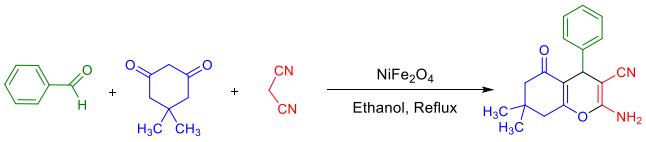
چایانا و همکاران از نانوکاتالیزور مغناطیسی نیکل فریت برای سنتز مشتقات ۴،۱-دی‌هیدروپیریدین استفاده کردند (شکل ۱۵). این کاتالیزور با روش هم‌رسوبی تهیه شد و حضور آن بازده واکنش را به‌طور قابل توجهی افزایش داد [۸۰].

مهسکه و همکاران یک نانوکاتالیزور نیکل فریت با روش سل-ژل کم‌هزینه و ساده با کمک پلی‌سوربات‌ها سنتز کردند و از آن به‌عنوان کاتالیست مؤثر در واکنش هانش سه‌جزئی آلدهیدهای آروماتیک، دایمدون و استات آمونیوم در شرایط بدون حلال و دمای ۱۲۰-۱۱۰ °C استفاده شد (شکل ۱۶). مزایای این روش شامل قابلیت بازیافت کاتالیزور، بازده بالا، جداسازی آسان محصول، واکنش تمیز و کوتاه بودن زمان واکنش بود. کاتالیزور بازیابی‌شده تا چهار بار بدون کاهش فعالیت قابل استفاده بود [۸۱].

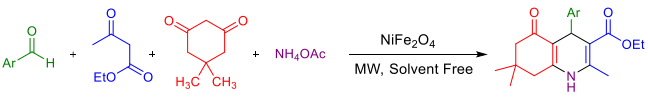
پردان و همکاران مشتقات پیرانو-پیرازول، پیرانو-کومارین و H-۴ کرومن را از طریق واکنش چندجزئی بین ترکیبات دی‌کتونی جایگزین، دی‌استرهای آستیلن و مشتقات نیتریل در حضور نانوذرات مغناطیسی نیکل فریت سنتز کردند (شکل ۱۷). این نانوکاتالیزور با روشی ساده و مؤثر تهیه شد و واکنش‌ها در شرایط سبز، آسان و ملایم با بازده بالا انجام شدند. ویژگی‌های برجسته شامل فعالیت کاتالیزوری بالا، مقدار کم کاتالیزور و قابلیت بازیافت بالای آن از ویژگی های این روش بود [۸۲].

گودالا و همکاران مسیر سنتزی ساده و سبزی را برای تهیه مشتقات تیازول شامل فتالازین، پیریدازین و پیریدو-پیریدازین ارائه کردند (شکل ۱۸). در این روش، ترکیب α-هالو کربونیل، تیوسمی‌کاربازید و انیدریدهای مختلف در حضور نانوذرات نیکل فریت به‌عنوان کاتالیزور مغناطیسی قابل‌بازیافت و در سیستم حلال اتانول:آب (۱:۱) واکنش داده شدند. واکنش در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد و مدت ۶۰-۴۵ دقیقه انجام شد و محصولات با بازده بالا و به‌سادگی جداسازی شدند [۸۳].

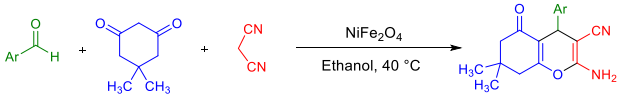
مقیاسی و همکاران مشتقات اسپایرواکسیندول را از طریق واکنش چندجزئی بین آریل‌آمین، اتیلن‌دی‌کربوکسیلات و ایزاتین در حضور نانوذرات نیکل فریت به‌عنوان کاتالیزور و با استفاده از اتانول به‌عنوان حلال در شرایط رفلاکس سنتز کردند (شکل ۱۹). این مشتقات اسپایرواکسیندول با بازده بالای ۹۵٪-۸۹ تهیه شدند [۸۴].



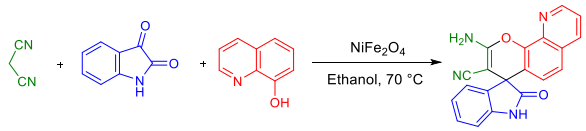
شکل ۱۱. سنتز مشتقات کرومن با استفاده از نیکل فریت.



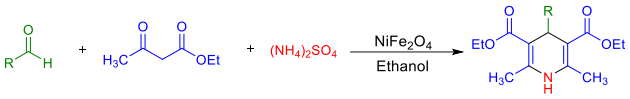
شکل ۱۲. سنتز مشتقات پلی‌هیدروکینولین در حضور نانوذرات نیکل فریت.



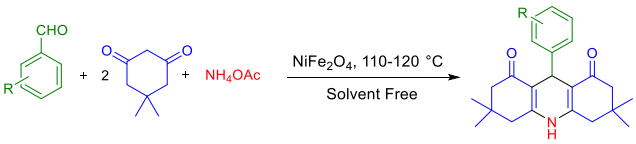
شکل ۱۳. سنتز مشتقات کرومن در حضور نیکل فریت.



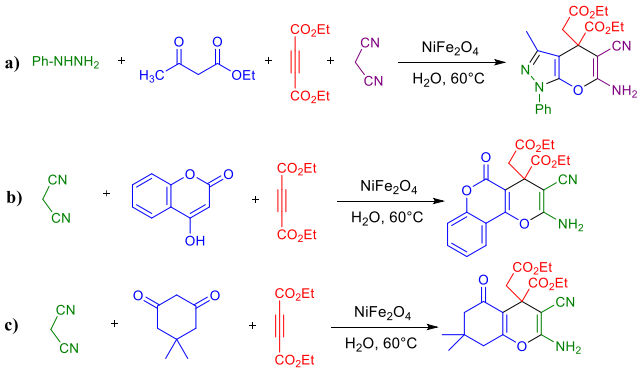
شکل ۱۴. سنتز مشتقات اسپایرو-اوکسین‌دول-کرومن در حضور نیکل فریت.



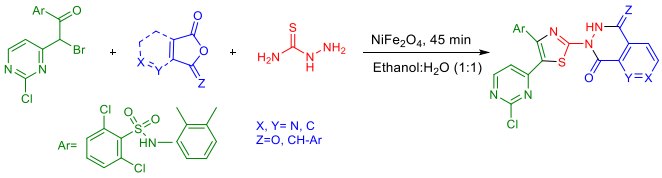
شکل ۱۵. سنتز مشتقات ۴،۱-دی‌هیدروپیریدین در حضور نیکل فریت.



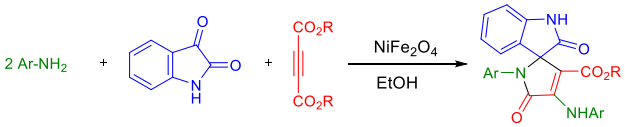
شکل ۱۶. واکنش تراکمی هانش در حضور نیکل فریت.



شکل ۱۷. سنتز مشتقات a) پیرانو-پیرازول، b) پیرانو-کومارین و c) H-۴ کرومن در حضور نیکل فریت.



شکل ۱۸. تهیه مشتقات تیازول با استفاده از نیکل فریت.



شکل ۱۹. سنتز مشتقات اسپایرواکسیندول در حضور نیکل فریت.

۵-۳-مس فریت ($CuFe_2O_4$) در واکنش‌های چندجزئی

مس فریت به‌عنوان نانوکاتالیزوری اسپینلی وارونه، فعالیت کاتالیزوری بالا و پایداری حرارتی و شیمیایی مناسبی در واکنش‌های چندجزئی ارائه می‌دهد. حضور یون‌های دوظرفیتی Cu^{2+} و قابلیت تبادل الکترون بین Cu^{+}/Cu^{2+} مسیرهای ردوکس و تراکمی را تسریع می‌کند. این نانوذرات با خاصیت مغناطیسی، قابلیت بازیافت آسان و سازگاری با محیط‌های آبی و اصول شیمی سبز، مس فریت را به گزینه‌ای ایده‌آل برای سنتز ترکیبات آلی و دارویی پیچیده تبدیل کرده‌اند.

ساها و همکاران مشتقات کرومنو-پیرول را از واکنش فنیل‌گلیوکسال‌مونوهیدرات، آنیلین و ۴-آمینوکومارین در حضور کاتالیزور مس فریت در آب و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد سنتز کردند (شکل ۲۰). هر دو یون Fe^{3+} و Cu^{2+} در فرآیند کاتالیز واکنش نقش اساسی داشته و موجب افزایش بازده واکنش شدند [۸۵].

ساناپ و همکاران نانوذرات مغناطیسی اسپینل مس فریت را با روش سبز سل-ژل و استفاده از ماست تازه گاوی به‌عنوان عامل پوشاننده سنتز کردند و اثر کاتالیزوری آن‌ها را در سنتز مشتقات دی‌هیدروپیریمیدین (DHPMs) از طریق واکنش چندجزئی بیگینلی بررسی نمودند (شکل ۲۱). این روش یک‌ظرفی، بازده بالا (۹۸٪-۹۰٪)، زمان واکنش کوتاه و بازیافت آسان کاتالیزور مغناطیسی را ارائه داد و نشان‌دهنده پتانسیل گسترده این کاتالیزور در سنتز سبز این واکنش‌ها است [۸۶].

پردان و همکاران مشتقات دی‌هیدروپیرانوپیرازول را از طریق یک واکنش چندجزئی در حضور کاتالیزور مغناطیسی مس فریت در آب سنتز کردند (شکل ۲۲). مکانیسم شامل تشکیل حدواسط پیرازولون و واکنش افزایشی مایکل بوده و بازده محصولات ۹۹٪-۸۵ گزارش شد [۸۷].

الرمیلی و همکاران مشتقات ایمیدازول را با استفاده از نانوذرات مغناطیسی مس فریت سنتز کردند (شکل ۲۳). این واکنش از طریق حدواسط دی‌آمین، تراکم با ۲،۱-دی‌کتون، دهیدراسیون و بازآرایی انجام شد و بازده محصولات در حدود ۹۵٪-۸۴ گزارش شد [۸۸].

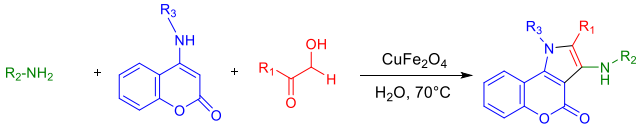
نعیمی و دیدار مشتقات پیریمیدین را با استفاده از نانوذرات مغناطیسی مس فریت سنتز کردند (شکل ۲۴). در این واکنش، آلدهید توسط کاتالیزور فعال شده و با تیوباربیتوریک اسید تراکم نوواگل می‌دهد و سپس حدواسط حاصل با استات آمونیوم واکنش مایکل انجام می‌دهد. بازده محصولات ۹۹٪–۸۵ بود [۸۹].

کاهیانا و همکاران مشتقات نفتوکینون را از طریق واکنش بین بنزالدهید، لاوسون و آنیلین در حضور نانوذرات مس فریت به‌عنوان کاتالیزور و در حلال اتانول سنتز کردند (شکل ۲۵). این واکنش با افزودن هسته‌دوست آنیلین به گروه کربونیل بنزالدهید آغاز شده و با کمک اسید لوئیس از کاتالیزور انجام می‌شود و سپس لاوسون به حدواسط (یون ایمینیوم) حمله کرده و محصول نهایی با بازده ۸۳٪ حاصل می‌شود [۹۰].

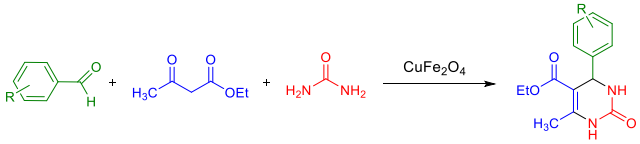
کرومن‌ها ترکیبات هتروسیکل اکسیژنی شناخته‌شده‌ای هستند که در ساختار مولکول‌های بیولوژیکی و محصولات طبیعی اهمیت دارند. راجپوت و همکاران نشان دادند که نانوذرات مس فریت در اتانول و تحت حرارت، کاتالیزور مناسبی برای سنتز مشتقات H-۴ کرومن-۳-کربونیتریل با بازده خوب تا عالی هستند (شکل ۲۶) [۹۱].

کانتام و همکاران از نانوذرات مس فریت در تولوئن برای سنتز پروپارژیل آمین‌های فعال بیولوژیکی استفاده کردند (شکل ۲۷). این واکنش یک‌ظرفی و سه‌جزئی بین آلکین‌ها، آلدهیدها و آمین‌ها تحت شرایط حرارتی انجام شد و بازده متوسط تا بالا داشت. کاتالیزور قابلیت بازیافت تا ۳ بار بدون کاهش فعالیت را نشان داد [۹۲].

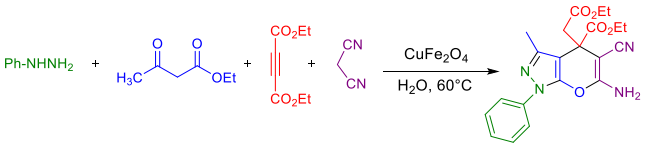
ژانگ و همکاران مشتقات پروپارژیل آمین فعال بیولوژیکی را با بازده بالا از طریق واکنش یک‌ظرفی چهارجزئی بین آمین‌های آلیفاتیک، فرمالدهید، اسیدهای بورونیک آروماتیک و اسیدهای آلکینیل‌دار کربوکسیلیک در حضور نانوذرات مس فریت در تولوئن سنتز کردند (شکل ۲۸) [۹۳].



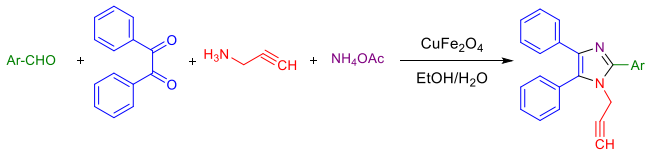
شکل ۲۰. سنتز مشتقات کرومنو-پیرول در حضور مس فریت.



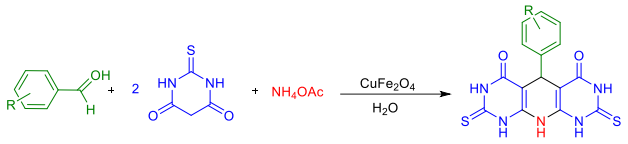
شکل ۲۱. سنتز مشتقات دی‌هیدروپیریمیدین در حضور مس فریت.



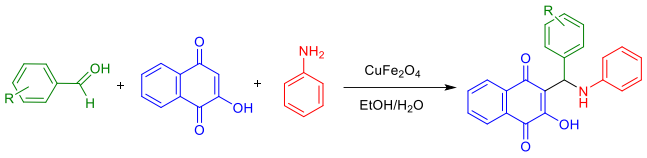
شکل ۲۲. مشتقات دی‌هیدروپیرانوپیرازول در حضور مس فریت.



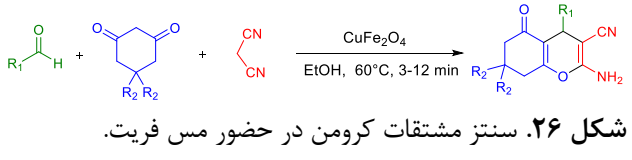
شکل ۲۳. سنتز مشتقات ایمیدازول با استفاده از مس فریت.



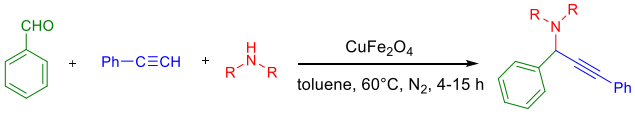
شکل ۲۴. سنتز مشتقات پیریمیدین در حضور مس فریت.



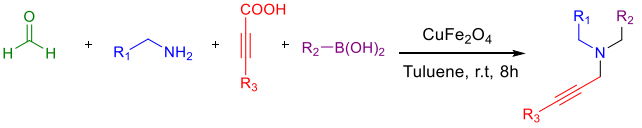
شکل ۲۵. سنتز مشتقات نفتوکینون با استفاده از مس فریت.



شکل ۲۶. سنتز مشتقات کرومن در حضور مس فریت.



شکل ۲۷. سنتز پروپارژیل آمین در حضور مس فریت.



شکل ۲۸. سنتز مشتقات پروپارژیل آمین در حضور مس فریت.

۵-۴-منگنز فریت ($MnFe_2O_4$) در واکنش‌های چندجزئی

منگنز فریت به‌عنوان نانوکاتالیزوری اسپینلی، فعالیت کاتالیزوری بالا و پایداری حرارتی و شیمیایی مناسبی در واکنش‌های چندجزئی ارائه می‌دهد. حضور یون‌های چندظرفیتی Mn^{2+}/Mn^{3+} امکان انتقال مؤثر الکترون و تسهیل مسیرهای ردوکس و تراکمی را فراهم می‌کند. این نانوذرات با خاصیت مغناطیسی، قابلیت بازیافت آسان و سازگاری با محیط‌های آبی و اصول شیمی سبز، منگنز فریت را به گزینه‌ای ایده‌آل برای سنتز ترکیبات آلی و دارویی پیچیده تبدیل کرده‌اند.

در پژوهش انجام‌شده توسط قهرمان‌زاده و همکاران، روشی کارآمد، تمیز، اقتصادی و ساده برای سنتز مشتقات جدید اسپایرو اکس‌ایندول (spirooxindole) ارائه شد. این سنتز از طریق یک واکنش سه‌جزئی میان ایزاتین‌ها (isatins)، دایمدون و آنیلینولاکتون‌ها (anilinolactones) انجام گرفت. در این واکنش از نانوذرات مغناطیسی منگنز فریت به‌عنوان یک کاتالیزور ناهمگن و مغناطیسی کارآمد استفاده شد و واکنش در آب به‌عنوان یک حلال سبز انجام گردید. از جمله مزایای برجسته این روش می‌توان به قابلیت بازیافت مغناطیسی آسان کاتالیزور، سادگی جداسازی محصول، بازده بالا تا بسیار بالا و استفاده از آب به‌عنوان محیط واکنش سازگار با محیط زیست اشاره کرد [۹۴]. مسیر واکنش در شکل ۲۹ نشان داده شده است که در آن منگنز فریت موجب فعال‌سازی گروه‌های کربونیل و تسهیل مرحله تراکمی و تشکیل ساختار اسپایرو می‌شود.

نعیمی و همکاران یک روش سه‌جزئی سبز، کارآمد و تک‌محفظه‌ای برای سنتز مشتقات جدید اسپیرو-فورو-پیریدو-پیریمیدین-ایندولین گزارش کردند که در آن از ایزاتین‌ها، ۶،۲-دی‌آمین‌پیریمیدین، اوراسیل‌ها، و تترونیک اسید یا آنیلینولاکتون‌ها به‌عنوان واکنشگرهای اولیه استفاده شد و نانوذرات منگنز فریت به‌عنوان یک کاتالیزور مغناطیسی بسیار مؤثر در محیط آبی به کار گرفته شدند. این روش با فعال‌سازی گروه‌های کربونیل و تسهیل مراحل تراکمی و حلقه‌سازی توسط مراکز Mn^{2+}/Fe^{3+} موجب تشکیل سریع ساختار اسپیرو چندحلقه‌ای با بازده بالا می‌شود. مزایای برجسته این فرایند شامل کاتالیزور بازیافتی، شرایط ملایم، زمان واکنش کوتاه، بازده خوب تا عالی، و استفاده از آب به‌عنوان حلال سازگار با محیط‌زیست است [۹۵]. شکل ۳۰ سنتز ارائه‌شده و تشکیل مرکز اسپایرو را نشان می‌دهد.

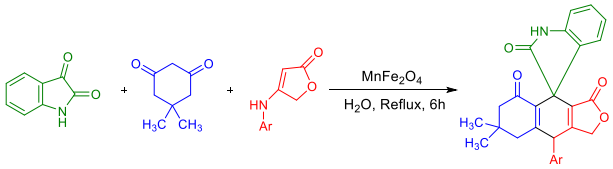
وال و همکاران یک مسیر کارآمد برای سنتز ۸،۱-دی‌اکسواکتاهیدروزانتن گزارش کردند که طی آن آلدهیدها و دایمدون در یک واکنش تراکمی دوجزئی و در حضور نانوکاتالیزور منگنز فریت با یکدیگر واکنش داده و محصول موردنظر را با بازده بسیار بالا تولید کردند. این فرایند که شکل آن در شکل ۳۱ ارائه شده است، در شرایط بدون حلال و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد و استفاده از ۱ میلی‌مول منگنز فریت به‌عنوان مقدار بهینه کاتالیزور منجر به بازده ۹۰ تا ۹۵٪ گردید. کارایی بالا، سهولت انجام واکنش، و قابلیت جداسازی و بازیافت کاتالیزور به کمک میدان مغناطیسی، این روش را به گزینه‌ای مناسب برای سنتز ساختارهای زانتنی تبدیل کرده است [۹۶].

ژانگ و همکاران سنتز سبز و کارآمد ۴،۱-دی‌هیدروپیریدین‌ها را از مسیر چندجزئی هانش و با استفاده از نانوکاتالیزور مغناطیسی منگنز فریت گزارش کردند. در این فرایند، آلدهید، β-دی کتون حلقوی و منبع نیتروژن در دمای ۴۰ °C و در اتانول واکنش داده و محصولات با بازده بالا تشکیل شدند (شکل ۳۲). کاتالیزور منگنز فریت به‌راحتی با آهن‌ربا جداسازی شد و فعالیت آن طی چهار چرخه استفاده مجدد حفظ گردید. این روش به‌دلیل شرایط ملایم، بازده خوب و قابلیت بازیافت کاتالیزور، گزینه‌ای مناسب برای سنتز مشتقات ۴،۱-دی‌هیدروپیریدین به‌شمار می‌رود [۹۷].

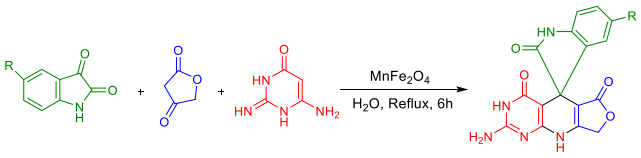
مرادی و همکاران یک روش تک‌محفظه‌ای کارآمد برای سنتز ۴،۱-دی‌هیدروپیریدین‌ها ارائه کردند که طی آن مشتقات آلدهید، اتیل استواستات و استات آمونیوم در حضور نانوذرات منگنز فریت سوپرپارامغناطیس در دمای ۸۰°C وارد واکنش تراکمی شدند (شکل ۳۳). این روش از نظر گزینش‌پذیری، خلوص بالای محصول، بازده عالی، زمان کوتاه واکنش و سازگاری زیست‌محیطی نسبت به سایر مسیرهای سنتزی مزیت دارد. علاوه بر این، کاتالیزور منگنز فریت پس از واکنش به‌سادگی بازیافت شده و در چندین چرخه بدون کاهش محسوس در بازده قابل استفاده مجدد است [۹۸].

سانتوش و همکاران در این پژوهش نانوذرات منگنز فریت را به روش سل-ژل سنتز کرده و از آن‌ها به‌عنوان کاتالیزور برای

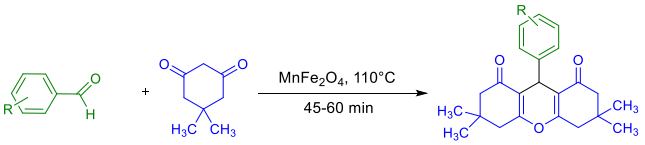
سنتز مشتقات دی‌هیدروپیرانو پیرازول استفاده کردند (شکل ۳۴). این واکنش در دمای مشخص و بدون استفاده از حلال انجام شده و در زمان بسیار کوتاهی محصولات را با بازده مناسب تولید می‌کند. یکی از مزیت‌های مهم این روش آن است که محصولات خام به‌سادگی و تنها با تبلور مجدد خالص می‌شوند. کاتالیزور منگنز فریت نیز به‌راحتی با آهن‌ربا جداسازی شده و پس از پنج چرخه استفاده مجدد همچنان فعالیت خود را حفظ می‌کند [۹۹].



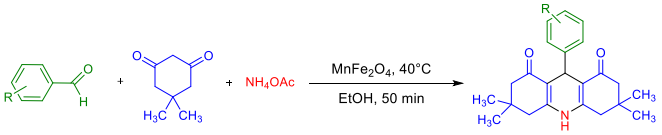
شکل ۲۹. سنتز مشتقات اسپایرو اکس‌ایندول در حضور منگنز فریت.



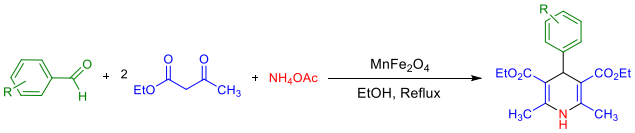
شکل ۳۰. سنتز مشتقات جدید اسپیرو-فورو-پیریدو-پیریمیدین-ایندولین در حضور منگنز فریت.



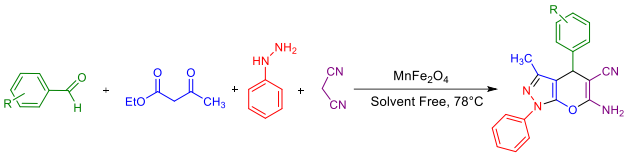
شکل ۳۱. سنتز ۸،۱-دی‌اکسواکتاهیدروزانتن در حضور منگنز فریت.



شکل ۳۲. سنتز مشتقات ۴،۱-دی‌هیدروپیریدین‌ها در حضور منگنز فریت.



شکل ۳۳. سنتز مشتقات ۴،۱-دی‌هیدروپیریدین‌ها با استفاده از منگنز فریت.



شکل ۳۴. سنتز مشتقات دی‌هیدروپیرانو پیرازول در حضور منگنز فریت.

۵-۵-روی فریت ($ZnFe_2O_4$) در واکنش‌های چندجزئی

روی فریت یک فریت اسپینلی با ساختار اسپینل نرمال است که در آن یون‌های Zn^{2+} در جایگاه‌های تتراهدرال و یون‌های Fe^{3+} در جایگاه‌های اکتاهدرال قرار می‌گیرند. این آرایش موجب پایداری شیمیایی بالا، فعالیت سطحی ملایم و رفتار مغناطیسی کنترل‌پذیر می‌شود. نانوذرات روی فریت به دلیل سازگاری با محیط‌های آبی، پایداری حرارتی و قابلیت جداسازی مغناطیسی، به‌عنوان یک نانوکاتالیزور سبز در واکنش‌های چندجزئی عملکرد مطلوبی دارند. همچنین، امکان بازیافت و استفاده مجدد بدون افت قابل توجه فعالیت، این ترکیب را به گزینه‌ای کارآمد و پایدار در سنتز ترکیبات آلی تبدیل می‌کند. خزایی و همکاران مشتقات پیریمیدین را از طریق یک واکنش سه جزئی بدون حلال در ۷۵ درجه سانتی‌گراد سنتز کردند. در این پژوهش، روی فریت به‌عنوان یک نانوکاتالیزور ناهمگن کارآمد سنتز و شناسایی شد و برای تهیه‌ی مشتقات پیریمیدین از واکنش سه‌جزئی میان ۳،۱-دی‌متیل‌باربیتوریک اسید، مالونونیتریل و آلدهیدهای آروماتیک در شرایط بدون حلال مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۳۵). ویژگی‌های اسیدی-بازی سطح روی فریت ناشی از Fe^{3+} و O^{2-} موجب تسریع مراحل تراکمی و تشکیل حلقه شد. این روش با بازده بالا، زمان کوتاه واکنش، سهولت جداسازی محصول و قابلیت بازیافت کاتالیزور همراه بوده و آن را به گزینه‌ای مناسب برای سنتز سبز ترکیبات هتروسیکلی تبدیل می‌کند [۱۰۰].

دبنات و همکاران گزارش کردند که نانوذرات روی فریت به عنوان کاتالیزور اسیدی-بازی دوگانه، یک واکنش چهارجزئی در آب و دمای محیط را برای سنتز مشتقات اسپیرو با بازده بالا کاتالیز می‌کند (شکل ۳۶). کوتاه بودن زمان واکنش، سادگی انجام کار، حذف حلال‌های مضر و بازیافت‌پذیری آسان کاتالیزور، این روش را به روشی سبز و اقتصادی تبدیل کرده است [۱۰۱].

کاجال و همکاران یک روش سه‌جزئی سبز و کارآمد برای سنتز مشتقات کرومن‌های پیرازول-فیوژن ارائه کردند که در

آن مشتقات ایزاتین، ۳،۱-دی‌کتون‌های سیکلیک و ۱-فنیل‌پیرازولون در حضور نانوکاتالیزور اسپینلی روی فریت و در محیط آبی واکنش می‌دهند (شکل ۳۷). فعالیت بالای روی فریت به وجود مراکز اسیدی Fe(III) و مراکز بازی O^{2-} نسبت داده شد که تشکیل سریع و مؤثر محصولات کرومن پیرازولی را در شرایط کاملاً سازگار با محیط‌زیست امکان‌پذیر می‌سازد [۱۰۲].

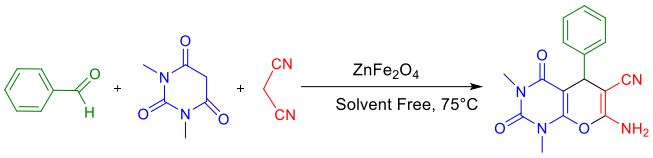
چاوان و همکاران نشان دادند که نانوذرات روی فریت می‌توانند سنتز مشتقات پیریمیدین را در یک واکنش چندجزئی تک‌محفظه‌ای با کارایی بالا تسهیل کنند (شکل ۳۸). این واکنش که از مسیر نوواگل و افزایش مایکل پیش می‌رود، در حضور روی فریت تحت تابش امواج فراصوت با بازده بسیار خوب ۹۶٪-۸۹ انجام شد و نقش مؤثر این نانوکاتالیزور را در تشکیل هتروسیکل‌های نیتروژندار نشان داد [۱۰۳].

کاجال و همکاران یک روش ساده و بدون نیاز به کروماتوگرافی برای سنتز مشتقات ۲-آمینو-۵-ایساتینیلیدن‌تیازول-۴-اون ارائه کردند (شکل ۳۹). این واکنش سه‌جزئی بین ایساتین‌های جانشین‌شده، رودانین و آمین‌ها در حضور نانوکاتالیزور روی فریت انجام شد و تحت شرایط سبز، بازده‌های بالا و فرایند کارآمدی به‌دست آمد. استفاده از روی فریت موجب تسریع واکنش و امکان بازیافت آسان کاتالیزور شد [۱۰۴].

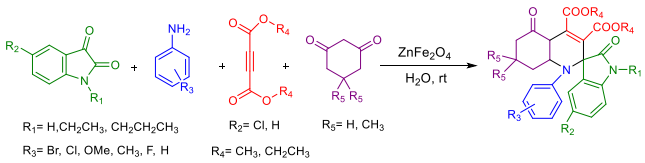
مرزوق و همکاران نانوکاتالیزور روی فریت را سنتز کرده و آن را برای تهیه‌ی مشتقات ایمیدازول از طریق یک واکنش چهارجزئی تک ظرفی به‌کار گرفتند (شکل ۴۰). واکنش در حضور ۵٪ مولی روی فریت در اتانول و دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد و محصولات با بازده بسیار بالا به‌دست آمدند. این نانوکاتالیزور همچنین پس از جداسازی مغناطیسی، چندین مرتبه بدون کاهش محسوس فعالیت قابل استفاده مجدد بود [۱۰۵].

جاداو و همکاران از نانوذرات روی فریت به‌عنوان کاتالیزور برای سنتز مشتقات تتراهیدروپیرانوکینولین استفاده کردند. این فرایند از طریق یک واکنش چندجزئی و تحت تابش امواج اولتراسوند در حالت بدون حلال انجام شد؛ به‌طوری‌که واکنش در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و با حضور ۱۰٪ مولی کاتالیزور طی ۹۰ دقیقه انجام شده و محصولات با بازده مطلوب ۷۸ تا ۹۰٪ به دست آمدند (شکل ۴۱). همچنین نشان داده شد که تغییر جایگزین‌ها در آلدهیدهای آروماتیک، آمین‌های آروماتیک و ۳،۲-دی‌هیدروفوران می‌تواند شرایط و بازده واکنش را تحت تأثیر قرار دهد [۱۰۶].

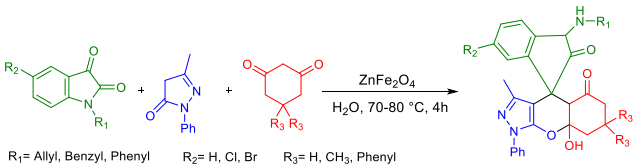
صفایی قمی و همکاران از نانوذرات روی فریت به‌عنوان یک نانوکاتالیزور کارآمد برای سنتز مشتقات پیرانوپیرازول استفاده کردند (شکل ۴۲). این سنتز از طریق یک واکنش تراکمی انجام شد و شرایط بهینه شامل استفاده از ۸٪ مولی کاتالیزور روی فریت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد بود. تحت این شرایط، محصولات با بازده بالا در محدوده ۸۵ تا ۹۲٪ تولید شدند [۱۰۷].



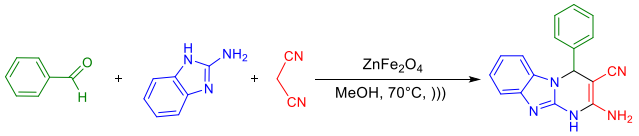
شکل ۳۵. سنتز مشتقات پیریمیدین در حضور روی فریت.



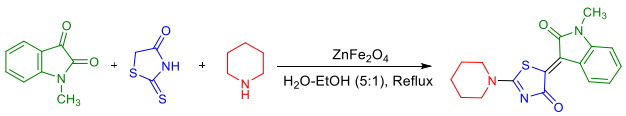
شکل ۳۶. سنتز مشتقات اسپیرو در حضور روی فریت.



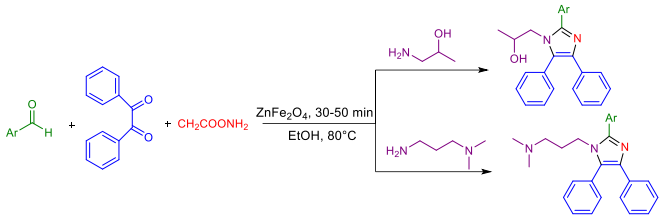
شکل ۳۷. سنتز مشتقات کرومن‌های پیرازول-فیوژن در حضور روی فریت.



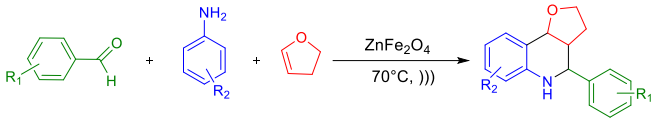
شکل ۳۸. سنتز مشتقات پیریمیدین در حضور روی فریت.



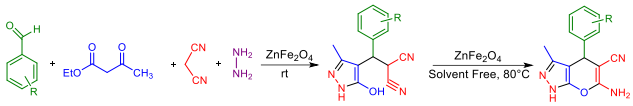
شکل ۳۹. سنتز مشتقات ۲-آمینو-۵-ایساتینیلیدن‌تیازول-۴-اون در حضور روی فریت.



شکل ۴۰. سنتز مشتقات ایمیدازول در حضور روی فریت.



شکل ۴۱. سنتز مشتقات تتراهیدروپیرانوکینولین در حضور روی فریت.



شکل ۴۲. سنتز مشتقات پیراونوپیرازول در حضور روی فریت.

۵-۶-منیزیم فریت ($MgFe_2O_4$) در واکنش‌های چندجزئی

منیزیم فریت به‌عنوان یکی از فریت‌های اسپینلی با ساختار نزدیک به اسپینل نرمال شناخته می‌شود که در آن یون‌های Mg^{2+} در جایگاه‌های تتراهدرال و یون‌های Fe^{3+} در جایگاه‌های اکتاهدرال توزیع یافته‌اند. این آرایش ساختاری باعث پایداری حرارتی بالا، فعالیت سطحی مطلوب و رفتار مغناطیسی قابل‌کنترل می‌شود. حضور اکسیژن‌های سطحی فعال و مراکز اسید-باز در سطح نانوذرات، نقش مؤثری در تسریع واکنش‌های تراکمی، حلقه‌سازی و مسیرهای چندمرحله‌ای دارد و امکان انجام واکنش‌ها در شرایط سبز، شامل محیط‌های آبی یا بدون حلال، را فراهم می‌کند. علاوه بر این، خاصیت مغناطیسی پایدار منیزیم فریت جداسازی آسان کاتالیزور با آهن‌ربا و بازیافت چندباره آن بدون کاهش بازده یا تغییر ساختار کریستالی را ممکن می‌سازد، که این ویژگی آن را به گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای سنتزی پایدار و صنعتی تبدیل می‌کند.

گوپتا و همکاران گزارش کردند که منیزیم فریت می‌تواند سنتز مشتقات ایندول را در یک واکنش سه‌جزئی تحت تابش مایکروویو به‌طور مؤثر کاتالیز کند. این فرایند بدون حلال انجام شده و در زمان کوتاه محصولات را با بازده بالا تشکیل می‌دهد (شکل ۴۳). نانوکاتالیزور منیزیم فریت پس از واکنش به‌آسانی با آهن‌ربا جداسازی شده و حداقل پنج بار بدون افت فعالیت قابل بازیافت است. این روش با گروه‌های عاملی حساس سازگار بوده و برای هر دو نوع آمین اولیه و ثانویه مناسب است. بنابراین، روشی سبز، ساده و کارآمد برای سنتز مشتقات ایندول محسوب می‌شود [۱۰۸].

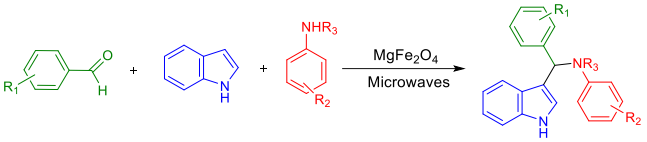
صفایی‌قمی و همکاران سنتز سریع و کارآمد مشتقات تترازول‌دار پیرازین را از طریق یک واکنش چندجزئی شامل ترکیبات α-دی‌کربونیل، ۳،۲-دی‌آمینومالئونیتریل و سدیم آزید در حضور منیزیم فریت و تحت تابش فراصوت گزارش کردند (شکل ۴۴). این روش بدون مراحل پیچیده، در زمان کوتاه و با بازده بالا انجام شد و کاتالیزور منیزیم فریت نیز به‌راحتی بازیافت شد [۱۰۹].

اشتهاردیان و همکاران نانوذرات منیزیم فریت را به‌روش سبز تهیه کرده و از آن‌ها برای سنتز مشتقات کرومن و تتراهیدروبنزوپیران از واکنش آلدهیدها، مالونونیتریل و رزورسینول (یا دایمدون) در اتانول و تحت فراصوت استفاده کردند (شکل ۴۵). این روش در زمان کوتاه و با بازده بالا انجام شد و کاتالیزور منیزیم فریت نیز به‌آسانی با آهن‌ربا جداسازی شده و تا چهار بار بدون افت فعالیت بازیافت شد. سادگی، سرعت، بازده بالا و سازگاری با شیمی سبز از مزایای این مسیر سنتزی است [۱۱۰].

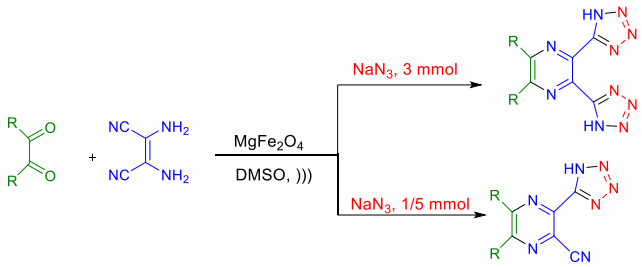
بوراده و همکاران گزارش کردند که نانوذرات منیزیم فریت سنتزشده به‌روش سل-ژل، کاتالیزور بسیار کارآمدی برای واکنش چندجزئی و تولید ۴،۱-دی‌هیدروپیریدین‌ها در شرایط بدون حلال هستند (شکل ۴۶). این کاتالیزور واکنش آلدهیدهای آروماتیک، اتیل‌استواستات و آمونیوم‌استات را به‌سرعت و با بازده بالا پیش می‌برد، با آهن‌ربا به‌آسانی جداسازی می‌شود و بدون افت فعالیت در چندین چرخه قابل‌بازیافت است. سادگی، سرعت، غیرسمی بودن و مقرون‌به‌صرفه بودن از مزایای مهم این روش است [۱۱۱].

لادوله و همکاران سنتز کارآمد مشتقات ۴،۳-دی هیدروپیریمیدین-۲-(H۱)-اون‌ها و تیون‌ها را از طریق واکنش سه‌جزئی بیگینلی میان آلدهید، اتیل‌استواستات و اوره/تیواوره در حضور نانوذرات منیزیم فریت گزارش کردند (شکل ۴۷). این واکنش تحت تابش مایکروویو و بدون حلال انجام شد و

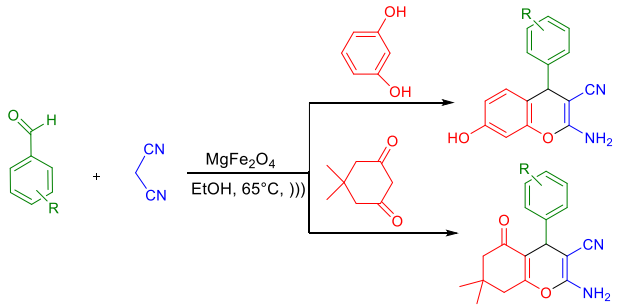
محصولات را با بازده خوب و زمان واکنش کوتاه تولید کرد. سادگی فرایند و جداسازی آسان کاتالیزور از مزایای مهم این روش است [۱۱۲].



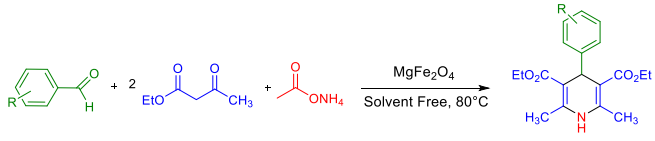
شکل ۴۳. سنتز مشتقات ایندول در حضور منیزیم فریت.



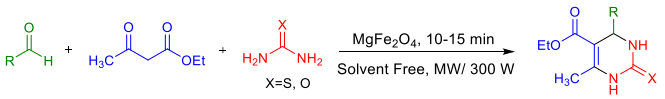
شکل ۴۴. مشتقات تترازول‌دار پیرازین در حضور منیزیم فریت.



شکل ۴۵. سنتز مشتقات کرومن و تتراهیدروبنزوپیران در حضور منیزیم فریت.



شکل ۴۶. سنتز ۴،۱-دی‌هیدروپیریدین‌ها در حضور منیزیم فریت.



شکل ۴۷. سنتز مشتقات ۴،۳-دی هیدروپیریمیدین-۲-(H۱)-اون‌ها و تیون‌ها با استفاده از منیزیم فریت.

۶-چشم‌انداز آینده و چالش‌های پیش‌رو

با توجه به روند رو به رشد استفاده از نانوکاتالیزورهای مغناطیسی در واکنش‌های چند جزئی، انتظار می‌رود فریت‌های اسپینلی در سال‌های آینده جایگاه گسترده‌تری در طراحی مسیرهای سنتزی سبز و پایدار پیدا کنند. آینده این حوزه احتمالاً به سمت طراحی کاتالیزورهایی با سطح ویژه بالاتر، مورفولوژی کنترل‌شده‌تر، مراکز فعال اسیدی-بازی و ردوکس مؤثرتر و پایداری بیشتر در چرخه‌های بازیافت حرکت خواهد کرد. اصلاح سطح فریت‌ها با گروه‌های عاملی آلی، پلیمرها، مایعات یونی یا فلزات فعال می‌تواند نقش مهمی در افزایش گزینش‌پذیری و کارایی کاتالیزوری آن‌ها داشته باشد. همچنین، استفاده از روش‌های سنتز سبز، حلال‌های ایمن، شرایط بدون حلال، تابش فراصوت و مایکروویو می‌تواند مصرف انرژی و تولید پسماند را کاهش دهد. با این حال، چالش‌هایی مانند تجمع نانوذرات، افت فعالیت در بازیافت‌های طولانی‌مدت، کنترل دقیق ترکیب سطحی، بررسی سمیت احتمالی و ارزیابی عملکرد در مقیاس صنعتی همچنان نیازمند مطالعه بیشتر است. بنابراین، تلفیق طراحی نانوساختار، اصلاح سطح و اصول شیمی سبز می‌تواند زمینه توسعه کاتالیزورهای فریتی کارآمدتر، پایدارتر و قابل‌استفاده در سنتزهای دارویی و صنعتی را فراهم سازد.

۷-نتیجه گیری

بر اساس مباحث ارائه‌شده در این مقاله، نانوذرات فریت اسپینلی MFe_2O_4 شامل $CoFe_2O_4$، $NiFe_2O_4$، $CuFe_2O_4$، $ZnFe_2O_4$، $MnFe_2O_4$، $MgFe_2O_4$ به عنوان نانوکاتالیزورهای مؤثر و پایدار در طیف گسترده‌ای از واکنش‌های چندجزئی آلی نقش بسزایی ایفا می‌کنند. ساختار اسپینلی این ترکیبات، که شامل توزیع ویژه کاتیون‌ها در سایت‌های تتراهدرال و اکتاهدرال است، منجر به ایجاد مراکز فعال اسیدی-بازی می‌شود. مراکزی که در افزایش الکتروفیلیسیته، فعال‌سازی گروه‌های کربونیل، تسریع انتقال الکترون و تثبیت حدواسط‌ها نقش کلیدی دارند. به همین دلیل، فریت‌ها قادرند واکنش‌های مهمی همچون تراکمی، افزایشی مایکل، حلقه‌سازی، جانشینی نوکلئوفیلی را با بازده بالا، زمان کوتاه و انتخاب‌پذیری مناسب تسهیل کنند. کاربرد این نانوکاتالیزورها در واکنش‌های چندجزئی منجر به توسعه‌ی مسیرهای سنتزی ساده‌تر، سبزتر و مقرون‌به‌صرفه‌تر شده است. استفاده از آن‌ها غالباً نیاز به حلال‌های آلی را کاهش داده و امکان انجام واکنش در آب یا شرایط بدون حلال را فراهم کرده است. به‌طور کلی، بررسی‌های

انجام‌شده نشان می‌دهد که نانوذرات فریت اسپینلی نه‌تنها به‌عنوان نانوکاتالیزورهای قدرتمند در واکنش‌های چندجزئی عمل می‌کنند، بلکه با ارائه بازده بالا، پایداری مناسب، قابلیت استفاده مجدد و سازگاری با اصول شیمی سبز، چشم‌انداز گسترده‌ای برای طراحی مسیرهای سنتزی نوین و توسعه فناوری‌های کاتالیزوری پایدار فراهم می‌سازند. این یافته‌ها می‌توانند مبنایی برای تحقیقات آینده در زمینه اصلاح سطح، مهندسی ساختار و گسترش دامنه کاربردهای این نانوکاتالیزورها در سنتز ترکیبات پیچیده‌تر آلی و دارویی باشند.

مراجع

[1] W. Huang, J. Jiang, T. Mandal, Synth. Commun. **51**, 2397 (**2021**).
[2] H. Veisi, M. Pirhayati, P. Mohammadi, T. Tamoradi, S. Hemmati, B. Karmakar, RSC Adv. **13**, 20530 (**2023**).
[3] D. Das, ChemistrySelect **1**, 1959 (**2016**).
[4] S. R. Shakor, S. Taghavi Fardood, A. Naghipour, Iran. J. Catal. **15**, (**2025**).
[5] C. Rümenapp, B. Gleich, A. Haase, Pharm. Res. **29**, 1165 (**2012**).
[6] D. D. Stueber, J. Villanova, I. Aponte, Z. Xiao, V. L. Colvin, Pharmaceutics **13**, 943 (**2021**).
[7] F. Ajormal, F. Moradnia, S. Taghavi Fardood, A. Ramazani, J. Chem. Rev. **2**, 90 (**2020**).
[8] I. Ahmad, M. Kedhim, Y. Jadeja, G. Sangwan, A. Kashyap, S. Shomurotova, M. Kazemi, R. Javahershenas, Nanoscale Adv. **7**, 3189 (**2025**).
[9] Z. Ma, J. Mohapatra, K. Wei, J. P. Liu, S. Sun, Chem. Rev. **123**, 3904 (**2023**).
[10] T. N. Pham, T. Q. Huy, A. -T. Le, RSC Adv. **10**, 31622 (**2020**).
[11] M. Gruselle, J. Organomet. Chem. **793**, 93 (**2015**).
[12] Z. Wang, J. You, J. Li, J. Xu, X. Li, H. Zhang, Catal. Sci. Technol. **13**, 274 (**2023**).
[13] R. Jasrotia, N. Jaswal, J. Prakash, C. C. Kit, J. Singh, A. Kandwal, J. Magnes. Alloy **12**, 490 (**2024**).
[14] B. Anjaneyulu, Chinmay, V. Chauhan, S. A. Carabineiro, M. Afshari, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. **34**, 1887 (**2024**).
[15] A. Soufi, H. Hajjaoui, R. Elmoubarki, M. Abdennouri, S. Qourzal, N. Barka, Appl. Surf. Sci. Adv. **6**, 100145 (**2021**).
[16] S. Qiao, N. Zhang, H. Wu, M. Hanas, Synth. Commun. **51**, 2873 (**2021**).
[17] P. Mohapatra, S. Behera, S. Sahoo, A. Mishra, N. K. Satapathy, L. Shubhadarshinee, B. R. Jali, A. K. Barick, P. Mohapatra, Inorg. Nano-Met. Chem. **56**, 495 (**2026**).
[18] A. Singh, M. Zaidi, P. Sah, R. Saxena, Eur. J. Adv. Eng. Technol **5**, 350 (**2018**).
[19] G. Katoch, R. Jasrotia, J. Prakash, A. Verma, A. Kandwal, S. K. Godara, R. Verma, V. Raja, G. Kumar, Mater. Today:. Proc. (**2023**).
[20] A. I. Borhan, D. Ghercă, A. R. Iordan, M. N. Palamaru, Ferrite Nanostructured Magnetic Materials 17 (**2023**).
[21] S. J. Salih, W. M. Mahmood, Heliyon **9**, (**2023**).
[22] S. Gaffar, A. Kumar, U. Riaz, J. Electroceram. **51**, 246 (**2023**).
[23] A. Akbar, M. B. Lakshmi, T. K. Das, M. Ghosh, J. Water Process Eng. **71**, 107259 (**2025**).
[24] B. Mahesh, Results Eng. **21**, 101702 (**2024**).
[25] K. K. Kefeni, T. A. Msagati, B. B. Mamba, Mater. Sci. Eng., B **215**, 37 (**2017**).
[26] Z. Zhang, Y. Liu, G. Yao, G. Zu, X. Zhang, J. Ma, Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct. **45**, 122 (**2012**).
[27] Z. Zhang, Y. Liu, G. Yao, G. Zu, Y. Hao, Int. J. Appl. Ceram. Technol. **10**, 142 (**2013**).
[28] S. Ahmad, S. Ali, I. Ullah, M. Zobaer, A. Albakri, T. Muhammad, Sci. Rep. **11**, 16190 (**2021**).
[29] A. Almahri, J. Mater. Res. Technol. **17**, 2935 (**2022**).
[30] L. Banaj, S. Agrawal, Curr. Appl. Phys. **56**, 47 (**2023**).
[31] H. Al-Madhagi, V. Yazbik, W. Abdelwahed, L. Alchab, Bionanoscience **13**, 853 (**2023**).
[32] Y. Krishnan, K. Babu, S. Sakkaraiyan, A. Dinesh, A. Shanmugam, K. Radhakrishnan, M. Ayyar, Semiconductors **58**, 721 (**2024**).
[33] D. Abisha, S. Gibin, V. PremKumar, A. Mariappan, Heliyon **9**, (**2023**).
[34] M. Chithra, C. Anumol, V. Argish, B. Sahu, S. C. Sahoo, J. Mater. Sci. Mater. Electron. **34**, 806 (**2023**).
[35] P. Roy, S. M. Hoque, S. Akter, S. I. Liba, S. Choudhury, Heliyon **10**, (**2024**).
[36] S. Ahmed, M. Oumezzine, E. -K. Hlil, J. Mol. Struct. **1235**, 130262 (**2021**).
[37] Q. Y. Tamboli, P. D. Mhase, I. Bushnak, A. M. Alshehri, A. G. Al-Sehemi, S. M. Patange, K. R. Zakde, Solid State Sci. 108041 (**2025**).
[38] A. Sutka, G. Mezinskis, Front. Mater. Sci. **6**, 128 (**2012**).
[39] A. I. Borhan, A. R. Iordan, D. Ghercă, M. N. Palamaru, Ferrite Nanostructured Magnetic Materials 103 (**2023**).
[40] F. Moradnia, S. Taghavi Fardood, A. Ramazani, B. -K. Min, S. W. Joo, R. S. Varma, J. Cleaner Prod. **288**, 125632 (**2021**).
[41] Y. Liu, P. Wang, B. Gojenko, J. Yu, L. Wei, D. Luo, T. Xiao, Environ. Pollut. **291**, 118209 (**2021**).
[42] A. Vedrtnam, K. Kalauni, S. Dubey, A. Kumar, AIMS Mater. Sci. **7**, 800 (**2020**).
[43] N. M. Refat, M. Y. Nassar, S. A. Sadeek, RSC Adv. **12**, 25081 (**2022**).
[44] M. Adibi, S. M. Mirkazemi, S. Alamolhoda, Appl. Phys. A **127**, 497 (**2021**).
[45] J. J. Sherin, T. Bessy, S. Asha, C. V. Kumar, D. Huessien, M. Bindhu, R. A. Rasheed, K. M. Alarjani, Environ. Res. **208**, 112687 (**2022**).
[46] R. Melo, F. Silva, K. Moura, A. De Menezes, F. Sinfrônio, J. Magn. Magn. Mater. **381**, 109 (**2015**).
[47] J. Kurian, M. J. Mathew, J. Magn. Magn. Mater. **451**, 121 (**2018**).
[48] A. Sukoviene, S. Ali, A. Jagminas, S. Ramanavicius, Appl. Sci. **15**, 857 (**2025**).
[49] Y. Slimani, E. Hannachi, Synthesis of ferrite nanoparticles using sonochemical methods, Ferrite Nanostructured Magnetic Materials, Elsevier2023, pp. 121.
[50] D. Ghanbari, M. Salavati-Niasari, M. Ghasemi-Kooch, J. Ind. Eng. Chem. **20**, 3970 (**2014**).
[51] M. S. Amulya, H. Nagaswarupa, M. A. Kumar, C. Ravikumar, S. Prashantha, K. Kusuma, Appl. Surf. Sci. Adv. **1**, 100023 (**2020**).

[81] M. A. K, V. D. V, G. A. G, U. B. K, Polycyc. Aromatic Compounds **45**, 490 (**2025**).
[82] K. Pradhan, Iran. J. Catal. **13**, (**2023**).
[83] S. Gudala, A. Sharma, A. Lankada, R. Liu, A. Jha, S. Penta, O. I. Dar, J. Yang, ACS Omega **9**, 38262 (**2024**).
[84] R. Meghyasi, J. Safaei-Ghomi, M. A. Sharif, J. Chem. Res. **40**, 397 (**2016**).
[85] M. Saha, K. Pradhan, A. R. Das, RSC Adv. **6**, 55033 (**2016**).
[86] D. Sanap, L. Avhad, S. Ahire, M. Mirzaei, D. Kumar, S. Ghotekar, N. D. Gaikwad, Res. Chem. Intermed. **50**, 3687 (**2024**).
[87] K. Pradhan, S. Paul, A. R. Das, Catal. Sci. Technol. **4**, 822 (**2014**).
[88] M. A. E. A. A. A. El-Remaily, A. M. Abu-Dief, Tetrahedron **71**, 2579 (**2015**).
[89] H. Naeimi, A. Didar, J. Mol. Struct. **1137**, 626 (**2017**).
[90] A. H. Cahyana, A. R. Liandi, Y. Yulizar, Y. Romdoni, T. P. Wendari, Ceram. Int. **47**, 21373 (**2021**).
[91] J. K. Rajput, P. Arora, G. Kaur, M. Kaur, Ultrason. Sonochem. **26**, 229 (**2015**).
[92] M. L. Kantam, J. Yadav, S. Laha, S. Jha, Synlett **2009**, 1791 (**2009**).
[93] J. -Y. Zhang, X. Huang, Q. -Y. Shen, J. -Y. Wang, G.-H. Song, Chin. Chem. Lett. **29**, 197 (**2018**).
[94] R. Ghahremanzadeh, Z. Rashid, A. H. Zarnani, H. Naeimi, Appl. Catal., A **467**, 270 (**2013**).
[95] H. Naeimi, Z. Rashid, A. H. Zarnani, R. Ghahremanzadeh, New J. Chem. **38**, 348 (**2014**).
[96] M. R. Walle, D. N. Pansare, S. Kamble, R. P. Pawar, R. D. Ingale, Eur. Chem. Bull. **8**, 101 (**2019**).
[97] H. -F. Zhang, R. Jialon, Biol. Mol. Chem. **1**, 82 (**2023**).
[98] S. Moradi, M. Moradian, H. Naeimi, Acta Chim. Slov. **69**, 349 (**2022**).
[99] S. B. Gaikwad, K. Puri, Int. J. Sci. Res. Sci & Technol. **11**, 318 (**2024**).
[100] A. Khazaei, A. Ranjbaran, F. Abbasi, M. Khazaei, A. R. Moosavi-Zare, RSC Adv. **5**, 13643 (**2015**).
[101] K. Debnath, A. Pramanik, Tetrahedron Lett. **56**, 1654 (**2015**).
[102] K. De, P. Bhanja, A. Bhaumik, C. Mukhopadhyay, ChemistrySelect **2**, 4857 (**2017**).
[103] P. Chavan, S. Bangale, D. Pansare, R. Shelke, S. Jadhav, S. Tupare, D. Kamble, M. Rai, J. Heterocycl. Chem. **57**, 3326 (**2020**).
[104] K. De, C. Mukhopadhyay, ChemistrySelect **3**, 6873 (**2018**).
[105] A. A. Marzouk, A. M. Abu-Dief, A. A. Abdelhamid, Appl. Organomet. Chem. **32**, e3794 (**2018**).
[106] S. Jadhav, M. Farooqui, P. Chavan, S. Hussain, M. Rai, Polycyc. Aromatic Compounds **42**, 2067 (**2022**).
[107] J. Safaei-Ghomi, H. Shahbazi-Alavi, E. Heidari-Baghbahadorani, J. Chem. Res. **39**, 410 (**2015**).
[108] D. Gupta, P. P. Singh, Synthesis **55**, 3153 (**2023**).
[109] J. Safaei-Ghomi, S. Paymard-Samani, H. Shahbazi-Alavi, J. Nanostruct. **8**, 383 (**2018**).
[110] B. Eshtehardian, M. Rouhani, Z. Mirjafary, J. Iran. Chemi. Soc. **17**, 469 (**2020**).
[111] R. M. Borade, S. B. Kale, P. P. Khirade, K. M. Jadhav, R.P. Pawar, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. **34**, 1104 (**2024**).
[112] C. A. Ladole, N. G. Salunkhe, R. S. Bhaskar, A. S. Aswar, Eur. J. Chem. **5**, 122 (**2014**).
[52] B. Mondal, M. Kundu, S.P. Mandal, R. Saha, U.K. Roy, A. Roychowdhury, D. Das, ACS omega **4**, 13845 (**2019**).
[53] J. Saffari, D. Ghanbari, N. Mir, K. Khandan-Barani, J. Ind. Eng. Chem. **20**, 4119 (**2014**).
[54] Y. V. Sukhatskiy, M. Shepida, S. Korniy, Mater. Sci. **59**, 487 (**2023**).
[55] S. Dichayal, V. Murade, S. Deshmukh, S. Pansambal, D. Hase, R. Oza, J. Chem. Rev. **6**, 514 (**2024**).
[56] N. El Messaoudi, Z. Ciğeroğlu, Z. M. Şenol, E. S. Kazan-Kaya, Y. Fernine, S. Gubernat, Z. Lopicic, Biomass Convers. Biorefin. **15**, 99 (**2025**).
[57] T. A. Wani, G. Suresh, Adv. Sustain. Syst. **6**, 2200035 (**2022**).
[58] S. Taghavi Fardood, F. Yekke Zare, F. Moradnia, A. Ramazani, J. Rare Earths **43**, 736 (**2025**).
[59] F. Moradnia, S. Taghavi Fardood, A. Ramazani, Appl. Organomet. Chem. **38**, e7315 (**2024**).
[60] D. A. H. Harki, A. Naghipour, S. Taghavi Fardood, Case Stud. Chem. Environ. Eng. **10**, 101016 (**2024**).
[61] M. T. Kiani, A. Ramazani, S. Rahmani, S. Taghavi Fardood, Int. J. Environ. Anal. Chem. **104**, 2895 (**2024**).
[62] M. T. Kiani, A. Ramazani, S. Taghavi Fardood, Appl. Organomet. Chem. **37**, e7053 (**2023**).
[63] S. J. Salih, W. M. Mahmood, Heliyon **9**, e16601 (**2023**).
[64] M. -N. Chen, L. -P. Mo, Z. -S. Cui, Z. -H. Zhang, Curr. Opin. Green Sustain. Chem. **15**, 27 (**2019**).
[65] S. Taghavi Fardood, A. Ramazani, S. Moradi, J. Sol-Gel Sci. Technol. **82**, 432 (**2017**).
[66] R. Ali, S. A. Hussein, M. R. Znad, M. N. Al-Delfi, Chem. Afr. **8**, 839 (**2025**).
[67] A. R. Liandi, A. H. Cahyana, A. J. F. Kusumah, A. Lupitasari, D. N. Alfariza, R. Nuraini, R. W. Sari, F. C. Kusumasari, Case Stud. Chem. Environ. Eng. **7**, 100303 (**2023**).
[68] M. Amiri, K. Eskandari, M. Salavati-Niasari, Adv. Colloid Interface Sci. **271**, 101982 (**2019**).
[69] H. Ahankar, S. Taghavi Fardood, A. Ramazani, Iran. J. Catal. **10**, 195 (**2020**).
[70] H. P. Mota, J. M. Anghinoni, E. C. Silva, P. Macchion, S. S. Ferreira, J. F. de Souza, E. J. Lenardão, A. R. Fajardo, J. Organomet. Chem. **1025**, 123478 (**2025**).
[71] A. H. Cahyana, B. Ardiansah, A. Mubardiani, AIP Conf. Proc. **2023**, 020057 (**2018**).
[72] K. K. Senapati, C. Borgohain, P. Phukan, J. Mol. Catal. A: Chem. **339**, 24 (**2011**).
[73] J. K. Rajput, G. Kaur, Catal. Sci. Technol. **4**, 142 (**2014**).
[74] M. Abd El Aleem Ali Ali El-Remaily, H. A. Hamad, J. Mol. Catal. A: Chem. **404-405**, 148 (**2015**).
[75] M. Mishra, A. Nizam, K. J. Jomon, K. Tadaparthi, Russ. J. Org. Chem. **55**, 1925 (**2019**).
[76] Y. Pourshojaei, F. Zolala, K. Eskandari, M. Talebi, L. Morsali, M. Amiri, A. Khodadadi, R. Shamsimeymandi, E. Faghih-Mirzaei, A. Asadipour, J. Nanosci. Nanotechnol. **20**, 3206 (**2020**).
[77] H. Ahankar, A. Ramazani, S. W. Joo, Res. Chem. Intermed. **42**, 2487 (**2016**).
[78] H. Ahankar, A. Ramazani, K. Slepokura, T. Lis, S.W. Joo, Turk. J. Chem. **42**, 719 (**2018**).
[79] S. H. Oktavia, A. H. Cahyana, R. T. Yunarti, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **902**, 012006 (**2020**).
[80] A. H. Cahyana, A. R. Liandi, Y. Safitri, R. T. Yunarti, Rasayan J. Chem **13**, 1491 (**2020**).