

14. Oscillations chimiques lors de l'oxydation de dicétones par le bromate en présence d'un catalyseur (Réaction du type *Belousov-Zhabotinsky*)

par **Philippe Stroot** et **Désimir Janjic**

Département de Chimie physique de l'Université de Genève
30, quai Ernest Ansermet – 1211 Genève 4

(6. XII. 74)

Summary. New ketonic compounds have been found to generate temporal chemical oscillations in *Belousov-Zhabotinsky* – type reactions: fluorinated acetylacetone, acetylacetone (2,5 hexanedione) and, acetone itself.

1. Introduction. – Dans le cadre de l'étude des oscillations chimiques se produisant dans le système $\text{BrO}_3/\text{Ce}^{4+}/\text{acétylacétone}$ [1], nous avons été amenés à observer le comportement d'autres cétones dans des conditions analogues. Une étude potentiométrique

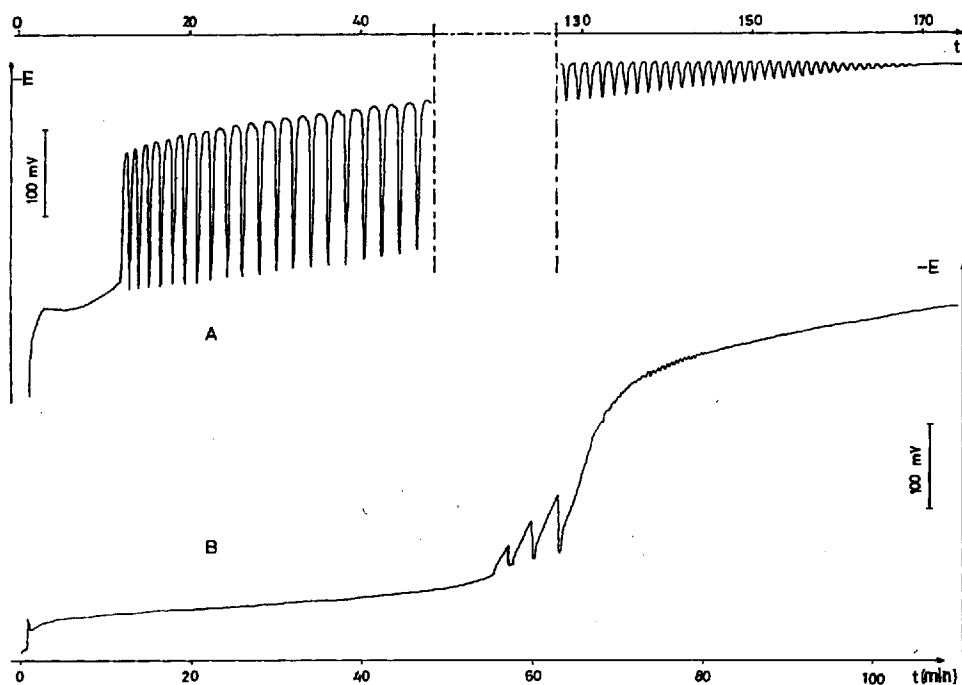


Fig. 1. Enregistrements potentiométriques de réactions oscillantes impliquant:

A: KBrO_3 (0,0633 M), $\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4$ (0,0085 M), $\text{F}_3\text{CCOCH}_2\text{COCH}_3$ (0,165 M) en solution H_2SO_4 3 N.
B: KBrO_3 (0,063 M), $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,010 M), H_2CCOCH_3 (4,42 M) en solution H_2SO_4 5 N.

Tableau 1. Oscillations potentiométriques d'acétylacétones fluorées
(T = 25 °C, Milieu: H₂SO₄ 3N)

n	Réducteur organique	KBrO ₃	Ce IV	Mn II	Durée de la période d'induction	Période minimum	Période maximum	Nombre total d'oscillations	Amplitude maximum
I.									
	F ₃ C-CO-CH ₂ -CO-CH ₃								
a)	0,16M	0,063M	0,0085M	-	11'	60"	120"	100	180mV
b)	0,16M	0,063M	-	0,0085M	-	15"	80"	~300	150mV
II.									
	F ₃ C-CO-CH ₂ -CO-CF ₃								
a)	0,16M	0,063M	0,0085M	-	45'	370"	1470"	54	240mV
b)	0,16M	0,063M	-	0,0085M	10'	120"	300"	117	140mV

métrique préliminaire nous a ainsi permis d'obtenir des variations périodiques en substituant à l'acétylacétone les composés suivants:

- a) trifluoroacétylacétone et hexafluoroacétylacétone
- b) acétonylacétone (hexanedione-2,5)
- c) acétone

Dans certains cas le catalyseur utilisé pouvait être indifféremment le cérium ou le manganèse. Dans d'autres, en revanche, les oscillations ne se produisaient qu'en présence de manganèse. Tous les essais ont, cependant, confirmé le caractère critique des concentrations nécessaires à l'apparition du phénomène périodique.

2. Partie expérimentale. – Toutes les mesures ont été effectuées par potentiométrie à l'aide d'une électrode de platine et d'une électrode de référence au sulfate mercureux. Les variations de potentiel étaient enregistrées sur un enregistreur *Philips* PM 8010.

3. Résultats des mesures. – Les résultats obtenus permettent déjà de formuler un certain nombre de considérations pour chacun des différents composés utilisés.

3.1. Dérivés fluorés de l'acétylacétone. Lorsqu'on passe, toutes choses égales d'ailleurs, de l'acétylacétone à ses dérivés trifluoré puis hexafluoré, on constate un allongement de la période d'induction qui précède le début des oscillations. Celles-ci montrent, par ailleurs, des différences notables selon que le catalyseur utilisé est le Ce^{4+} ou le Mn^{2+} . Dans les deux cas, l'amplitude des oscillations passe par un maximum avant de décroître jusqu'à tendre vers zéro. Le nombre total d'oscillations, de même que la fréquence à laquelle elles se succèdent, sont cependant nettement plus élevés avec le manganèse. Cette différence est particulièrement sensible dans le cas de l'hexafluoroacétylacétone.

Le tableau 1 illustre les remarques émises plus haut. Les concentrations des différents réactifs peuvent être considérées comme optimales, tant du point de vue de la reproductibilité que de celui du nombre et de l'amplitude des oscillations.

La fig. 1 A représente un exemple typique d'enregistrement obtenu par potentiométrie du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{trifluoroacétylacétone}$.

Tableau 2. *Oscillations potentiométriques du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{H}_3\text{CCOCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ (Milieu H_2SO_4 2,7N)*

T	[KBrO_3]	[Ce^{4+}]	[Acétonyl- acétone]	Durée de la période d'induction	Nombre total d'oscillations	Amplitude maximum en mV
25°	0,063 M	0,0085 M	0,043 M	–	–	–
25°	0,063 M	0,0085 M	0,086 M	312'	8	50
25°	0,063 M	0,0085 M	0,129 M	220'	7	40
25°	0,063 M	0,0085 M	0,172 M	184'	6	30
25°	0,063 M	0,0085 M	0,215 M	165'	5	35
25°	0,063 M	0,0085 M	0,258 M	150'	5	60
25°	0,063 M	0,0085 M	0,344 M	124'	4	40
25°	0,063 M	0,0085 M	0,430 M	106'	1	45
50°	0,063 M	0,0085 M	0,172 M	18'	10	70

3.2. *Hexanedione-2,5 (acétonylacétone)*. Outre la méthode d'investigation qui consiste à étudier l'effet de substituants sur le comportement du composé organique, nous avons également envisagé le cas où les deux groupes carbonyles étaient séparés non plus par un, mais par deux atomes de carbone. C'est ainsi que nous avons observé des oscillations potentiométriques dans le cas du système



Un tel résultat est important dans la mesure où c'est la première fois que des oscillations se produisent avec un composé organique dépourvu de groupe méthylène activé de type $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$, à l'exception de l'acide malique [2], qui comporte toutefois un groupe hydroxyle. Le tableau 2 résume les caractéristiques des enregistrements potentiométriques obtenus avec l'acétonylacétone.

Plusieurs remarques s'imposent lorsqu'on examine ce tableau :

- La période d'induction est extrêmement longue à 25°C, pouvant atteindre plusieurs heures. Elle est inversement proportionnelle à la concentration initiale d'acétonylacétone.
- Le nombre total d'oscillations diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du réactif organique, au contraire de ce que l'on observe dans les autres systèmes oscillants, en particulier avec les dérivés fluorés de l'acétylacétone.
- L'amplitude des oscillations est faible (maximum autour de 50 mV) comparée à d'autres systèmes (*cf.* tableau I) où elle atteint couramment 200 mV.
- Le ralentissement général du phénomène périodique est en accord avec la réactivité moindre de l'acétonylacétone par rapport à l'acétylacétone, substituée ou non, dans les mêmes conditions.

3.3. *Acétone*. Encouragés par notre succès avec l'acétonylacétone, nous avons tenté un essai avec le composé cétonique le plus simple qui soit : l'acétone. Bien qu'aucun des deux groupes méthyle ne puisse être qualifié d'« activé » au sens où l'entend *Zhabotinsky* [2], nous avons eu la surprise d'observer, toujours par potentiométrie, un phénomène périodique parfaitement reproductible avec les concentrations suivantes (voir fig. 1 B) :

KBrO_3 0,063 M, Mn^{2+} 0,010 M, Acétone 4,42 M, H_2SO_4 ~5 N.

Ces concentrations ne peuvent pas être considérées comme optimales, c'est-à-dire permettant d'obtenir le plus grand nombre possible d'oscillations, dans la mesure où le nombre d'essais que nous avons effectués jusqu'à présent est encore trop faible. De plus, le deuxième phénomène oscillant, que l'on distingue nettement sur l'enregistrement présenté à la fig. 1 B, devrait pouvoir être mieux mis en évidence par un ajustage des rapports des concentrations des divers réactifs. Il faut cependant souligner la forte acidité nécessaire à l'apparition des oscillations. Celles-ci ne se produisent pas, en effet, lorsqu'on travaille dans les conditions habituelles, c'est-à-dire en milieu acide sulfurique 3N.

Enfin, nous n'avons pas été en mesure, jusqu'à présent, d'obtenir des oscillations en remplaçant Mn^{2+} par Ce^{4+} . Il ne s'agit sans aucun doute, que de trouver les concentrations appropriées, ce à quoi nous nous employons actuellement.

4. Conclusion. – L'objet de cette communication n'est autre que de présenter brièvement quelques nouveaux systèmes oscillants découverts dans notre laboratoire et dont l'étude est en cours. Les quelques informations apportées plus haut suffisent sans doute néanmoins à mettre en évidence l'ampleur des perspectives qui s'offrent à ce nouveau domaine d'investigation que constituent les réactions chimiques oscillantes. Tout laisse à penser en effet que d'autres comportements inattendus, tels que celui de l'acétone seront observés dans un proche avenir.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *D. Janjic & P. Stroot*, *Helv.* 57, 266 (1974).
[2] *A. M. Zhabotinsky*, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 157, 392 (1964).

15. The Reaction of Nitrosoalkane Dimers with Acid Halides¹⁾

by **Max A. Ribl^{a)}** and **Emil H. White^{b)}**

^{a)}CIBA-GEIGY AG, 4000 Basel, Switzerland, and ^{b)}Department of Chemistry, The Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland 21218

(12. IV. 74)

Summary. Nitrosoalkane dimers react with acid halides to yield α -halogeno-azoxy compounds with the substituent α to the oxygen-bearing nitrogen. In the presence of silver carbonate, the corresponding α -acyloxy-azoxy compounds are formed.

The reaction of N-isobutyl-N-nitroso-hydroxylamine salts with 3,5-dinitrobenzoyl chloride yields, among other products, 1-(3,5-dinitrobenzoyloxy)-1,1'-NNO-azoxyisobutane (**6**) [1]. The known decomposition of nitrosohydroxylamines to nitrosoalkane dimers [2] suggests that compound **6** may have originated from an acylation of nitrosoisobutane dimer. In fact, the latter reaction does yield compound **6**; a characterization of the products from such acylation of nitrosoalkane dimers is the subject of this paper.

Reactions. – *trans*-1-Nitrosoisobutane dimer (**2**) [3–5], the structure of which has been proven by X-ray [6] diffraction techniques, was obtained by the oxidation of isobutylamine with *m*-chloroperbenzoic acid as described by *Baldwin et al.* [7]. The nitroso dimer **2** reacted under very mild conditions, +20° over a period of 2 to 16 hours, with acid halides to give α -halogeno-azoxy compounds **3** and **4** in 65% and 41% yields (*Scheme 1*). Methylene chloride, tetrahydrofuran and acetonitrile were useful solvents for this reaction, whereas no reaction occurred in toluene. Our reaction conditions were different from those of *Collin et al.* [4], who treated nitrosoisobutane dimer **2** and related compounds with acetyl chloride in diethyl ether saturated with dry hydrogen chloride, and isolated the acylhydrazone hydrochloride **9** (presumably formed *via* **5**) from **2**.

¹⁾ Presented at the conference of the Swiss Chemical Society, Lugano, Switzerland, October 19–20, 1973.