

# Évaluation de l'oxyde de graphène réduit fonctionnalisé amélioré avec des nanoparticules d'or en tant que nanocatalyseur hybride pour l'oxydation sans solvant du cyclohexène par l'oxygène moléculaire

Comptes Rendus. Chimie, 2020, 23, no. 1, p. 63-75

Neda Seyedi ; Mohaddesh Shahabi Nejad ; Kazem Saidi ; Hassan Sheibani

(traduction post-éditée par N. Bacaër, suggestions d'amélioration : nicolas.bacaer@ird.fr)



## Résumé

Dans la présente étude, l'oxydation allylique du cyclohexène est étudiée en utilisant l'oxygène moléculaire comme oxydant dans des conditions respectueuses de l'environnement en présence de nanocatalyseur hybride rGO-dithiooxamide / Au (rGO oxyde de graphène réduit). Ce catalyseur hybride comprend des particules d'or sphériques nanométriques supportées sur du rGO fonctionnalisé dithiooxamide. La structure du catalyseur hybride préparé a été caractérisée en utilisant les techniques FT-IR, XRD, SEM et TEM. Les résultats de l'activité catalytique se sont avérés dépendre de la pression, de la quantité de nanocatalyseur hybride, du temps de réaction et de la température. De plus, une conversion de 85% et une sélectivité de 85% en 2-cyclohexène-1-one ont été obtenues dans des conditions de réaction optimisées. L'activité catalytique sur un catalyseur recyclé (rGO-dithiooxamide / Au) est restée à un état satisfaisant après au moins cinq cycles.

## 1. Introduction

L'oxydation sélective des hydrocarbures est un défi majeur dans le domaine des catalyseurs en raison de leur utilisation potentielle comme alimentation pour la production de substances chimiques appropriées [1, 2, 3]. L'oxydation des oléfines en cétones  $\alpha$ ,  $\beta$ - insaturées est une réaction fondamentale en chimie organique synthétique [4]. Parmi les oléfines, le cyclohexène est l'un des composés les plus importants qui a fait l'objet d'intenses recherches au cours des dernières décennies. L'oxydation sélective du cyclohexène est connue comme une réaction importante dans l'industrie chimique pour la production d'oxydes de 2-cyclohexène-1-ol, de 2-cyclohexène-1-one et de cyclohexène comme intermédiaire pour la production de certains polymères, médicaments, produits agrochimiques et tensioactifs. Dans ce composé, non seulement les liaisons allyliques C – H mais aussi la double liaison C = C sont les sites actifs qui pourraient être oxydés [5, 6, 7]. Certains oxydants, notamment le bichromate de potassium, le bromate de potassium ou le permanganate de potassium, ont été appliqués pour cette réaction [8, 9]. L'utilisation de ces réactifs comporte certains inconvénients tels qu'une température et une pression élevées ainsi que l'utilisation de certains solvants nocifs pour l'environnement (par exemple, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone) [10, 11, 12].

Par conséquent, pour réduire les préoccupations environnementales, il est très important d'utiliser des systèmes catalytiques hétérogènes dans des conditions sans solvant avec des oxydants compatibles avec l'environnement tels que l'oxygène moléculaire et le peroxyde d'hydrogène. L'utilisation de  $H_2O_2$  comme oxydant est une méthode appropriée à cet égard car le seul produit est l'eau; cependant, son coût élevé empêche ses applications industrielles généralisées [13]. En comparaison, l'utilisation de l'oxygène

moléculaire comme oxydant est simple et peu coûteuse [14, 15] mais nécessite des systèmes catalytiques hautement actifs.

Jusqu'à présent, de nombreux systèmes catalytiques hétérogènes ont été rapportés à base de métaux de transition pour des réactions d'oxydation en présence d'oxygène moléculaire [16, 17, 18]. Par rapport aux catalyseurs métalliques tels que Ru, Pt, Pd et Ag qui sont appliqués dans cette réaction [19, 20, 21, 22, 23], les nanoparticules Au (NP) à haute stabilité ont montré la meilleure activité catalytique et sélectivité [24]. Un autre paramètre du catalyseur qui affecte l'activité et la sélectivité des systèmes catalytiques est le support, qui forme le corps principal du catalyseur. La méthodologie d'analyse comparative dans la sélection du soutien approprié est sa facilité d'utilisation, sa disponibilité, son faible coût et sa grande surface [25]. Parmi les supports communs, les matériaux à base de carbone tels que le graphène ont la plus grande surface et accélèrent l'étape de pénétration et d'adsorption du substrat organique sur la surface en raison de leur nature organique [26, 27]. Le graphène a une structure en couches avec des propriétés électroniques spéciales et une tendance à s'agglomérer en raison des interactions de van der Waals. Par conséquent, une augmentation de la distance entre les couches de graphène, en particulier lors de la modification, s'est produite avec la liaison covalente du fragment organique [28, 29, 30]. Pour résoudre ce problème, il est recommandé de modifier la surface du graphène en utilisant des groupes thiol, thioester, amine ou carboxylate afin d'augmenter la forte interaction avec le métal Au comme agent de coiffage [31].

Ici, dans la continuité de nos travaux précédents [32, 33, 34, 35, 36], une nouvelle approche est utilisée pour fabriquer un nanocatalyseur hybride rGO-dithiooxamide / Au. L'oxyde de graphène (GO) a été synthétisé à l'aide de graphite et converti chimiquement en oxyde de graphène réduit (rGO). Utiliser rGO comme support par rapport à GO dans notre approche accélère efficacement les étapes de fonctionnalisation. Le rGO a une surface lisse et une grande affinité dans les réactions organiques. Ensuite, des groupes fonctionnels cibles ont été assemblés à la surface de rGO et ce support a été décoré avec des NP Au. Les activités catalytiques du nanocatalyseur rGO-dithiooxamide / Au préparé ont été testées dans l'oxydation aérobie du cyclohexène par l'oxygène moléculaire dans un système sans solvant. Les résultats ont montré une conversion appropriée et une sélectivité élevée.

## 2. Expériences

### 2.1. Préparation d'oxyde de graphène réduit (rGO)

L'oxyde de graphène (GO) a été synthétisé selon la méthode Hummers en utilisant le graphite obtenu dans le commerce [34, 35]. Ensuite, le GO préparé a été converti en oxyde de graphène réduit (rGO) par une procédure chimique. Dans une réaction typique, 1,25 ml d'hydrate d'hydrazine (50%) a été ajouté dans 150 ml de suspension aqueuse de GO ( $1,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) à  $\text{pH} = 9$ . Ensuite, le mélange réactionnel a été agité à  $100^\circ\text{C}$  pendant 2 h jusqu'à ce que la couleur de la suspension vire au brun-noir, ce qui indique la formation de rGO. Le rGO obtenu a été lavé plusieurs fois avec de l'eau désionisée puis lyophilisé.

### 2.2. Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène réduit (rGO-dithiooxamide)

La préparation du rGO fonctionnalisé comprend plusieurs étapes. Initialement, 4 mmol d'acide p-aminophénylacétique (0,6 g) ont été dissous dans 40 ml de HCl (1,0 M) dans un bain de glace. Du nitrite de sodium (1,0 g) a été dissous séparément dans 20 ml d'eau distillée et ajouté goutte à goutte à la première solution. Dès que les bulles d'azote sont complètement libérées de la solution, du rGO (0,3 g) a été dispersé dans 20 ml d'eau distillée et ajouté lentement au mélange réactionnel. La suspension obtenue a été agitée dans un bain de glace pendant 12 h. Ensuite, le rGO modifié avec de l'acide p-aminophénylacétique (rGO-COOH) a été séparé par centrifugation, lavé et séché. Ensuite, le rGO-COOH (0,3 mg) a été mis en suspension dans  $\text{SOCl}_2$  (30 ml) et chauffé au reflux à  $70^\circ\text{C}$  pendant 48 h sous atmosphère d'azote. Une fois la réaction terminée, l'excès de  $\text{SOCl}_2$  a été éliminé, le mélange réactionnel a été distillé sous pression réduite et le solide restant a été lavé avec du diméthylformamide sec (DMF) plusieurs fois (rGO-COCl). Ensuite, 4,0 mmol de dithiooxamide et 4,0 mmol de triéthylamine ont été ajoutés à 300 ml de suspension de rGO-COCl ( $1,0 \text{ mg} / \text{ml}$  de DMF anhydre) et le mélange réactionnel a été chauffé au reflux à  $60^\circ\text{C}$  pendant 24 h. Finalement, la réaction a été refroidie à température ambiante et le précipité de rGO-dithiooxamide a été recueilli par centrifugation, lavé avec du DMF séché trois fois (GO-mélatamine) et séché sous vide.

### **2.3. Synthèse de support rGO-dithiooxamide greffé nanoparticule Au (rGO-dithiooxamide / Au)**

Le rGO-dithiooxamide (300 mg) a été complètement mis en suspension dans 300 ml d'eau désionisée avec des sondes à ultrasons. Ensuite, 2,0 ml H<sub>Au</sub>Cl<sub>4</sub> solution (1,0% en poids.) A été ajouté au mélange réactionnel et agité à une vitesse constante pendant 24 h à température ambiante. Finalement, des nanoparticules d'or (AuNPs) ont été immobilisées sur rGO-dithiooxamide, selon la méthode typique de réduction du citrate de sodium. Brièvement, 150 ml de la suspension obtenue (1 mg·mL<sup>-1</sup>) de l'étape précédente ont été portés à ébullition dans un ballon de 250 ml sous agitation vigoureuse. Ensuite, 5 ml de citrate de sodium aqueux (1%) ont été ajoutés et laissés à réagir pendant 1 h. Enfin, le catalyseur hybride rGO-dithiooxamide / Au a été centrifugé et lavé plusieurs fois avec de l'eau désionisée et séché à température ambiante.

### **2.4. Procédure générale d'oxydation du cyclohexène**

Afin d'effectuer l'oxydation du cyclohexène, le nanocatalyseur rGO-dithiooxamide / Au (10 mg) ainsi que le cyclohexène (5 ml) ont été transférés dans un réacteur en acier et exposés à une pression d'oxygène dans différentes conditions en l'absence de tout solvant et de tout initiateur. Ensuite, le mélange réactionnel a été dilué en ajoutant du méthanol et les produits ont été caractérisés par analyse GC-MS.

## **3. Résultats et discussion**

Pour synthétiser le catalyseur hybride rGO-dithiooxamide / Au, GO a été synthétisé à partir de poudre de graphite en utilisant le procédé Hummers modifié et réduit en rGO basé sur la réaction avec l'hydrazine comme agent réducteur via un procédé chimique. La modification de la surface du rGO a ensuite été réalisée par l'acide p-aminophénylacétique via une méthode bien documentée de formation de diazonium en présence d'acide nitreux [36]. Ensuite, pour une modification ultérieure, les groupes acide carboxylique ont été activés avec SOCl<sub>2</sub> sur la surface du rGO modifié et ensuite mis à réagir avec du dithiooxamide. Ce réactif bifonctionnel actif possède deux groupes amine qui sont capables de réagir avec des sites très actifs tels que le chlorure d'acyle par des réactions intra- et intermoléculaires. Le support préparé a été dispersé dans de l'eau désionisée et des NP Au ont été décorés sur la surface du support modifié en réduisant les ions Au avec une solution d'acide citrique. La surface spécifique du rGO-dithiooxamide / Au, déterminée par adsorption de N<sub>2</sub> (méthode en un seul point), était de 465,22 m<sup>2</sup>/g. Les étapes de la synthèse du catalyseur hybride rGO-dithiooxamide / Au sont présentées dans le schéma 1 .

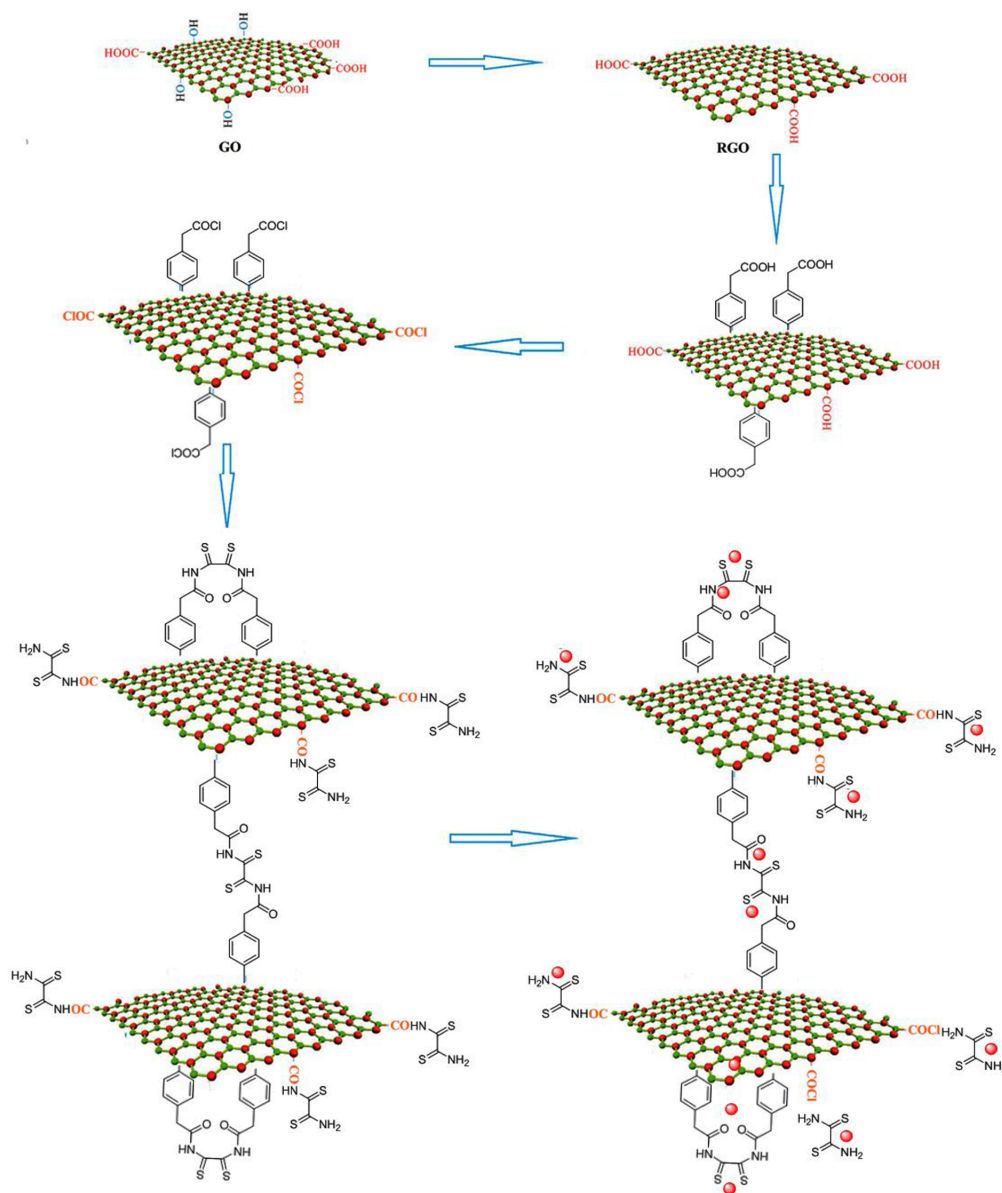


Schéma 1. Une illustration schématique de la préparation d'un catalyseur hybride rGO-dithiooxamide / Au.

## 3.1. Caractérisation des catalyseurs

### 3.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Pour déterminer les groupes fonctionnels à la surface de GO à différentes étapes de la synthèse du catalyseur, les résultats de la transformée de Fourier-infrarouge (FTIR) ont été pris à température ambiante dans la gamme de  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$  (FT-IR; Bruker, Allemagne, détecteur RT-DLATGS). Selon les spectres FTIR, GO (Figure 1 a) présente généralement des pics d'absorption à  $3383\text{ cm}^{-1}$  et  $1041\text{ cm}^{-1}$ , qui sont indexés sur les vibrations d'étirement des groupes O – H et C – O des acides carboxyliques du bord de GO . Le mode fondamental de vibration autour de  $1220\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'étirement vibrant des groupes C – O – C de l'époxy. De plus, les pics à  $1617\text{ cm}^{-1}$  et  $1716\text{ cm}^{-1}$  suggèrent l'existence de C = C et C = O dans le GO, respectivement. Dans l'ensemble, tous les pics confirment la structure du GO [37]. Les spectres IR de rGO (figure 1 b) montrent le degré d'élimination des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène. Comme on peut le voir, le pic à  $1730\text{ cm}^{-1}$  a disparu dans rGO en raison de l'élimination des groupes C = O. Cela prouve que de nombreux groupes oxygène ont été éliminés lors de la transformation de GO en rGO. Les nouveaux pics à  $2925$  et  $2865\text{ cm}^{-1}$ , qui peuvent être attribués à l'étirement méthylène, représentent l'existence de groupes CH<sub>2</sub> ou CH. Après modification de la surface rGO par l'acide p-aminophénylacétique (Figure 1 c), et le couplage radical de la surface rGO et des groupes aryle, l'intensité du pic apparu à  $3444\text{ cm}^{-1}$  a augmenté, suggérant la formation de groupes OH. De plus, le nouveau pic à  $1617\text{ cm}^{-1}$  correspond au

groupement carbonyle. Ces deux pics sont cohérents avec la formation d'acide carboxylique. Dans les spectres FTIR obtenus à partir de la dernière étape de modification chimique (figure 1 d), de nouveaux pics à  $1564\text{ cm}^{-1}$  et  $1693\text{ cm}^{-1}$  peuvent être indexés respectivement sur les vibrations  $\text{C}=\text{S}$  et  $\text{C}=\text{N}$ . De plus, l'intensité maximale des vibrations d'étirement des groupes  $\text{O}-\text{H}$  a diminué en raison de leur conversion en groupes amide. Comme le montre la figure 1e, les modèles de balayage IR du catalyseur hybride rGO dithioamide / Au sont presque similaires, ce qui indique que la structure de l'amide lié au GO modifié a préservé le processus de coordination et de réduction.

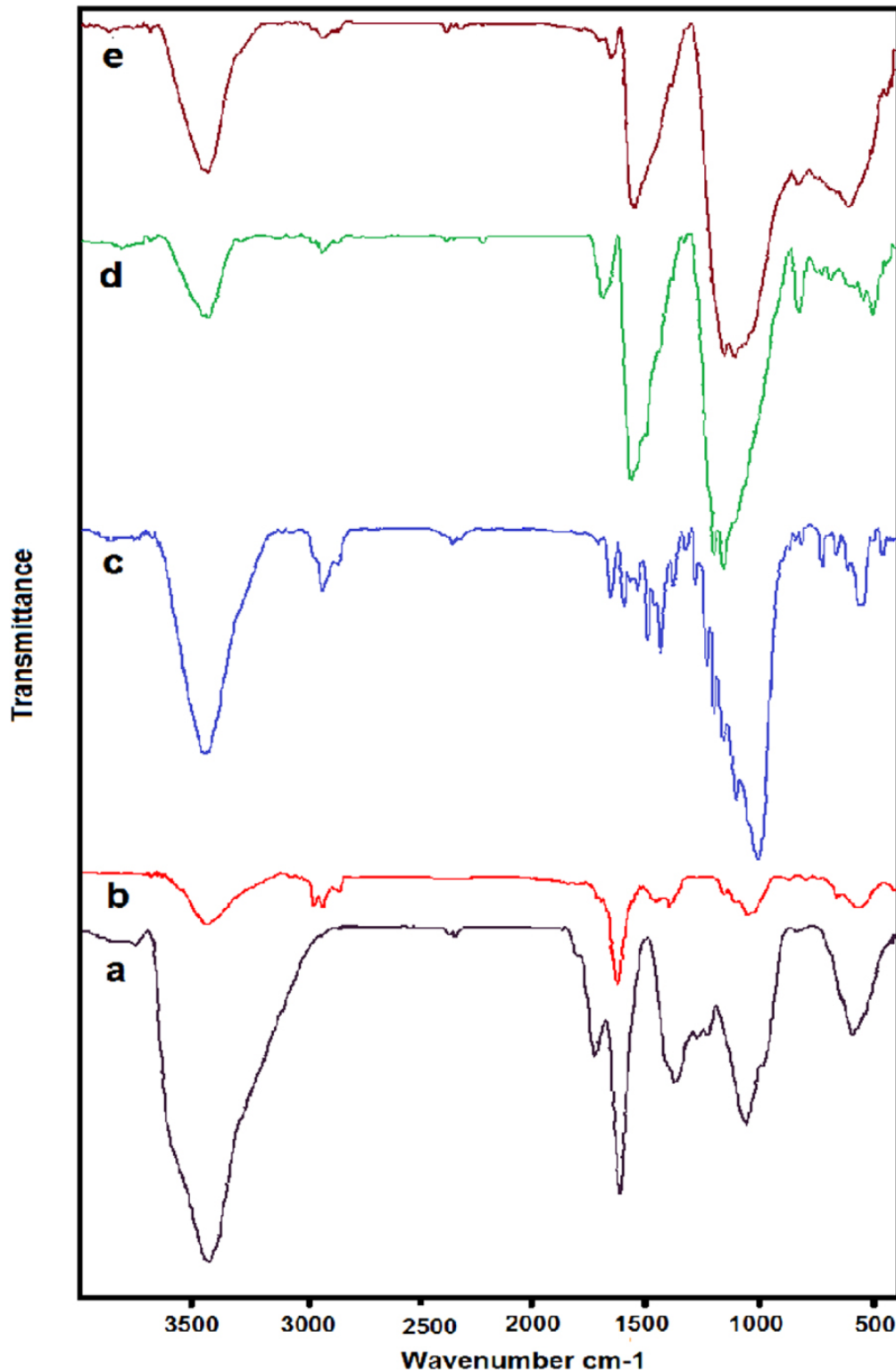


Figure 1. Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FT-IR) de (a) oxyde de graphène (GO), (b) oxyde de graphène réduit (rGO), (c) rGO-pPAPA et (d) rGO-dithioamide, (e) rGO-dithioamide / Au.

### 3.1.2. Analyse par diffraction des rayons X

Pour caractériser la composition chimique et la structure cristallographique des catalyseurs hybrides GO, rGO et rGO-dithiooxamide / Au, les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) ont été mesurés à l'aide d'un diffractomètre X'Pert Pro fonctionnant avec des angles de balayage ( $2\theta$ ) allant de  $10^\circ$  à  $80^\circ$ . Le modèle XRD du catalyseur hybride GO, rGO et rGO-dithiooxamide / Au est illustré à la figure 2. Dans le cas de GO, le pic de diffraction net à  $11,2^\circ$  avec l'indice de Miller (001) démontre la nature cristalline de l'échantillon. Ce pic de diffraction est suffisant pour caractériser GO avec une distance interplanaire de  $7,4 \text{ \AA}$  [38]. Après la réduction chimique de GO, le pic caractéristique GO a disparu et le nouveau pic à  $24,5^\circ$  est apparu. Le pic intense a été attribué au plan (002), dans lequel la distance interplanaire est réduite à  $3,66 \text{ \AA}$  en raison de la disparition des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène [39]. Comme le montre le profil XRD du catalyseur hybride rGO-dithiooxamide / Au, il existe des pics supplémentaires en corrélation avec les NP Au à  $38,20^\circ$ ,  $44,48^\circ$ ,  $64,58^\circ$  et  $77,60^\circ$  avec des indices de meunier de (111), (200), (220) et (311), respectivement [39].

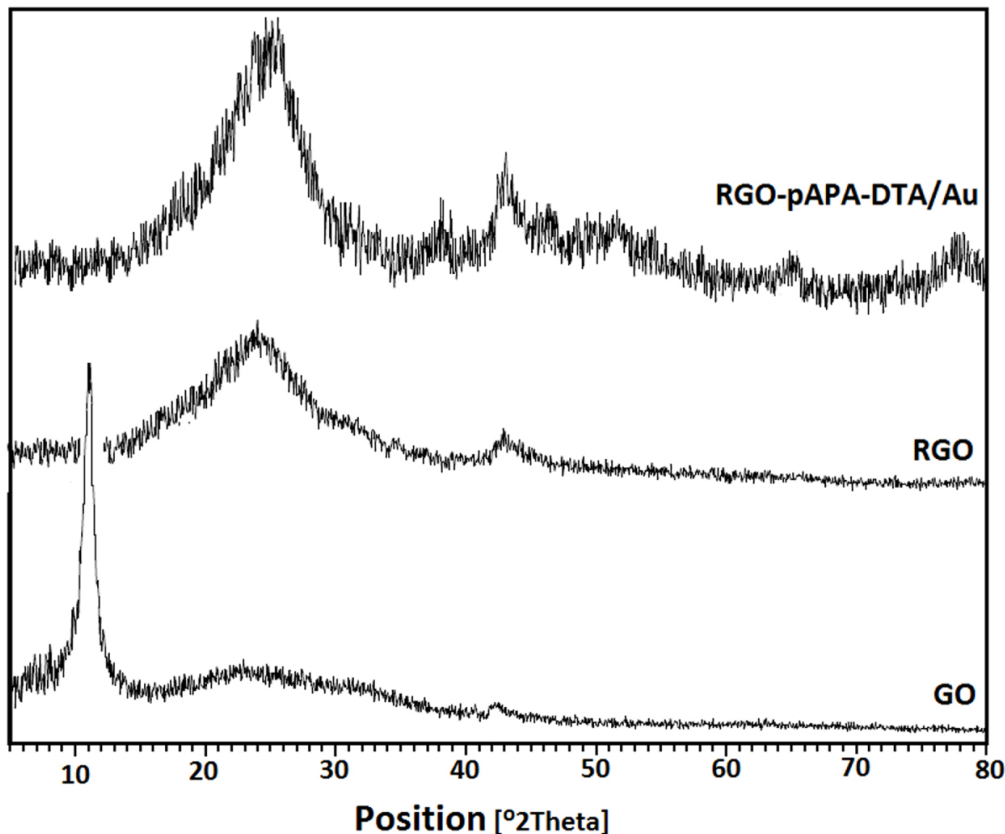


Figure 2. Diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) de l'oxyde de graphène (GO), de l'oxyde de graphène réduit (rGO) et du rGO-dithiooxamide / Au.

### 3.1.3. Microscopie électronique à balayage et analyse aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La morphologie de surface typique du rGO-dithiooxamide / Au a été étudiée par microscopie électronique à balayage (SEM; FESEM-TESCAN-MIRA3) et rayons X à dispersion d'énergie (EDX; FESEM-TESCAN MIRA3). Les images MEB de rGO-dithiooxamide / Au ont révélé une grande structure irrégulière et pliante (figures 3 a et 3 b). De plus, ils sont enchevêtrés les uns avec les autres, leur distance interplanaire étant augmentée avec succès. Par la suite, une cartographie EDX a été réalisée pour analyser la composition chimique et la formation de rGO-dithiooxamide / Au (Figure 3c). Les résultats ont montré que les positions des pics EDX étaient cohérentes avec le catalyseur hybride dithiooxamide / Au et la présence de NP Au dans le catalyseur final a été prouvée dans cette analyse. En outre, la cartographie EDX a montré la distribution uniforme des éléments sur le catalyseur hybride dithiooxamide / Au (figure 4).

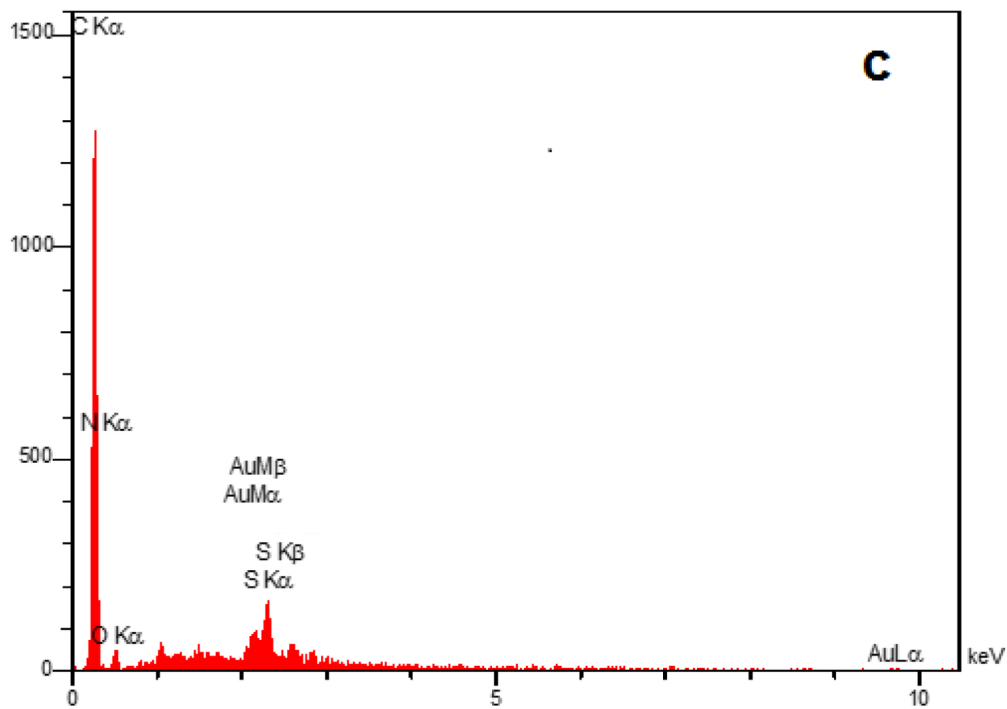
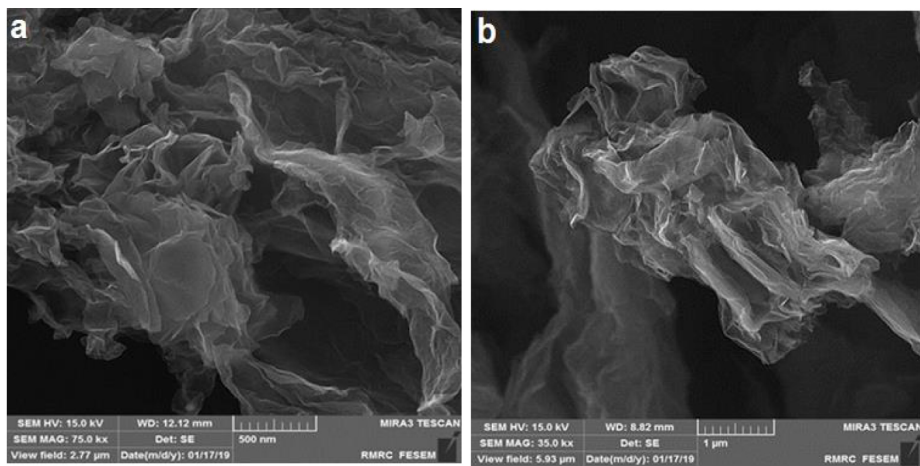


Figure 3. Images de microscopie électronique à balayage (MEB) (3a et 3b) et diagramme de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) (3c) de rGO-dithioamide / Au.

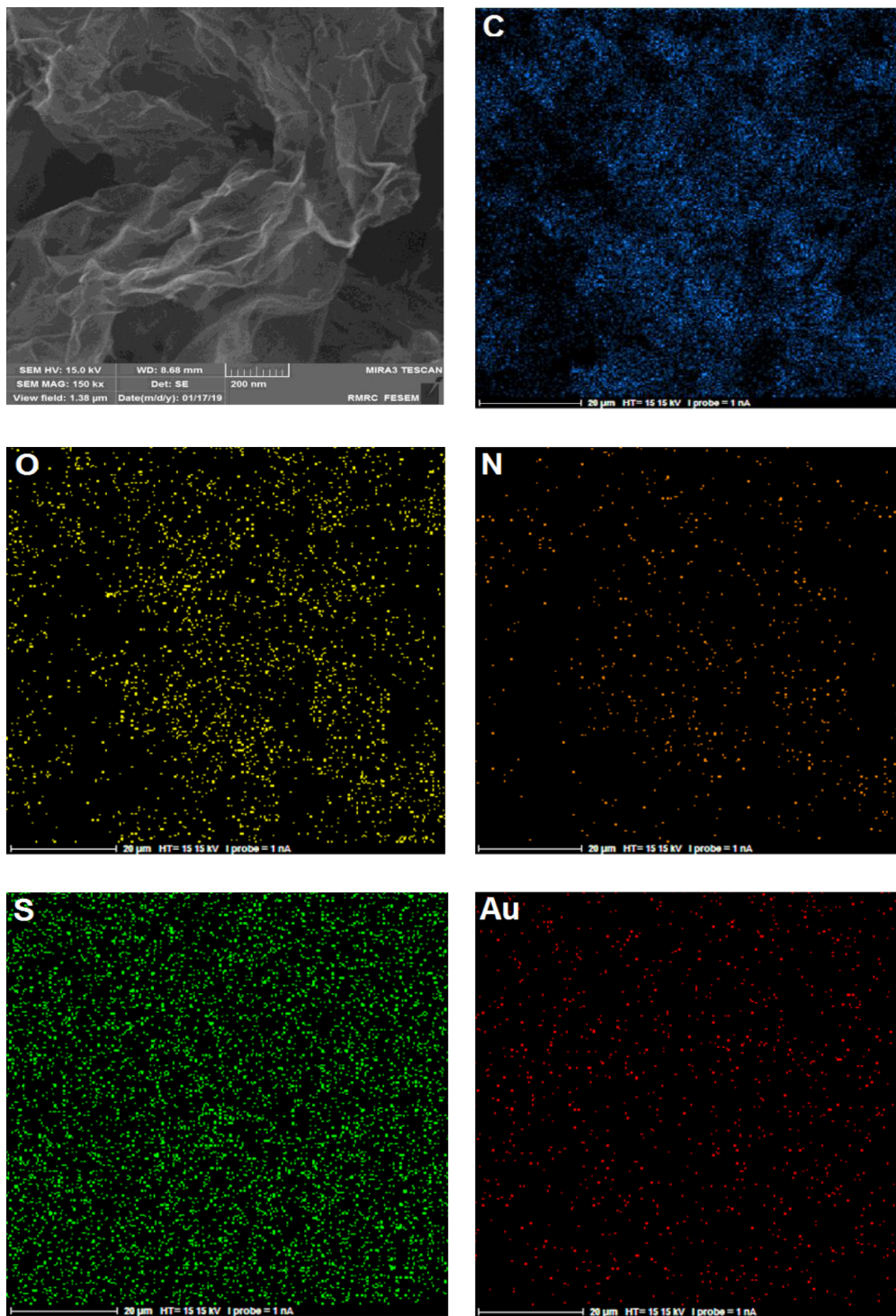


Figure 4. EDX mapping of rGO-dithiooxamide/Au.

### 3.1.4. La microscopie électronique à transmission

Les images MET (figure 5) du rGO-dithio-oxamide / Au ont été étudiées au microscope électronique à transmission (TEM; EM10c-100 kV). Le rGO modifié présentait une structure typiquement ridée et une surface déchirée. Une telle apparence peut être en partie attribuée à leur nature intrinsèque et à leur structure membranaire 2D. De plus, des NP Au ont été enduits avec succès sur la surface du rGO modifié pour former des NP rGO-dithiooxamide / Au. Il est à noter que les NP Au sont de forme sphérique avec des tailles comprises entre 6 et 30 nm.

## 3.2. Etudes catalytiques

La catalyse hybride de rGO-dithiooxamide / Au a été préparée par décoration de NP Au à la surface de rGO modifié comme support. Le catalyseur préparé a été utilisé dans l'oxydation du cyclohexène sous la forme d'un alcène avec des positions C = C et allylique. Dans cette recherche, l'oxygène moléculaire a été utilisé



comme oxydant vert et économique qui a fourni une alternative supérieure aux autres oxydants mentionnés en raison de ses conditions sans solvant. Plusieurs produits ont été obtenus après réaction d'oxydation du cyclohexène avec de l'oxygène moléculaire (schéma 2). Considérant que l'oxydation des positions allyliques est plus importante car elle produit du 2-cyclohexène-1-ol et du 2-cyclohexène-1-one, c'était le but de la présente étude. La distribution du produit était indépendante de la température, de la pression en O<sub>2</sub>, du temps de réaction et de la quantité de catalyseur.

### 3.2.1. Optimisation des réactions

Le catalyseur hybride rGO-dithiooxamide / Au préparé a été utilisé pour l'oxydation du cyclohexène, et ce système a été encore optimisé. Pour obtenir les conditions de réaction optimisées, la réaction a été effectuée à une vitesse de température de 60 à 90°C, avec des pressions de O<sub>2</sub> allant de 3 bars à 9 bars et des temps de réaction de 6 h à 24 h (tableau 1). Tout d'abord, la réaction s'est déroulée sous différentes températures (figure 6). Avec l'augmentation de la température, la conversion de réaction et la sélectivité de la 2-cyclohexène-1-one ont augmenté et ont atteint respectivement 49% et 75% à 80°C. Compte tenu du point d'ébullition du cyclohexène de 83°C, la conversion de réaction attendue diminue de plus de 90 °C en raison de la vaporisation du substrat qui diminue l'adsorption du substrat sur la surface du catalyseur.

Sur la base des résultats de la présente étude, il n'y a pas eu de diminution de la conversion à cette température mais la sélectivité en 2-cyclohexène-1-one a été réduite, conduisant à une oxydation supplémentaire du mélange réactionnel. Par conséquent, comme dans nos travaux précédents sur l'oxydation du cyclohexène [30, 31], 80°C a été choisi comme température optimale.

La conversion et la sélectivité d'une réaction d'oxydation du cyclohexène dans le système catalytique rGO-dithiooxamide / Au sont reportées sur la figure 7 en fonction de la pression à 80°C et 12 h.

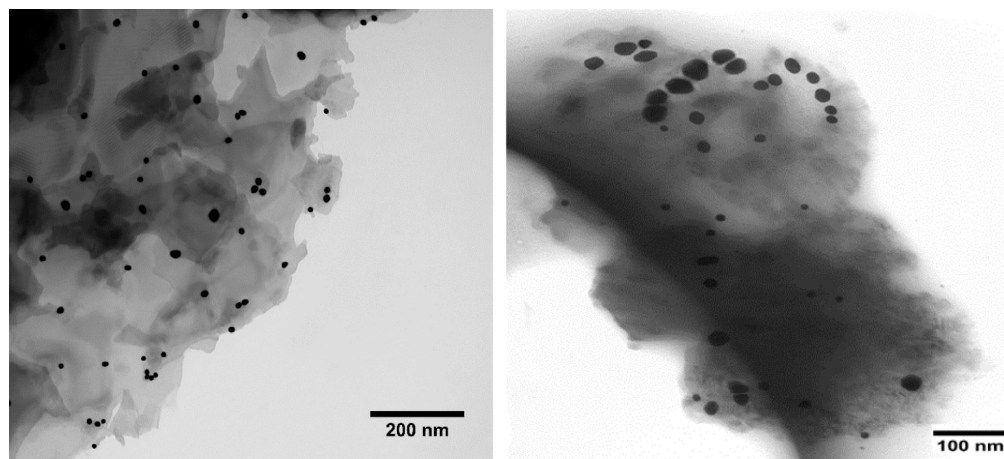


Figure 5. Images de microscopie électronique à transmission (MET) de rGO-dithiooxamide / Au.

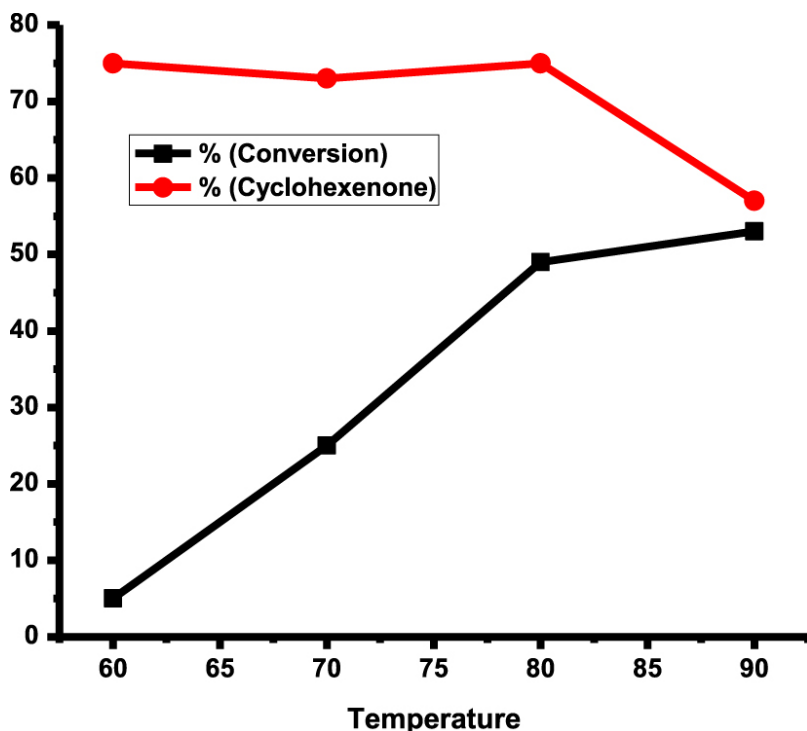


Figure 6. Sélectivité de la cyclohexénone et conversion du cyclohexène sur rGO-dithio-oxamide / Au (15 mg), cyclohexène (5 mL), 5 bars O<sub>2</sub>, 12 h.

Comme on peut le voir, la meilleure pression d' O<sub>2</sub> était de 7 bars. En augmentant la pression à 9 bars, la conversion a été diminuée probablement en raison de la saturation de la surface du catalyseur en oxygène. Ici, il y aurait moins de sites pour le substrat et une faible sélectivité par rapport à 7 bars, du fait de l'oxydation en position insaturée.

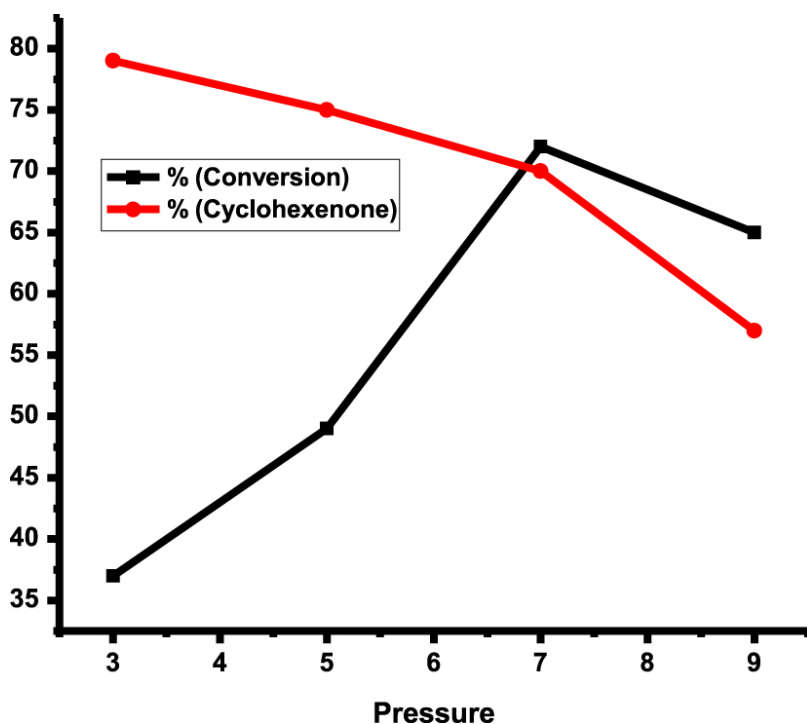


Figure 7. Sélectivité de la cyclohexénone et conversion du cyclohexène sur rGO-dithio-oxamide / Au (15 mg), cyclohexène (5 ml), 80°C, 12 h.

Ensuite, l'activité catalytique a été étudiée en fonction du temps à 80°C et 7 bars de pression (figure 8 ). Après 24 h, le substrat a été presque entièrement transformé en produit, malgré l'observation d'une forte diminution de la sélectivité en raison de l'oxydation supplémentaire de la cyclohexénone en d'autres produits.

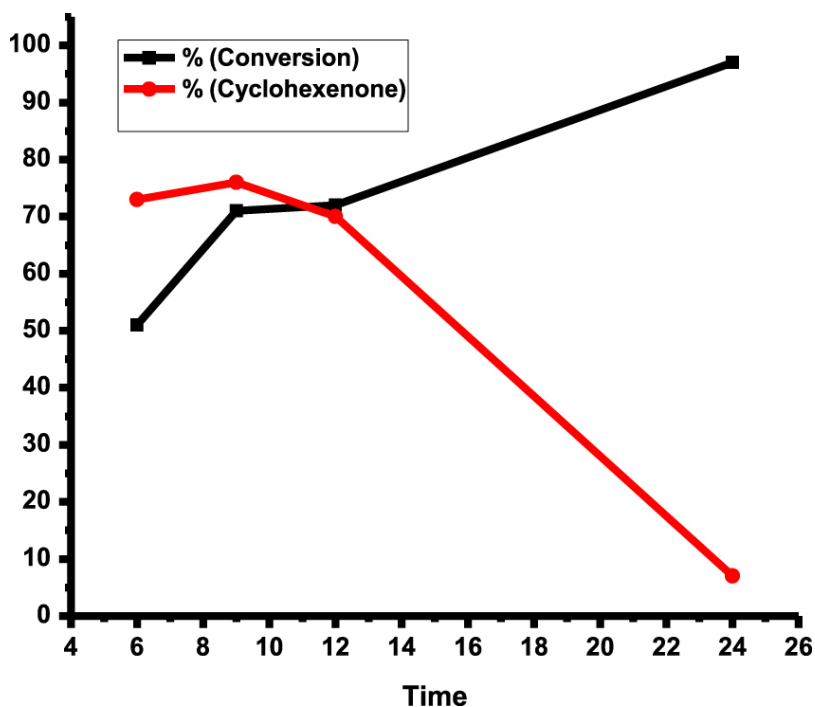


Figure 8. Sélectivité de la cyclohexénone et conversion du cyclohexène sur rGO-dithio-oxamide / Au (15 mg), cyclohexène (5 mL), 80°C, 7 bar O<sub>2</sub>.

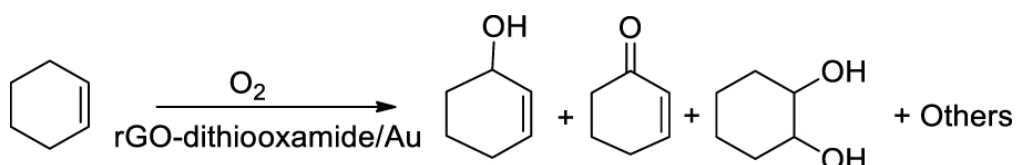


Schéma 2. Oxydation du cyclohexène avec de l'oxygène moléculaire.

Tableau 1. Oxydation du cyclohexène avec un catalyseur hybride rGO-dithiooxamide / Au dans diverses conditions de réaction

Entry	Temperature	Pressure	Time	Amount of	Conversion	Selectivity (%)		
	(°C)					(bar)	(h)	(mg)
1	60	5	12	15	5	25	75	0
2	70	5	12	15	25	27	73	0
3	80	5	12	15	49	25	75	02
4	90	5	12	15	53	28	57	15
5	80	3	12	15	37	21	79	0
6	80	7	12	15	72	21	70	9
7	80	9	12	15	71	20	64	15
8	80	7	24	15	97	26	7	67
9	80	7	9	15	71	20	76	4
10	80	7	6	15	51	24	73	3
11	80	7	9	20	69	23	67	7
12	80	7	9	10	85	15	85	0
13	80	7	9	5	61	31	69	0

Pour évaluer l'effet de la quantité de catalyseur, cette réaction a été réalisée avec différentes quantités de catalyseur à 80°C, 7 bar O<sub>2</sub> et 9 h (figure 9). Les résultats ont révélé que la meilleure conversion et la meilleure sélectivité ont été obtenues en utilisant 10 mg de catalyseur. Enfin, les conditions de réaction optimales ont été choisies dans l'oxydation du cyclohexène comme suit: 80°C, 8 h et 7 bars de pression O<sub>2</sub>, et 10 mg de catalyseur hybride rGO-dithiooxamide / Au.

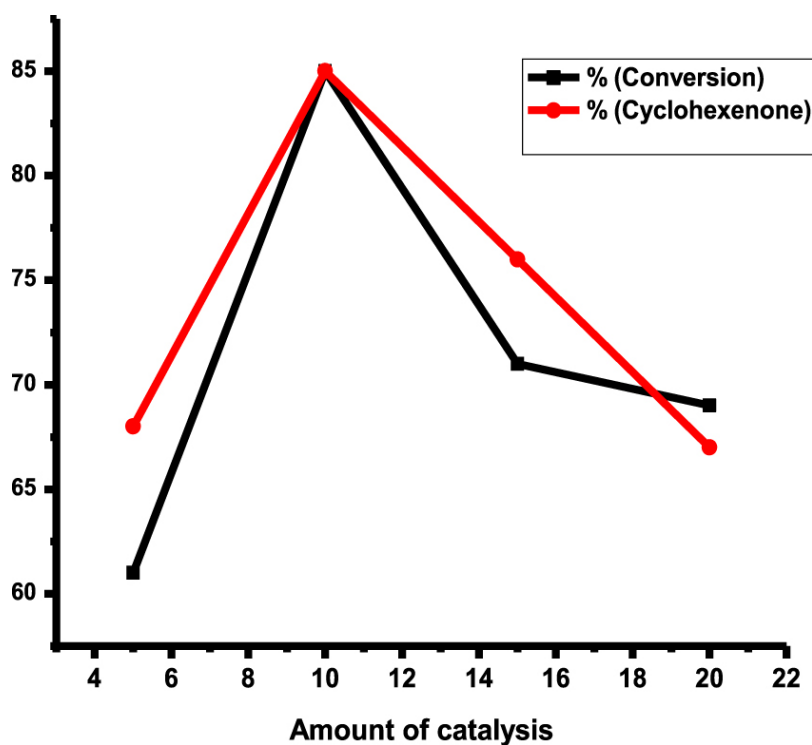


Figure 9. Sélectivité de la cyclohexénone et conversion du cyclohexène sur, cyclohexène (5 mL), 80°C, 7 bar O<sub>2</sub> et 9h.

Tableau 2. Activités de catalyseur de rGO-dithiooxamide / Au et de certains catalyseurs précédemment rapportés pour l'oxydation du cyclohexène

Catalyseur	Catalyseur quantité (mg)	Temps (h)	Température (°C)	Pression (bar)	Cyclohexène quantité (mL)	Conversion (%)	Sélectivité (%)			Ref
							Cy-OH	Cy-C=O	Autres O	
PS - Co-Na	1.5	12	70	1	2	91.4	51.3	41.4	7.3	[40]
Co-résinate	2000	7	70	-	25	94.5	40.2	44.4	15.4	[41]
Au-OMS	200	24	80	4	20	39.9	35.5	51.2	13.3	[42]
PS-DD-Mn	2	10	70	1	2	30	34	22.7	43.3	[43]
PS-DD-Cu	2	10	70	1	2	43	22.6	28.7	51.3	[43]
PS-DD-Co	2	10	70	1	2	29.7	37.8	32.1	30.1	[43]
PS-DD-Ni	2	10	70	1	2	24.2	26	11.4	37.4	[43]
Au- HNTS	200	12	80	4	20	29.5	35.3	49	15.5	[44]
Au-C	200	24	80	3	20	24	23.6	28.4	48	[45]
Au-Bentonite	50	10	80	8	10	53	34	63	3	[15]
PNB / TChD	50	8	80	17	20	87	-	70	30	[46]
rGO-dithiooxamide/Au	10	9	80	7	5	85	15	85	-	Cette étude

L'activité catalytique du rGO-dithiooxamide / Au par rapport à d'autres catalyseurs d'oxydation du cyclohexène précédemment rapportés a été rapportée dans le tableau 2. Le rGO-dithiooxamide / Au présente une activité plus élevée par rapport à différents complexes de métaux à base de Schiff supportés sur des matériaux polymères [40, 41, 42, 43] et d'autres catalyseurs à base de nanogold [44, 45, 46, 15].

### 3.3. Stabilité catalytique et réutilisabilité

L'un des principaux avantages des catalyseurs hétérogènes par rapport aux catalyseurs homogènes est que les premiers peuvent être récupérés et réutilisés. Le catalyseur a été récupéré du mélange réactionnel après chaque cycle en utilisant une centrifugation. Ensuite, la surface du catalyseur a été lavée trois fois avec du

methanol. Le catalyseur a été soniqué et isolé par centrifugation après chaque utilisation, et finalement séché à température ambiante. Le catalyseur récupéré a été utilisé dans la réaction d'oxydation du cyclohexène dans des conditions réactionnelles optimales. Les résultats ont montré que la réaction de conversion et de sélectivité est restée inchangée après quatre cycles (Figure 10). Selon l'analyse ICP, la teneur en Au était de 0,84% en poids dans le catalyseur frais et de 0,80% en poids dans le catalyseur récupéré 5 fois réutilisé. Ce résultat indique que les NP Au étaient liés à des groupes fonctionnels à la surface de rGO et n'étaient pas facilement séparés ou agglomérés.

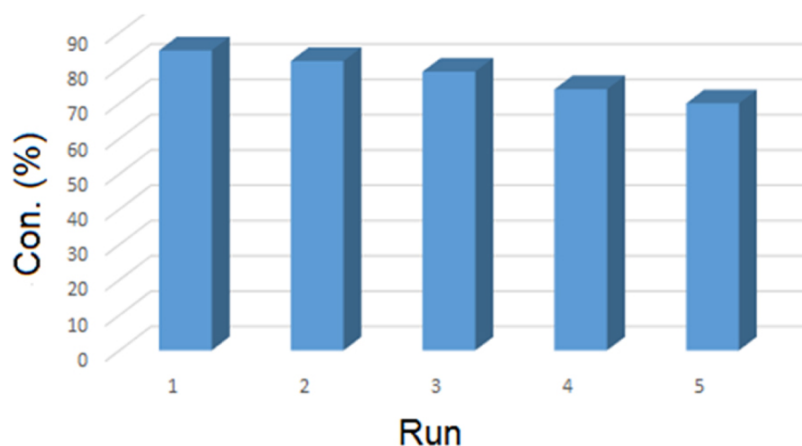


Figure 10. Recyclage du catalyseur hybride rGO-dithiooxamide / Au. Condition de réaction: cyclohexène 5 ml; catalyseur 10 mg; pression 7 bar; temps 9 h; et température 80°C

## 4. Conclusion

Dans ce travail, GO et rGO ont été synthétisés sur la base d'une méthode Hummers modifiée et d'un processus chimique respectivement. Ensuite, la surface de rGO a été promue avec un agent organique et utilisée comme support pour immobiliser les NP Au. La taille des NP Au sur le catalyseur hybride rGO-dithiooxamide / Au était comprise entre 6 et 14 nm. Ce nanocatalyseur a été appliqué à l'oxydation du cyclohexène dans des conditions sans solvant. Les résultats ont montré sa bonne activité catalytique (c.-à-d. 85% de conversion et 85% de sélectivité en 2-cyclohexène-1-one). De plus, ce catalyseur a été récupéré avec succès et réutilisé pour quatre essais avec une perte d'activité négligeable (figure 10).

## Bibliographie

1. F. Cavani Catalytic selective oxidation faces the sustainability challenge: turning points, objectives reached, old approaches revisited and solutions still requiring further investigation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Volume 85 (2010) no. 9, pp. 1175-1183 | Article
2. F. Cavani Catalytic selective oxidation: The forefront in the challenge for a more sustainable chemical industry, *Catal. Today*, Volume 157 (2010), pp. 8-15 | Article
3. D. B. Dadyburjor; S. S. Jewur; E. Ruckenstein Selective oxidation of hydrocarbons on composite oxides, *Catal. Rev.*, Volume 1 (1979) no. 19, pp. 293-350 | Article
4. K. Yamaguchi; K. Mori; T. Mizugaki; K. Ebitani; K. Kaneda Epoxidation of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated ketones using hydrogen peroxide in the presence of basic hydrotalcite catalysts, *J. Org. Chem.*, Volume 20 (2000), pp. 6897-6903 (*C. R. Chim.*, 2020, 23, no. 1, p. 59-70) | Article
5. D. Lončarević; J. Krstić; P. Banković; S. Anić; Ž. Čupić Temperature dependence of catalytic cyclohexane partial oxidation in a polytetrafluoroethylene reactor, *Russ. J. Phys. Chem. A*, Volume 81 (2007), pp. 1398-1401 | Article
6. D. Lončarević; Ž. Čupić; M. Odovic Inhibition effects in the partial oxidation of cyclohexane on polymer supported Co (II) catalysts, *J. Serb. Chem. Soc.*, Volume 70 (2005), pp. 209-221 | Article
7. R. P. O'Connor; E. J. Klein; D. Henning; L. D. Schmidt Tuning millisecond chemical reactors for the catalytic partial oxidation of cyclohexane, *Appl. Catal. A-Gen.*, Volume 238 (2003), pp. 29-40 | Article
8. V. J. Freer; P. Yates The oxidation of 2-cyclohexen-1-ones to 2-cyclohexene-1, 4-diones, *Chem. Lett.*, Volume 12 (1984), p. 2031-2032 | Article
9. U. Mandi; M. Pramanik; A. S. Roy; N. Salam; A. Bhaumik; S. M. Islam The oxidation of 2-cyclohexen-1-ones to 2-cyclohexene-1, 4-diones, *RSC Adv.*, Volume 4 (2014), pp. 15431-15440

10. M. Salavati-Niasari; S. H. Banitaba Alumina-supported Mn (II), Co (II), Ni (II) and Cu (II) bis (2-hydroxyanil) acetylacetonate complexes as catalysts for the oxidation of cyclohexene with tert-butylhydroperoxide, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, Volume 201 (2003), pp. 43-54 | Article
11. M. Salavati-Niasari; M. Shaterian; M. R. Ganjali; P. Norouzi Oxidation of cyclohexene with tert-butylhydroperoxide catalyzed by host (nanocavity of zeolite-Y)/guest (Mn (II), Co (II), Ni (II) and Cu (II)) complexes of N, N-bis (salicylidene) phenylene-1, 3-diamine nanocomposite materials (HGNM), *J. Mol. Catal. A-Chem.*, Volume 261 (2007), pp. 147-155 | Article
12. J. R. Campbell; J. K. Jones; S. A. Wolfe A one-step conversion of cyclohexene oxide into cis-1, 2-dichlorocyclohexane, *Can. J. Chem.*, Volume 44 (1966), pp. 2339-2342 | Article
13. Y. Deng; Z. Ma; K. Wang; J. Chen Clean synthesis of adipic acid by direct oxidation of cyclohexene with HO over peroxytungstate-organic complex catalysts, *Green Chem.*, Volume 6 (1999), p. 275-276 | Article
14. H. Kameyama; F. Narumi; T. Hattori; H. Kameyama Oxidation of cyclohexene with molecular oxygen catalyzed by cobalt porphyrin complexes immobilized on montmorillonite, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, Volume 258 (2006), pp. 172-177 | Article
15. M. Shahabi Nejad; G. Ghasemi; M. V. Martínez-Huerta; M. Ghiaci Synthesis and characterization of Au nanocatalyst on modified bentonite and silica and their applications for solvent free oxidation of cyclohexene with molecular oxygen, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, Volume 406 (2015), pp. 118-126
16. E. M. Serwicka; J. Połtowicz; K. Bahranowski; Z. Olejniczak; W. Jones Cyclohexene oxidation by Fe-, Co-, and Mn-metalloporphyrins supported on aluminated mesoporous silica, *Appl. Catal. A*, Volume 275 (2004), pp. 9-14 | Article
17. Z. Y. Cai; M. Q. Zhu; J. Chen; Y. Y. Shen; J. Zhao; Y. Tang; X. Z. Chen Solvent-free oxidation of cyclohexene over catalysts Au/OMS-2 and Au/La-OMS-2 with molecular oxygen, *Catal. Commun.*, Volume 12 (2010), pp. 197-201 | Article
18. B. G. Donoeva; D. S. Ovoshchnikov; V. B. Golovko Establishing a Au nanoparticle size effect in the oxidation of cyclohexene using gradually changing Au catalysts, *ACS Catal.*, Volume 20 (2013), pp. 2986-2991 | Article
19. Y. Zhang; F. Lu; H. Y. Zhang; J. Zhao Activated carbon supported ruthenium nanoparticles catalyzed synthesis of imines from aerobic oxidation of alcohols with amines, *Catal. Lett.*, Volume 147 (2017), pp. 20-28 | Article
20. B. Zhang; Y. Li; Y. Gao; R. Chong; Z. Wang; L. Guo; X. Zhang; C. Li To boost photocatalytic activity in selective oxidation of alcohols on ultrathin Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanoplates with Pt nanoparticles as cocatalyst, *J. Catal.*, Volume 345 (2017), pp. 96-103 | Article
21. S. Campisi; D. Ferri; A. Villa; W. Wang; D. Wang; O. Krocher; L. Parati Selectivity control in palladium-catalyzed alcohol oxidation through selective blocking of active sites, *J. Phys. Chem. C*, Volume 120 (2016), pp. 14027-14033 | Article
22. W. Cui; Q. Xiao; S. Sarina; W. Ao; M. Xio; H. Zhu; Z. Bao Fabrication of novel ternary Au/CeO@gCN nanocomposite: kinetics and mechanism investigation of 4-nitrophenol reduction, and benzyl alcohol oxidation, *Catal. Today*, Volume 235 (2014), pp. 152-159
23. Y. Liu; G. Jiang; L. Li; H. Chen; Q. Huang; X. Du; Z. Tong Electrospun CeO/Ag@ carbon nanofiber hybrids for selective oxidation of alcohols, *Powder Technol.*, Volume 305 (2017), pp. 597-601 | Article
24. P. J. Prieto; A. P. Ferreira; P. S. Haddad; D. Zanchet; J. M. Bueno Designing Pt nanoparticles supported on CeO-AlO: Synthesis, characterization and catalytic properties in the steam reforming and partial oxidation of methane, *J. Catal.*, Volume 276 (2010), pp. 351-359 | Article
25. M. Shahabi Nejad; N. Seyedi; H. Sheibani; S. Behzadi Synthesis and characterization of Ni (II) complex functionalized silica-based magnetic nanocatalyst and its application in C-N and C-C cross-coupling reactions, *Mol. Div.*, Volume 23 (2018), pp. 527-539 | Article
26. J. F. Dai; G. J. Wang; L. Ma; C. K. Wu Surface properties of graphene: relationship to graphene-polymer composites, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, Volume 40 (2015), pp. 60-71
27. M. Shahabi Nejad; H. Sheibani Multi-layer functionalized poly (2-vinylpyridinium) ionic liquid immobilized on magnetic nanoparticles: highly recoverable and magnetically separable Brønsted acid catalyst, *Catal. Lett.*, Volume 148 (2018), pp. 125-133 | Article
28. H. C. Schniepp; J. L. Li; M. J. McAllister; H. Sai; M. Herrera-Alonso; D. H. Adamson; R. K. Prud'homme; R. Car; D. A. Saville; I. A. Aksay Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, *J. Phys. Chem. B*, Volume 110 (2006), pp. 8535-8539 | Article
29. M. J. McAllister; J. L. Li; D. H. Adamson; H. C. Schniepp; A. A. Abdala; J. Liu; M. Herrera-Alonso; D. L. Milius; R. Car; R. K. Prud'homme; I. A. Aksay Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite, *Chem. Mater.*, Volume 19 (2007), pp. 4396-4404 | Article

30. D. Chen; H. Feng; J. Li Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications, *J. Chem. Rev.*, Volume 112 (2012), pp. 6027-6053 | Article
31. K. San; Y. S. Shon Synthesis of alkanethiolate-capped metal nanoparticles using alkyl thiosulfate ligand precursors: A method to generate promising reagents for selective catalysis, *Nanomaterials*, Volume 8 (2018), 346 pages
32. N. Seyedi; K. Saidi; H. Sheibani Green synthesis of Pd nanoparticles supported on magnetic graphene oxide by *Origanum vulgare* leaf plant extract: catalytic activity in the reduction of organic dyes and Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction, *Catal. Lett.*, Volume 148 (2018), pp. 277-288 | Article
33. M. Shahabi Nejad; N. Seyedi; H. Sheibani Fabrication of functionalized two-dimensional graphene oxide and promoted with phosphotungstic acid for reduction of organic dyes in water, *Mater. Chem. Phys.*, Volume 21 (2019), 121849 pages
34. M. Shahabi Nejad; S. Behzadi; H. Sheibani Fabrication of ultra-small ruthenium nanoparticles on porous modified reduced graphene oxide and its application in solvent-free oxidation of cyclohexene with molecular oxygen, *Appl. Organomet. Chem.*, Volume 33 (2019), e4804 pages
35. N. Esmaeili; P. Mohammadi; M. Abbaszadeh; H. Sheibani Au nanoparticles decorated on magnetic nanocomposite (GO-FeO/Dop/Au) as a recoverable catalyst for degradation of methylene blue and methyl orange in water, *Int. J. Hydrog. Energy* (2019), pp. 23002-23009 | Article
36. M. Shahabi Nejad; S. Behzadi; H. Sheibani Fabrication of ultra-small ruthenium nanoparticles on porous modified reduced graphene oxide and its application in solvent-free oxidation of cyclohexene with molecular oxygen, *Appl. Organomet. Chem.* (2019), e4804 pages | Article
37. W. S. Hummers Jr; R. E. Offeman Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, Volume 80 (1958), 1339 pages
38. D. A. Dikin; S. Stankovich; E. J. Zimney; R. D. Piner; G. H. Dommett; G. Evmenenko; S. T. Nguyen; R. S. Ruoff Preparation and characterization of graphene oxide paper, *Nature*, Volume 448 (2007), pp. 457-460 | Article
39. M. Liu; Y. Duan; Y. Wang; Y. Zhao Diazonium functionalization of graphene nanosheets and impact response of aniline modified graphene/bismaleimide nanocomposites, *Mater. Des.*, Volume 53 (2014), pp. 466-474 | Article
40. R. M. Wang; Z. F. Duan; Y. F. He; Z. Q. Lei Heterogeneous catalytic aerobic oxidation behavior of Co–Na heterodinuclear polymeric complex of Salen-crown ether, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, Volume 15 (2006), pp. 280-287 | Article
41. C. Yin; Z. Yang; B. Li; F. Zhang; J. Wang; E. Ou Allylic oxidation of cyclohexene with molecular oxygen using cobalt resinate as catalyst, *Catal. Lett.*, Volume 131 (2009), pp. 440-443 | Article
42. Z. Y. Cai; M. Q. Zhu; J. Chen; Y. Y. Shen; J. Zhao; Y. Tang; X. Z. Chen Solvent-free oxidation of cyclohexene over catalysts Au/OMS-2 and Au/La-OMS-2 with molecular oxygen, *Catal. Commun.*, Volume 12 (2010), pp. 197-201 | Article
43. Y. Chang; H. Chen; Y. Lv; F. Zha; H. Liu Oxidation of cyclohexene with oxygen catalyzed by supported dinuclear Schiff-base complex, *J. Macromol. Sci. A*, Volume 48 (2011), pp. 441-446 | Article
44. Z. Y. Cai; M. Q. Zhu; H. Dai; Y. Liu; J. X. Mao; X. Z. Chen; C. H. He Halloysite nanotubes supported gold catalyst for cyclohexene oxidation with molecular oxygen, *IJACEBS*, Volume 1 (2011), pp. 15-19
45. Z. Y. Cai; M. Q. Zhu; Y. Tang; Y. Liu; H. Dai; X. Z. Chen; C. H. He Carbon-supported gold catalyst modified by doping with Ag for cyclohexene oxidation, *Adv. Mater. Res.*, Volume 236 (2011), pp. 3046-3050 | Article
46. M. Ghiaci; N. Dorostkar; M. V. Martínez-Huerta; J. L. Fierro; P. Moshiri Synthesis and characterization of gold nanoparticles supported on thiol functionalized chitosan for solvent-free oxidation of cyclohexene with molecular oxygen, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, Volume 379 (2013), pp. 340-349 | Article