



## سنتز نانو کاتالیزور فلزی جدید $Ce_2Sn_2O_7$ و قابل بازیافت برای واکنش سه جزئی و کارآمد (بیگینلی) از مدل ۳و۴- دی هیدروپیریمیدین (۲ اچ) اون

فاطمه امارلو<sup>۱</sup>، راحله ژبانی<sup>۱\*</sup>، علیرضا متولی زاده کاخکی<sup>۱</sup>، ملیحه سادات حسینی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>گروه شیمی، واحد نیشابور، دانشگاه آزاد اسلامی، نیشابور، ایران

<sup>۲</sup>مرکز تحقیقات فناوری و فراورش مواد نو، گروه شیمی، واحد نیشابور، دانشگاه آزاد اسلامی، نیشابور، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۹/۰۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۱۲/۰۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۱/۱۲/۱۷

### چکیده

یکی از واکنش‌های مهم و مفید دی هیدرو پیریمیدینون ها هستند که در زمینه‌های مختلف از جمله فعالیت‌های دارویی و زیست شناختی کاربرد دارند. هدف این مطالعه سنتز نانوذره  $Ce_2Sn_2O_7$  NPs، بررسی عملکرد آن‌ها بر واکنش سه جزئی و کارآمد ۳و۴- دی هیدروپیریمیدین (۲ اچ) اون می‌باشد. تجزیه و تحلیل ساختار و مورفولوژی نانوذرات توسط آنالیزهای EDX، TEM، SEM، FT-IR انجام و تأثیر پارامترهای مختلف مانند حلال، دما، زمان، مقدار کاتالیزور و سوبسترا بر روند واکنش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد واکنش ۳و۴- دی هیدروپیریمیدین (۲ اچ) اون در حضور ۵mg کاتالیزور  $Ce_2Sn_2O_7$  در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت نیم ساعت، در شرایط بدون حلال دارای ۹۲٪ راندمان و در حضور حلال اتانول بهترین راندمان را داشت. نانو کاتالیزور  $Ce_2Sn_2O_7$  توسط یک مغناطیس جدا شد. بعد از ۱۰ بار استفاده عملکرد آن‌ها کاهش کمی داشت. نانوذرات مورد استفاده دارای خواص برجسته‌ای از جمله دوام حرارتی، خواص مکانیکی بالا، مکان‌های فعال خوب و سطح تماس بسیار زیاد، امکان استفاده در چندین واکنش را داشتند.

واژه های کلیدی: نانوذرات، سنتز سبز، کاتالیزور، بازیافت، شیمی سبز.

### ۱. مقدمه

رویکرد شیمی سبز فوتوکاتالیز در زمینه تخریب آلودگی، به دلیل روش سودمند و عملکرد عالی در کانی‌سازی، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. تحقیقات زیادی برای ایجاد فوتوکاتالیست‌های سبز واکنش گر نور مرئی، به منظور افزایش استفاده از نور

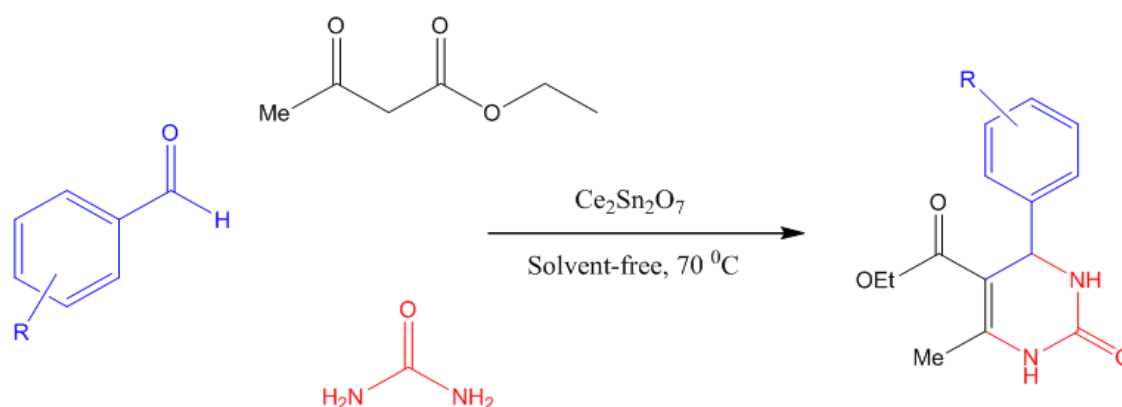
\*عهده دار مکاتبات: راحله ژبانی

نشانی: گروه شیمی، واحد نیشابور، دانشگاه آزاد اسلامی، نیشابور، ایران

پست الکترونیک: E-mail: R\_zhiani2006@yahoo.com

تلفن: ۰۲۳۳۲۳۹۴۲۸۹

خورشید برای تخریب آلاینده‌ها انجام شده است [۷-۱]. سنتز  $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  (سنتز لانتانید) با توجه به کاربردهای مؤثر آنها در زمینه‌های متعدد مورد توجه است [۸-۱۶]. چندین تکنیک پیشنهادی برای تولید مواد لانتانید قلع وجود دارد [۱۷-۲۱]، با این حال، به دلیل استفاده از مخلوط‌های شیمیایی خطرناک و روش‌های پیچیده تولید، گران‌قیمت بوده و سازگار با محیط‌زیست نیستند. بنابراین، نیاز شدیدی به ارائه روشی غیرخطرناک و سبز برای تولید لانتانید وجود دارد. عملکرد نانومواد به شدت تحت تأثیر اندازه و خلوص دانه و همچنین شکل آنهاست. از این رو، تولید نانومواد خالص با شکل و ابعاد کنترل شده، بسیار مهم است [۲۲-۲۵]. نانوکاتالیست‌های لانتانید دارای دو مشکل جدی هستند: نخست، لایه بیرونی کوچکی که منجر به جذب ضعیف واکنش‌دهنده‌ها می‌شود و دوم، توانایی برداشت نور ضعیف به دلیل ابعاد آنها. ابعاد نانوذره باعث کاهش پراکندگی داخلی می‌شود که این امر سبب بازده کوانتومی پایین می‌شود. سنگ لانتانید با سطح بیرونی وسیع برای جذب مولکول‌های متقابل و ابعاد ذرات بزرگ‌تر (به دلیل افزایش پراکندگی داخلی برای افزایش قابلیت برداشت نور)، می‌تواند راه حل خوبی برای این مشکل باشد. یک نانوماده با اندازه ذرات بزرگ‌تر می‌تواند سطح کمتری داشته باشد، بنابراین، مساحت سطح بالا با اندازه ذرات بزرگ‌تر، امکان‌پذیر نیست [۲۶-۲۷]. پیتر بیچینلی دانشمند ایتالیایی در سال ۱۹۸۱ یک واکنش چند جزئی را گزارش کرد که واکنش شامل مواد اولیه، بنزآلدئید، اتیل استواتات و اوره می‌باشد [۲۸]. در سال‌های اخیر، کاتالیزگرهای جدیدی برای سنتز مشتق‌های دی هیدروپیریمیدینون مورد استفاده قرار گرفته است که از جمله می‌توان به نیکل تثبیت شده بر روی نانوذرات سیلیکا [۲۹]،  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/\text{MCM}-41$  [۳۰]،  $\text{O}$ ،  $\text{N}$  - بیس (تری متیل سیلیل) استامید [۳۱]، مشتق‌های پرولین [۳۲]، استیک اسید [۳۳]، کلرو استیک اسید [۳۴] و  $\text{MCl}_2/\text{HOAc}$  [۳۵] اشاره نمود. اخیراً، پیشرفت‌هایی در تولید نانومواد با ساختار پیچیده را ممکن ساخته، به عنوان کاتالیزور در واکنش‌های چندجزئی مورد استفاده قرار می‌گی است [۳۶-۳۷]. در این مطالعه یک روش هیدروترمال مناسب برای تشکیل  $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  پیشنهاد شد. واکنش ۳ و ۴- دی هیدروپیریمیدین (۲ اچ) اون توسط کاتالیزور  $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  انجام شد که دارای صرفه اقتصادی، سازگار با محیط زیست و سطح تماس بالا بود (شکل ۱).



شکل ۱. واکنش ۳ و ۴- دی هیدروپیریمیدین (۲ اچ) اون در حضور کاتالیزور  $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

## ۲. مواد و روش ها

مواد شیمیایی از Merck و Fluka با خلوص بالا خریداری شد. نقاط ذوب در لوله موین با استفاده از دستگاه Electrothermal 9100 تعیین شد. طیف FTIR توسط دستگاه VERTEX 70 (Bruker) ثبت شد. اندازه ذرات و ساختار نانوذره با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری CM10 فیلیپس در ۱۰۰ کیلوولت، مشاهده شد. داده‌های پراش اشعه ایکس با استفاده از مدل Bruker D8 Advance با تشعشع Cuka به دست آمد. تجزیه و تحلیل ترموگراویمتری (TGA) بر روی یک NETZSCH STA449F3 با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه، در زیر نیتروژن انجام شد. طیف‌های  $^1\text{H}$  و  $^{13}\text{C}$  NMR بر روی طیف‌سنج BRUKER DRX-300 AVANCE در فرکانس‌های ۳۰۰/۱۳ و ۷۵/۴۶ مگاهرتز و در طیف‌سنج BRUKER DRX-400 AVANCE به ترتیب در فرکانس‌های ۴۰۰/۲۲ و ۱۰۰/۶۳ مگا هرتز ثبت شدند. تجزیه و تحلیل عنصری برای C، H و N با استفاده از یک تحلیلگر Heraeus CHN-O-Rapid انجام شد. تعیین خلوص محصولات و نظارت بر واکنش توسط TLC بر روی صفحات پلی‌گرام سیلیکاژل SILG/UV 254 انجام شد. طیف‌های جرمی توسط طیف‌سنج جرمی Shimadzu GCMS-QP5050 ثبت شد.

### ۲-۱. روش سنتز نانوذرات $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

محلولی حاوی ۱/۲ mmol قلع (IV) کلرید پنتا هیدرات و ۱/۲ mmol نیترات سریم به صورت قطره ای (۱۷ دقیقه) در دمای محیطی ایجاد شد. و محلول حاصل دارای  $\text{pH}=7$  بود. دمای محلول به ۶۰ درجه سانتیگراد افزایش یافت و به مدت ۲۲ ساعت به طور مداوم هم زده شد. محصول به دست آمده سانتریفیوژ شد، با اتانول شسته و سپس در آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. محصول نهایی در دو درجه حرارت متغیر (۵۲۰ درجه سانتیگراد و ۷۸۰ درجه سانتیگراد) در یک کوره به مدت ۴/۵ ساعت گذاشته شد.

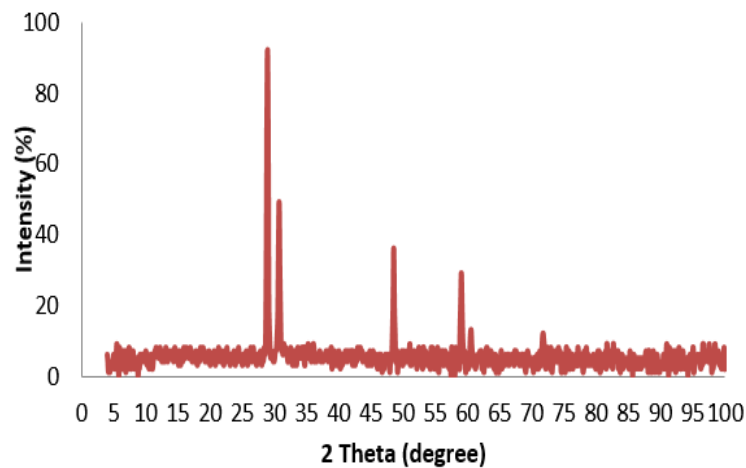
### ۲-۲. روش عمومی تولید واکنش $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ - دی هیدروپیروپی میدین (۲ج) اون

آلدئید آروماتیک (۰/۱۵ میلی مول)، اتیل استواسات (۰/۲ میلی مول)، اوره (۰/۱۲ گرم)، حلال (۵ سی سی)، کاتالیزور (۰/۱۰ گرم) را در بالن ریخته سپس مواد فوق را در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد قرار داده و هر نیم ساعت توسط TLC چک شد. پس از آنکه تکمیل واکنش با TLC تایید گردید، رسوبات در دستگاه آون خشک سپس برای خالص سازی بیشتر با حلال متانول سرد، مجدد شستشو داده و در دمای  $60^\circ\text{C}$  خشک شد [۳۷].

## ۳. نتایج و بحث

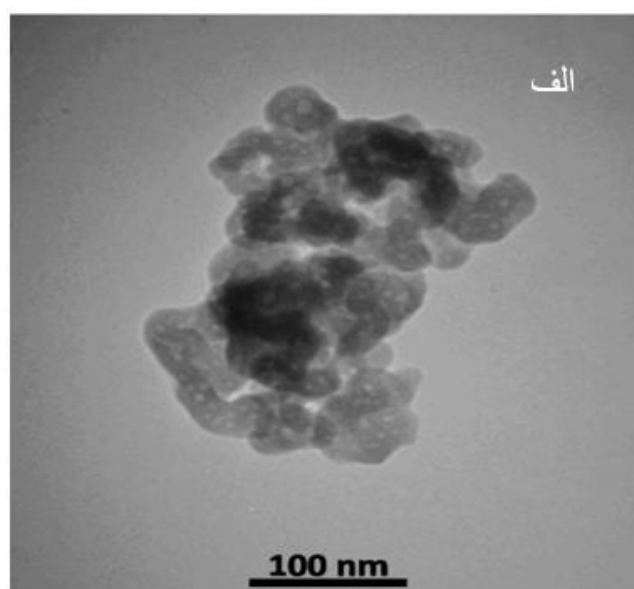
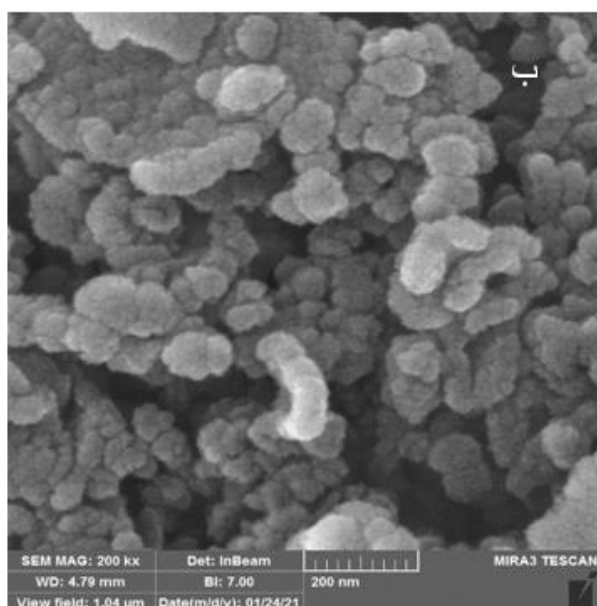
برای بررسی نانو ساختار از آنالیز XRD، که یک روش عالی برای تعیین آناتومی کریستال و ابعاد متوسط کریستالی استفاده شد. آنالیز XRD، از نانو ساختار  $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  NPs در شکل ۲ نشان داده شده است، کل پیک‌های پراش به طور مناسب با فلوریت

خالص  $Ce_2Sn_2O_7$  NPs موازی شد و هیچ ناخالصی در این طرح مشاهده نشد. همه پیک‌های شکل ۲ با  $Ce_2Sn_2O_7$  هماهنگ بودند (JCPDS شماره ۱۳-۰۱۸۵).



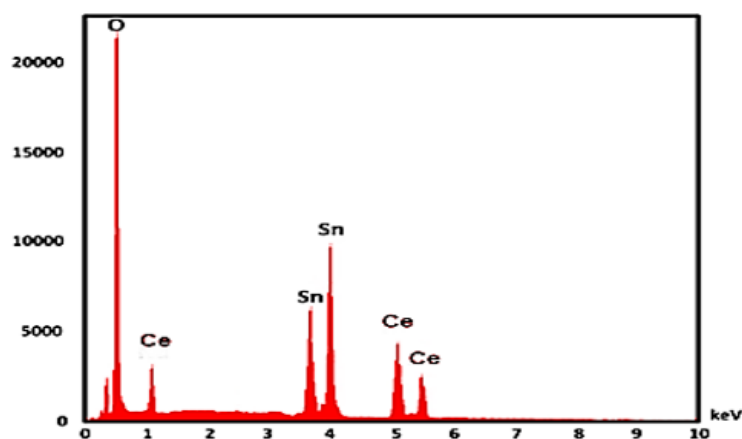
شکل ۲. تجزیه و تحلیل XRD از  $Ce_2Sn_2O_7$  NPs

با استفاده از SEM شکل ۳ و چپش مزوپور مشخص شد. نانوذرات  $Ce_2Sn_2O_7$  دارای آناتومی کروی با ابعاد ثابت مشاهده شد. این تصاویر نشان داد که این مواد حاوی کره‌هایی به قطر حدود ۵۰ نانومتر به شکل دیواره‌هایی هستند که دسترسی راحت به سطح بالایی را فراهم می‌کنند. عکس‌های SEM و TEM آرایش منظم  $Ce_2Sn_2O_7$  را بدون تشکیل ذرات اضافی در خارج از  $Ce_2Sn_2O_7$  نشان دادند (شکل ۳).



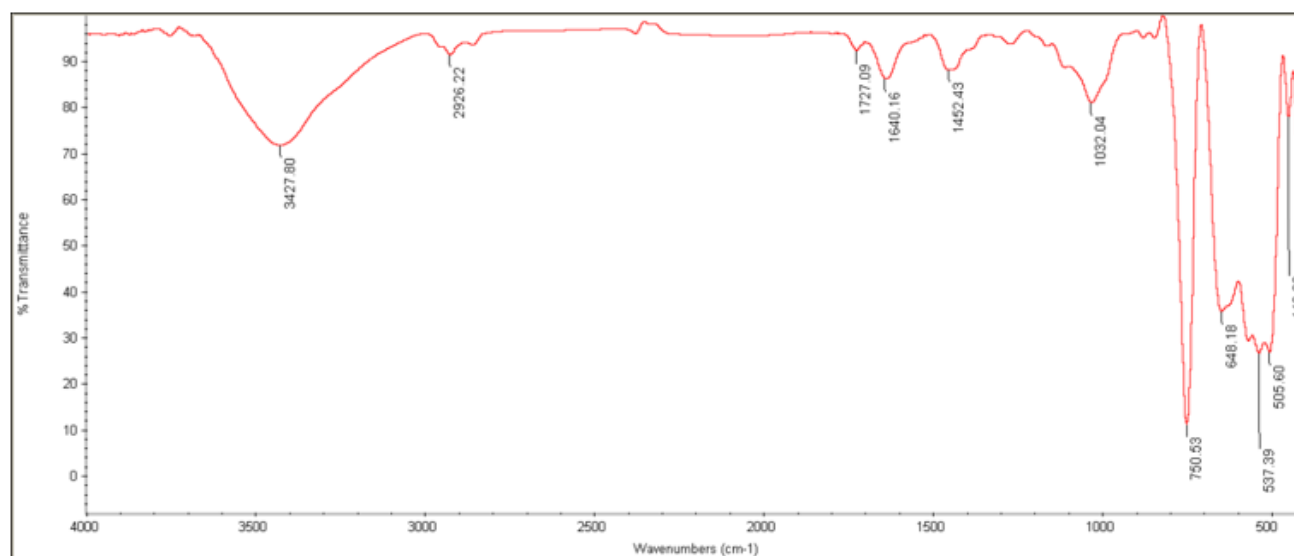
شکل ۳. تصاویر از  $Ce_2Sn_2O_7$  NPs (الف SEM، ب TEM)

تجزیه و تحلیل EDS برای بررسی عناصر موجود در سطح  $Ce_2Sn_2O_7$  انجام شد. طیف EDS از  $Ce_2Sn_2O_7$  در شکل ۴ نشان داده شده است. که حضور  $Ce$ ،  $Sn$  و  $O$  ساختار مناسب  $Ce_2Sn_2O_7$  را تایید می کند.



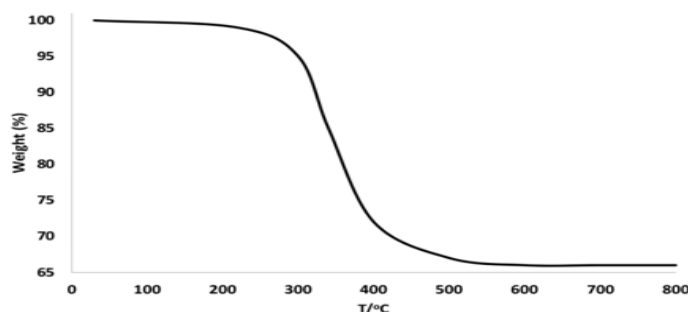
شکل ۴. طیف EDS از  $Ce_2Sn_2O_7$  NPs

طیف سنجی FT-IR برای بررسی تغییرات در سطح کاتالیزور سنتز شده به کار گرفته شد. طیف FT-IR از نانوذره  $Ce_2Sn_2O_7$  در شکل ۵ نشان داده شده است. اوج ارتعاشات کششی (Ce-O) و (Sn-O) در ناحیه  $537$  و  $750$   $cm^{-1}$  قرار داشتند.

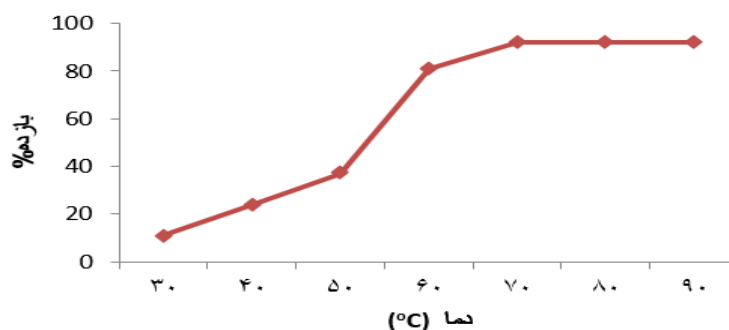


شکل ۵. طیف FT-IR نانوذرات  $Ce_2Sn_2O_7$ .

برای اثبات پایداری حرارتی آنالیز TGA این مواد در دماهای مختلف (از دمای اتاق تا  $750$  درجه سانتیگراد) انجام شد. شکل ۶ تجزیه و تحلیل TGA نانو ذرات  $Ce_2Sn_2O_7$  را نشان می دهد. منحنی TGA نانوذرات  $Ce_2Sn_2O_7$  کاهش وزن را در دمای  $70$  درجه سانتیگراد تا  $280$  درجه سانتیگراد نشان دادند. به دلیل تجزیه لیگاند کاهش وزن قابل توجهی ( $32\%$ ) در  $400$  درجه سانتیگراد نشان داد.

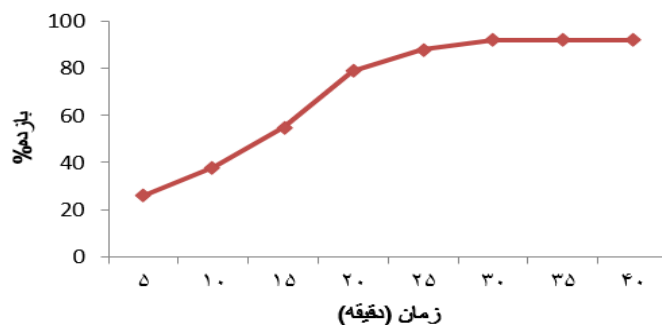
شکل ۶. نمودار TGA از Ce<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

نتایج تأثیر شدید دما را بر سنتز ۴و۳- دی هیدروپیریمیدین (۲ اچ) اون نشان داد. عملکرد سنتز ۴و۳- دی هیدروپیریمیدین (۲ اچ) اون با افزایش دما از ۳۰ به ۶۰ درجه سانتی گراد بررسی شد. همچنین راندمان واکنش و دما رابطه مستقیم دارند. با این وجود، کاپیتولاسیون در ۶۰-۸۰ °C تغییر نکرد. بنابراین کمترین دما برای سنتز ۴و۳- دی هیدروپیریمیدین (۲ اچ) اون، ۶۰ درجه سانتی گراد تعیین شد (شکل ۷).



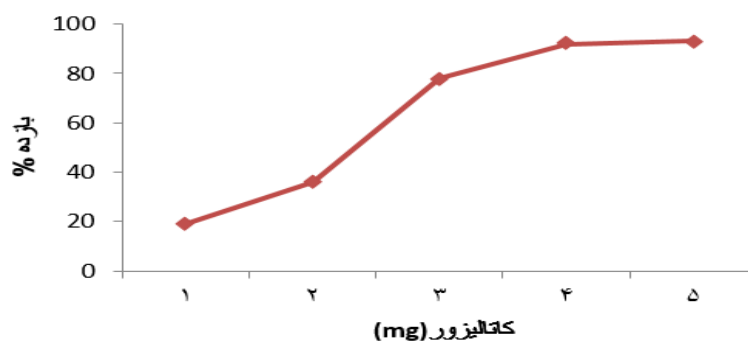
شکل ۷. اثر دما بر بازده سنتز ۴و۳- دی هیدروپیریمیدین (۲ اچ) اون

تأثیر دوره زمانی بر عملکرد ۴و۳- دی هیدروپیریمیدین (۲ اچ) اون تحت شرایط مشابه در شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به نتایج، افزایش دوره واکنش به طور متوسط بازده را افزایش داد. از ۵ دقیقه تا ۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه مطلوب در نیم ساعت بود. بازده واکنش ترانس استریفیکاسیون به ۹۲ درصد در عرض نیم ساعت افزایش یافت. که به عنوان دوره ایده آل تلقی می شود.



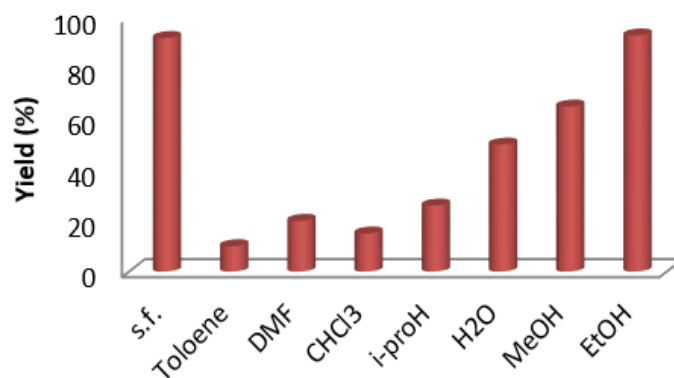
شکل ۸. تأثیر زمان بر روی ۴و۳- دی هیدروپیریمیدین (۲ اچ) اون

مطابق شکل ۹، افزایش مقدار کاتالیزور از ۱ تا ۱۰ میلی گرم می تواند بازده سنتز  $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  - دی هیدروپیریمیدین (۲ اچ) اون را از ۱۳ به ۹۲ افزایش دهد. به این نتیجه رسیدند که افزایش جرم کاتالیزور باعث افزایش جرم محصول می شود. حضور ۸ میلی گرم  $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  NPs منجر به عملکرد ۹۲٪ شد. افزایش بیشتر جرم کاتالیزور به طور قابل توجهی عملکرد محصول را تغییر نداد.



شکل ۹. تاثیر مقدار کاتالیزور در واکنش  $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  - دی هیدروپیریمیدین (۲ اچ) اون

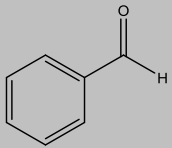
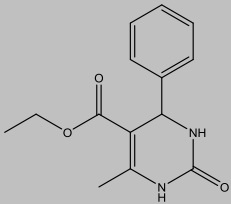
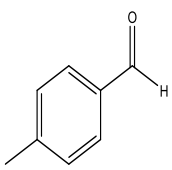
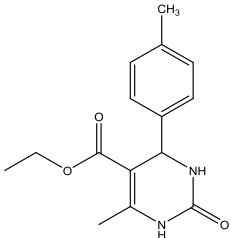
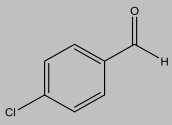
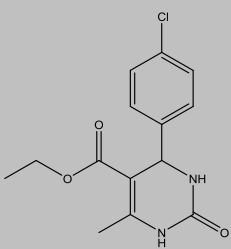
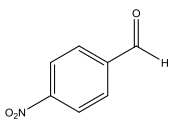
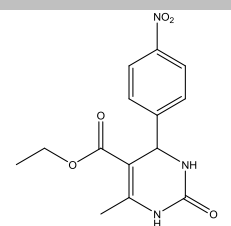
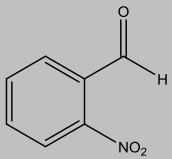
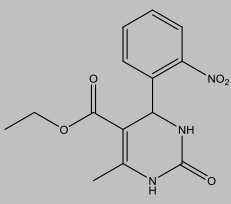
همان طور که در شکل ۱۰ مشاهده می کنید واکنش  $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  - دی هیدروپیریمیدین (۲ اچ) اون در حضور حلال های مختلف مورد بررسی قرار گرفت در حلال اتانول دارای ۹۳٪ راندمان اما در شرایط بدون حلال دارای ۹۲٪ راندمان بود که این یک واکنش سبز می باشد.



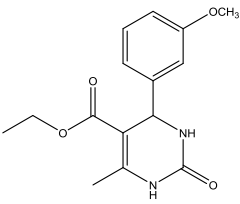
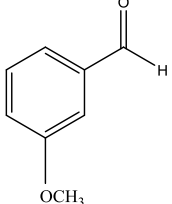
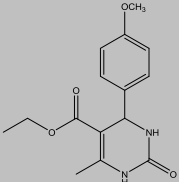
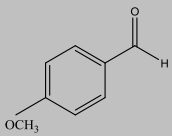
شکل ۱۰. واکنش  $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  - دی هیدروپیریمیدین (۲ اچ) اون در حضور حلال های مختلف

برای مشخص کردن عملکرد نانو ذرات  $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ، تغییر کاتالیزوری محصول به سایر آلدهیدها بررسی شد. با توجه به جدول ۱، آلدهیدهای الکترون کشنده دارای راندمان بالایی هستند.

جدول ۱- واکنش ۴۳- دی هیدروپیریمیدین (۲ اچ) اون

ردیف	آلدئیدها	محصولات	نقطه ذوب	راندمان (%)
۱			۱۹۷-۱۹۹	۸۹ [۳۸]
۲			۲۰۶-۲۰۸	۸۷ [۳۹]
۳			۱۸۸-۱۹۰	۸۶ [۴۰]
۴			۲۰۷-۲۰۹	۹۲ [۴۱]
۵			۲۲۶-۲۲۸	۸۵ [۴۱]



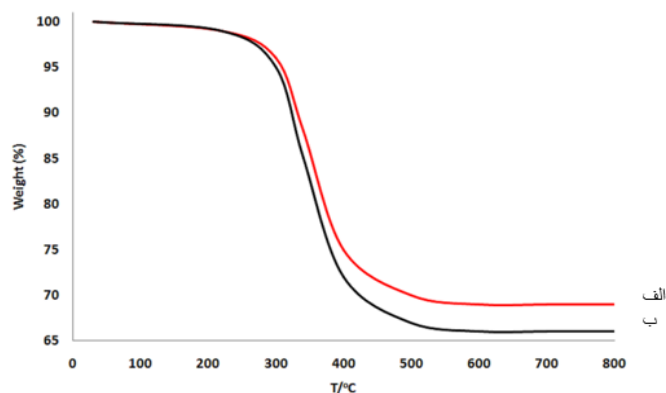
۸۴	۱۹۵-۱۹۷			۶
[۳۸]				
۸۷	۱۸۷-۱۸۹			۷
[۴۲]				

برای ارزیابی دقیق‌تر کارایی کاتالیزور، واکنش با تعدادی از کاتالیزورهای دیگر انجام شد (جدول ۲). داده‌ها نشان می‌دهد که گرما، جرم کاتالیزور، سوبسترا در حضور نانوذرات  $Ce_2Sn_2O_7$  دارای بازده خوبی در سنتز محصول داشته است (جدول ۲).

جدول ۲. مقایسه عملکرد کاتالیزوری نانوذرات  $Ce_2Sn_2O_7$  با کاتالیزورها مختلف.

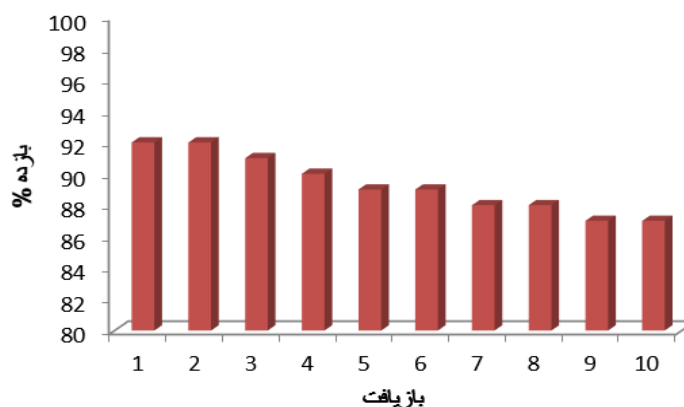
ردیف	نام کاتالیزور	کاتالیزور (mg)	راندمان (%)	رفرنس
۱	Zn MOF	۱۰	۹۱	[۴۳]
۲	PANI-FeCl <sub>3</sub>	۲۰	۸۳	[۴۴]
۳	MCM-41-APS-PMDANHSO <sub>3</sub> H	۱۵	۹۶	[۴۵]
۴	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -APTMS-Fe(OH) <sub>2</sub>	۱۰	۹۵	[۴۶]
۵	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -APTS-EDTA-asparagine	۱۰	۹۵	[۴۷]
۶	Ce <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	۵	۹۲	در این مطالعه

پایداری حرارتی کاتالیزور بازیافتی  $Ce_2Sn_2O_7$  به خوبی کاتالیزور تازه پس از ده بار استفاده نبود. این ممکن است به دلیل از بین رفتن سطح فلز در طول بازیافت باشد (شکل ۱۱). خوشبختانه عملکرد آن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تغییر نمی‌کند.



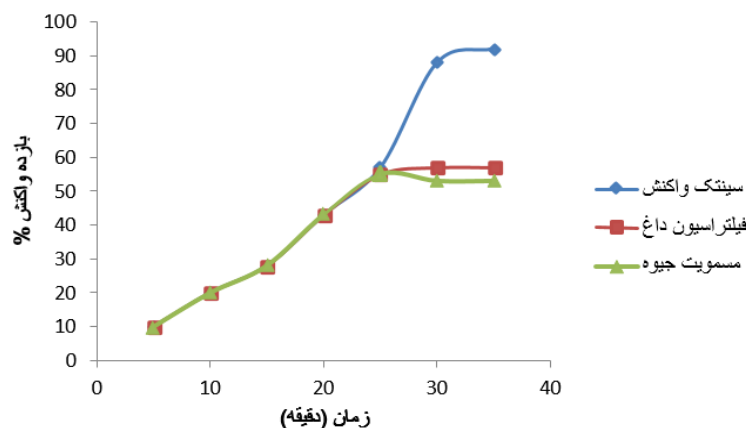
شکل ۱۱. TGA از (الف) کاتالیزور تازه، (ب) کاتالیزور  $Ce_2Sn_2O_7$  بازیافت شده پس از ۱۰ بار استفاده مجدد

در شیمی پایدار، قابلیت بازیافت کاتالیزور یک ویژگی قابل توجه در نظر گرفته می شود. بنابراین، استفاده مجدد از نانوذرات  $Ce_2Sn_2O_7$  با توجه به سنتز بهینه ۳ و ۴- دی هیدروپیریمیدین (۲ اچ) اون مورد بررسی قرار گرفت. نانوذرات پس از چند ثانیه به راحتی از ناحیه واکنش مایع جدا شدند. حلال را می توان به سرعت پس از خالص سازی استفاده کرد. مطابق شکل ۱۲، کاتالیزور برای ده سیکل پیوسته مورد استفاده مجدد قرار گرفت. راندمان محصول در دوره دهم  $Ce_2Sn_2O_7$ ، ۸۷ درصد بود که فقط ۵ درصد کاهش را نشان داد.



شکل ۱۲. قابلیت بازیافت کاتالیزور

برای تعیین ناهمگنی کاتالیزور ابتدا آزمایش فیلتراسیون داغ انجام شد و نشان داد که کاتالیست پس از ۳۰ دقیقه با بازده ۵۷ درصد جدا شده است. سپس، برای اثبات ناهمگنی نانوذرات  $Ce_2Sn_2O_7$  به عنوان یک کاتالیزور، سمیت جیوه اندازه گیری شد. جیوه (۰) بطور اساسی کاتالیزور فلزی (پوشش فعال) را غیرفعال کرد و فعالیت کاتالیزور را کاهش داد. بررسی های انجام شده در این مطالعه ناهمگنی کاتالیزور و عدم شستشوی فلز را در نتیجه تولید ۳ و ۴- دی هیدروپیریمیدین (۲ اچ) اون ثابت کرد (شکل ۱۳).



شکل ۱۳. سینتیک واکنش، مسمویت با جیوه (۰) و فیلتراسیون داغ برای ۳-اوه-دی هیدروپیریمیدین (۲-اچ) اون

#### ۴. نتیجه گیری

در این مطالعه نانوکاتالیزور فلزی سنتز شد، دارای خواص برجسته‌ای از جمله دوام حرارتی و مکان‌های فعال، خواص مکانیکی بالا و سطح تماس بسیار زیادی و صرفه اقتصادی دارد. برای رسیدن به بهترین حالت واکنش، تأثیر پارامترهای مختلف مانند حلال، دما، کمیت کاتالیزور و زمان بر روند واکنش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. سنتز نانوذرات فلزی دیگر که از مزایایی مانند کارایی هزینه، قابلیت استفاده مجدد، تشکیل راحت و توانایی کاتالیزوری قابل توجه برای بهبود واکنش‌های سبز برخوردار باشد که آنها را به گزینه‌ای مناسب برای کاربرد صنعتی تبدیل کرد.

#### ۵. مراجع

- [1] Yu, C., Wu, Z., Liu, R., Dionysiou, D.D., Yang, K., Wang, C., Liu, H. (2017). Novel fluorinated  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  nanocrystals for efficient photocatalytic removal of water organic pollutants under different light source illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 1-11.
- [2] Zinatloo-Ajabshir, S., Salehi, Z., Salavati-Niasari, M. (2018). Green synthesis and characterization of  $\text{Dy}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  ceramic nanostructures with good photocatalytic properties under visible light for removal of organic dyes in water. *Journal of Cleaner Production*, 192, 678-687.
- [3] Tian, J., Wu, Z., Liu, Z., Yu, C., Yang, K., Zhu, L., Huang, W., Zhou, Y. (2017). Low-cost and efficient visible-light-driven  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2@ \text{Ag}_2\text{CO}_3$  microspheres fabricated via an ion exchange route. *Chinese Journal of Catalysis*, 38, 1899-1908.
- [4] Zinatloo-Ajabshir, S., Mortazavi-Derazkola, S., Salavati-Niasari, M. (2018).  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  nanocomposites: A simple sonochemical preparation, characterization and photocatalytic activity. *Ultrasonics Sonochemistry*, 42, 171-182.
- [5] Sun, M., Li, D., Li, W., Chen, Y., Chen, Z., He, Y., Fu, X. (2008). New Photocatalyst,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , for Degradation of Methyl Orange under Visible-Light Irradiation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 18076-18081.
- [6] Dhiman, M., Chalke, B., Polshettiwar, V. (2017). Organosilane oxidation with a half million turnover number using fibrous nanosilica supported ultrasmall nanoparticles and pseudo-single atoms of gold. *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 1935-1940.
- [7] Zinatloo-Ajabshir, S., Salehi, Z., Salavati-Niasari, M. (2018). Green synthesis and characterization of  $\text{Dy}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  nanostructures using *Ananas comosus* with high visible-light photocatalytic activity of organic contaminants. *Journal of Alloys and Compounds*, 763, 314-321.

- [8] Tian, J., Liu, R., Liu, Z., Yu, C., Liu, M. (2017). Boosting the photocatalytic performance of  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  crystals in phenol degradation via coupling with trace N-CQDs. *Chinese Journal of Catalysis*, 38, 1999-2008.
- [9] Park, S., Hwang, H.J., Moon, J. (2003). Catalytic Combustion of Methane over Rare Earth Stannate Pyrochlore. *Catalysis letters*, 87, 219-223.
- [10] Li, K., Wang, H., Yan, H. (2006). Hydrothermal preparation and photocatalytic properties of  $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  nanocrystals. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 249, 65-70.
- [11] Zinatloo-Ajabshir, S., Morassaei, M.S., Salavati-Niasari, M. (2017). Facile fabrication of  $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7\text{-SnO}_2$  nanocomposites as an effective photocatalyst for degradation and removal of organic contaminants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 497, 298-308.
- [12] López-Navarrete, E., Orera, V.M., Lázaro, F.J., Carda, J.B., Ocaña, M. (2004). Preparation through Aerosols of Cr-Doped  $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  (Pyrochlore) Red-Shadow Pigments and Determination of the Cr Oxidation State. *Journal of the American Ceramic Society*, 87, 2108-2113.
- [13] Morassaei, M.S., Zinatloo-Ajabshir, S., Salavati-Niasari, M. (2016). Simple salt-assisted combustion synthesis of  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7\text{-SnO}_2$  nanocomposites with different amino acids as fuel: an efficient photocatalyst for the degradation of methyl orange dye. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 11698-11706.
- [14] Matteucci, F., Cruciani, G., Dondi, M., Baldi, G., Barzanti, A. (2007). Crystal structural and optical properties of Cr-doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  and  $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  pyrochlores. *Acta materialia*, 55, 2229-2238.
- [15] Fujihara, S., Tokumo, K. (2005). Multiband Orange-Red Luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  Ions Based on the Pyrochlore-Structured Host Crystal. *Chemistry of materials*, 17, 5587-5593.
- [16] Morassaei, M.S., Zinatloo-Ajabshir, S., Salavati-Niasari, M. (2016). New facile synthesis, structural and photocatalytic studies of  $\text{NdOCl-Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7\text{-SnO}_2$  nanocomposites. *Journal of Molecular Liquids*, 220, 902-909.
- [17] Kong, L., Karatchevtseva, I., Blackford, M.G., Scales, N., Triani, G. (2013). Aqueous Chemical Synthesis of  $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  Pyrochlore-Structured Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 96, 2994-3000.
- [18] Morassaei, M.S., Zinatloo-Ajabshir, S., Salavati-Niasari, M. (2017).  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  nanostructures: New facile Pechini preparation, characterization, and investigation of their photocatalytic degradation of methyl orange dye. *Advanced Powder Technology*, 28, 697-705.
- [19] Eurenus, K., Ahlberg, E., Knee, C. (2010). Proton conductivity in  $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  pyrochlores. *Solid State Ionics*, 181, 1577-1585.
- [20] Yu, T.H., Tuller, H.L. (1996). Ionic conduction and disorder in the  $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  pyrochlore system. *Solid State Ionics*, 86, 177-182.
- [21] Yang, J., Su, Y., Li, H., Liu, X., Chen, Z. (2011). Hydrothermal synthesis and photoluminescence of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  doped  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  nanocrystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 8008-8012.
- [22] Zinatloo-Ajabshir, S., Mortazavi-Derazkola, S., Salavati-Niasari, M. (2017). Sono-synthesis and characterization of  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  nanostructures via a new precipitation way for photocatalytic degradation improvement of erythrosine. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 15178-15188.
- [23] Zhiani, R., Es-haghi, A., Shamsa, F., Amarloo, F., Shahroudi, M. (2020). Synthesis of Quinazolines catalyzed by immobilized Spirulina on cellulose/dendritic fibrous Nanosilica (DFNS). *Silicon*, 12, 2005-2015.
- [24] Razi, F., Zinatloo-Ajabshir, S., Salavati-Niasari, M. (2017). Preparation and characterization of  $\text{HgI}_2$  nanostructures via a new facile route. *Materials Letters*, 193, 9-12.
- [25] Beshkar, F., Zinatloo-Ajabshir, S., Bagheri, S., Salavati-Niasari, M. (2017). Novel preparation of highly photocatalytically active copper chromite nanostructured material via a simple hydrothermal route. *PLoS One*, 12, e0158549.
- [26] Zinatloo-Ajabshir, S., Salavati-Niasari, M., Zinatloo-Ajabshir, Z. (2017). Facile size-controlled preparation of highly photocatalytically active praseodymium zirconate nanostructures for degradation and removal of organic pollutants. *Separation and Purification Technology*, 177, 110-120.
- [27] Salehi, Z., Zinatloo-Ajabshir, S., Salavati-Niasari, M. (2017). Dysprosium cerate nanostructures: facile synthesis, characterization, optical and photocatalytic properties. *Journal of Rare Earths*, 35, 805-812.
- [28] Biginelli, P. (1891). Intorno ad uramidi aldeidiche dell'etere acetilacetico. *Gazzetta chimica Italiana*, 21, 455-461
- [29] Sharma, R.K., Rawat, D. (2012). Silica immobilized nickel complex: An efficient and reusable catalyst for microwave-assisted one-pot synthesis of dihydropyrimidinones. *Inorganic Chemistry Communications*, 17, 58-63.

- [30] Tayebee, R., Ghadamgahi, M. (2017). Solvent free one-pot multi-component synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones catalyzed by mesoporous  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/\text{MCM-41}$  as an environmentally friendly, cheap, and effective catalyst. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S757-S764.
- [31] Murthy, Y.L.N., Rajack, A., Yuvaraj, K. (2016). Solvent free synthesis of 3,4-dihydropyrimidine-2-(1H)-ones/thiones catalyzed by N,O-bis(trimethylsilyl)acetamide and dicyclohexyl carbodiimide. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S1740-S1746.
- [32] de Graaff, C., Ruijter, E., Orru, R.V.A. (2012). Recent developments in asymmetric multicomponent reactions. *Chemical Society Reviews*, 41, 3969-4009.
- [33] Li, Z.Y., Xing, H.J., Huang, G.L., Sun, X.Q., Jiang, J.L., Wang, L.Y. (2011). Novel supramolecular organocatalysts of hydroxyprolinamide based on calix [4] arene scaffold for the enantioselective Biginelli reaction. *Science China Chemistry*, 54, 1726-1734.
- [34] Couto, I., Tellitu, I., Domínguez, E. (2011). Searching for a direct preparation of dihydropyrimidine-5-carboxamides under Biginelli reaction conditions. *Arkivoc*, 2, 115-126.
- [35] Khaleghi, S., Heravi, M.M., Khosroshahi, M., Kargar Behbahani, F., Daroogheha, Z. (2008). A very high yielding and facile alkaline earth metals homogeneous catalysis of Biginelli reaction: an improved protocol. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 1, 133-139.
- [36] Fattakhova-Rohlfing, D., Zaleska, A., Bein, T. (2014). Three-dimensional titanium dioxide nanomaterials. *Chemical Reviews*, 114, 9487-9558.
- [37] Amarloo, F., Zhiani, R., Mehrzad, J. (2019). Novel  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PPA}$  magnetic nanoparticles: preparation, characterization, and first catalytic application to the solvent-free synthesis of tetrahydrobenzo [a] xanthene-11-ones. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 55, 1584-1590.
- [38] Safari, J., Gandomi-Ravandi, S. (2014). Titanium dioxide supported on MWCNTs as an eco-friendly catalyst in the synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2-(1H)-ones accelerated under microwave irradiation. *New Journal Chemistry*, 38, 3514-3521.
- [39] Karimi-Jaberi, Z., Moaddeli, M.S. (2012). Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-Ones and Their Corresponding 2(1H)Thiones Using Trichloroacetic Acid as a Catalyst under Solvent-Free Conditions. *ISRN Organic Chemistry*.
- [40] Nasresfahani, Z., Kassaei, M.Z. (2018). Cu(II) immobilized on mesoporous organosilica as an efficient and reusable nanocatalyst for one-pot Biginelli reaction under solvent-free conditions. *Applied Organometallic Chemistry*, 32, e4106.
- [41] Majellaro, M., Jespers, W., Crespo, A., Núñez, M.J., Novio, S., Azuaje, J., Prieto-Díaz, R., Gioé, C., Alispahic, B., Brea, J. (2020). 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-ones as Antagonists of the Human A2B Adenosine Receptor: Optimization, Structure-Activity Relationship Studies, and Enantiospecific Recognition. *Journal of Medical Chemistry*, 64, 458-480.
- [42] Wang, Y.T., Tang, G.M., Wu, Y.S. (2020). A Set of phenyl sulfonate metal coordination complexes triggered Biginelli reaction for the high efficient synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones under solvent-free conditions. *Applied Organometallic Chemistry*, 34, e5542.
- [43] Verma, A., De, D., Tomar, K., Bharadwaj, P.K. (2017). An Amine Functionalized Metal-Organic Framework as an Effective Catalyst for Conversion of  $\text{CO}_2$  and Biginelli Reactions. *Inorganic Chemistry*, 56, 9765-9771
- [44] Zamani, F., Izadi, E. (2013). Synthesis and characterization of sulfonated-phenylacetic acid coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles as a novel acid magnetic catalyst for Biginelli reaction. *Catalysis Communications*, 42, 104-108
- [45] Valiey, E., Dekamin, M.G., Alirezvani, Z. (2021). Sulfamic acid pyromellitic diamide-functionalized MCM-41 as a multifunctional hybrid catalyst for melting-assisted solvent-free synthesis of bioactive 3,4-dihydropyrimidin-2-(1H)-ones. *Scientific Reports*, 11, 11199.
- [46] Sheykhan, M., Yahyazadeh, A., Ramezani, L. (2017). A novel cooperative Lewis acid/Brønsted base catalyst  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-Fe(OH)}_2$ : An efficient catalyst for the Biginelli reaction. *Molecular Catalysis*, 435, 166-173.
- [47] Rostami, N., Dekamin, M.G., Valiey, E., FaniMoghadam, H. (2022). L-Asparagine-EDTA-amide silica-coated MNPs: a highly efficient and nano-ordered multifunctional core-shell organocatalyst for green synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one compounds. *RSC Advance*, 12, 21742-21759.

## Synthesis of a New and Recyclable $Ce_2Sn_2O_7$ Metal Nanocatalyst for the three-Component and Efficient Reaction (Biginli) of the 3,4-dihydropyrimidine (2H)one Model

Fatemeh Amarloo<sup>1</sup>, Rahele Zhiani<sup>1,2\*</sup>, Alireza Motavalizadehkakhky<sup>1</sup>, Malihesadat Hosseiny<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Neyshabur Branch, Islamic Azad University, Neyshabur, Iran.

<sup>2</sup>New Materials Technology and Processing Research Center, Department of Chemistry, Neyshabur Branch, Islamic Azad University, Neyshabur, Iran

Submitted: 24 November 2022, Revised: 25 February 2023, Accepted: 08 March 2023

### Abstract

One of the important and useful reactions is dihydropyrimidinones, which are used in various fields, including pharmaceutical and biological activities. The aim of this study is to synthesize  $Ce_2Sn_2O_7$  NPs, to investigate their performance on the three-component and efficient reaction of 3,4-dihydropyrimidine (2H) of it. Analysis of the structure and morphology of nanoparticles was done by EDX, TEM, SEM, FT-IR analysis and the effect of various parameters such as solvent, temperature, time, amount of catalyst and substrate on the process of reactions was investigated. The results showed that the reaction of 3,4-dihydropyrimidine (2H) in the presence of 5 mg  $Ce_2Sn_2O_7$  catalyst at a temperature of 70 °C for half an hour had 92% efficiency in solvent-free conditions and the best efficiency in the presence of ethanol solvent.  $Ce_2Sn_2O_7$  nanocatalyst was separated by a magnet. After 10 uses, their performance decreased slightly. The nanoparticles used have outstanding properties such as thermal stability, high mechanical properties, good active sites, and a very large contact surface, allowing them to be used in several reactions.

**Keywords:** Nanoparticles, Green Synthesis, Catalyst, Recycling, Green Chemistry.