

26. Réactions chimiques oscillantes (type *Belousov-Zhabotinskii*) impliquant des cétones cycliques et aliphatiques

par Vincent J. Farage, Philippe Stroot et Désimir Janjic

Université de Genève, Département de Chimie Physique,
30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4

(2. XII. 76)

Oscillating Chemical Reactions (*Belousov-Zhabotinskii* type) involving cyclic and aliphatic Ketones

Summary

Four ketonic compounds (cyclohexanone, cyclopentanone, butanone, and 3-pentanone) have been found to generate chemical oscillations in the $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /ketone system. The effect of changes in concentrations of the reagents has been investigated and differences in behaviour with other systems found. The dependence of these reactions on temperature has been studied and activation energies calculated.

1. Introduction. – C'est à *Belousov* [1] que l'on doit la mise en évidence d'oscillations chimiques lors de l'oxydation de l'acide critique par le bromate catalysée par le cérium, ce dernier pouvant être remplacé par le manganèse ou la ferroïne (voir p. ex. [2] [3]).

Depuis, des oscillations chimiques ont également été observées avec plusieurs autres molécules organiques telles que les acides malonique, bromomalonique, maléique, malique [3] [4] et acétylène dicarboxylique [5], les dicétones pentanedione-2,4 [6] et hexanedione-2,5 [7] et enfin l'acétone [7].

Une contribution importante à la compréhension de ces réactions a été apportée par *Field et al.* [8] qui ont suggéré un mécanisme pour le cas de l'acide malonique.

Après avoir mis en évidence quelques oscillations seulement dans le système $\text{BrO}_3^-/\text{Mn}^{2+}/\text{CH}_3\text{COCH}_3$ [7], nous avons montré qu'il était possible d'obtenir des oscillations plus nombreuses [9] dans des conditions différentes de celles de la réaction de *Belousov-Zhabotinskii*.

D'une manière générale, nous avons confirmé que les cétones simples se prêtaient parfaitement à l'obtention d'oscillations lorsqu'on les substitue à l'acide malonique.

Dans la présente communication, nous nous livrons à une comparaison entre les résultats obtenus avec 2 cétones cycliques (cyclohexanone et cyclopentanone) d'une part et 2 cétones aliphatiques (butanone et pentanone-3) d'autre part.

Nous avons étudié l'influence de la concentration des différents réactifs et de la température sur quatre grandeurs observables caractéristiques des systèmes oscillants qui sont: τ_{ind} . («période d'induction» précédant l'apparition des oscillations),

Δt (la période d'une oscillation), ΔE (l'amplitude du potentiel rédox d'une oscillation) et N_{osc} . (le nombre total d'oscillations).

2. Partie expérimentale. – 2.1. *Produits.* Cyclohexanone (*puriss.*), cyclopentanone (*puriss.*), pentanone-3-*(puriss.)*; Fluka A.G. – Butanone (*pro analysi*), KBrO_3 (*pro analysi*), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*pro analysi*), H_2SO_4 (*pro analysi*); Merck A.G.

2.2. *Appareillage.* Enregistreur Philips PM 8010. Electrode de référence à sulfate de mercure (II): Metrohm A.G.

2.3. *Mode opératoire.* Les mesures ont été effectuées en suivant le phénomène par potentiométrie à l'aide d'une électrode de platine et de l'électrode de référence mentionnée plus haut.

3. Résultats et discussion. – Les mesures potentiométriques dont les tableaux 1 et 2 résument les principaux résultats, ont été effectuées respectivement à 35 et 55°. Il est cependant possible de travailler à des températures plus basses auxquels cas τ_{ind} . devient extrêmement longue pouvant même dépasser 10 heures dans certains cas.

3.1. *Effet de la concentration des cétones.* Dans chacun des quatre systèmes étudiés, l'augmentation de la concentration de la cétone entraîne une diminution de τ_{ind} ., Δt et ΔE . En revanche, N_{osc} . augmente sauf dans le cas de la cyclopentanone où il reste pratiquement constant. En valeur absolue, ces quatre paramètres peuvent différer sensiblement d'une cétone à l'autre. On observe, par exemple, que dans les mêmes conditions τ_{ind} . est 26 fois plus longue avec la cyclopentanone qu'avec la cyclohexanone.

3.2. *Effet de l'acidité.* Remarquons d'emblée qu'il est possible d'obtenir des oscillations avec les cétones lorsque l'acidité du milieu est nettement plus faible que dans le cas de la réaction de *Belousov-Zhabotinskii*. Nous avons ainsi pu réduire l'acidité jusqu'à 0,3N H_2SO_4 et observer des oscillations avec la cyclohexanone pendant plus de 16 heures. Signalons, à ce propos, que *Rastogi & Yadava* [10] avaient déterminé une acidité optimale d'environ 2N H_2SO_4 pour les essais avec l'acide malonique; la durée du phénomène oscillatoire n'excédait toutefois pas 5 heures.

L'augmentation de l'acidité a pour effet de raccourcir sensiblement τ_{ind} . sauf avec la cyclohexanone où l'on observe, au contraire, un allongement lorsque la concentration en H_2SO_4 passe de 0,3 N à 1,2 N. Cette observation est d'autant plus intéres-

Tableau 1. *Oscillation potentiométriques dans les systèmes $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /cyclohexanone et $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /cyclopentanone (température: 35°)*

Cyclohexanone [M]	Ce^{4+} [M]	BrO_3^- [M]	H_2SO_4 [N]	τ_{ind} . [min.]	Δt [min.] début–fin	ΔE [mV] début–fin	N_{osc} .
0,12	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	1,2	39,4	2,2– 9,2	40–160	28
0,24	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	1,2	2,4	1,0– 5,0	30–125	62
0,12	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	0,3	25,8	1,8–23,4	38–202	122
0,12	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	1,2	8,8	2,8– 8,0	26– 98	7
0,12	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	1,2	49,0	3,7– 9,6	34–185	15
Cyclopentanone							
[M]							
0,24	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	1,2	62,4	8,8– 9,6	30–185	28
0,48	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	1,2	28,6	4,4– 5,1	25–100	26
0,24	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	0,3	110,8	17,6–17,6	60–104	14
0,24	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	1,2	41,2	10,4–15,2	18– 30	3
0,24	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	1,2	67,2	10,2–10,6	20–125	16

Tableau 2. Oscillations potentiométriques dans les systèmes: $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /butanone et $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /pentanone-3 (température: 55°)

Butanone [M]	Ce^{4+} [M]	BrO_3^- [M]	H_2SO_4 [N]	$\tau_{\text{ind.}}$ [min.]	Δt [min.] début–fin	ΔE [mV] début–fin	$N_{\text{osc.}}$
0,24	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	2,5	40,8	1,8–3,2	20– 82	10
0,48	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	2,5	20,1	0,7–1,9	12– 88	14
0,48	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	2,5	25,0	0,6–1,4	18–150	22
0,48	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	0,3	42,8	1,6–5,4	52–108	62
0,48	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	2,5	13,0	0,8–2,0	15– 52	14
3-Pentanone							
[M]							
0,12	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	2,5	124,6	8,6–9,0	20– 20	2
0,24	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	2,5	49,4	2,4–3,0	18– 25	4
0,24	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	1,2	101,4	5,2–7,4	28– 58	9
0,24	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	1,2	53,5	4,5–7,0	35– 50	4
0,24	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	1,2	154,6	6,4–7,6	26– 63	13

sante que les auteurs cités plus haut [10] estimaient, en ce qui concerne l'acide malonique, que les variations d'acidité étaient sans effet significatif sur la durée de $\tau_{\text{ind.}}$. Quant aux autres paramètres, l'effet de l'acidité est conforme à ce que l'on pouvait attendre: lorsque la concentration de l'acide sulfurique augmente, Δt diminue, de même que $N_{\text{osc.}}$, alors que ΔE varie différemment suivant la cétone considérée.

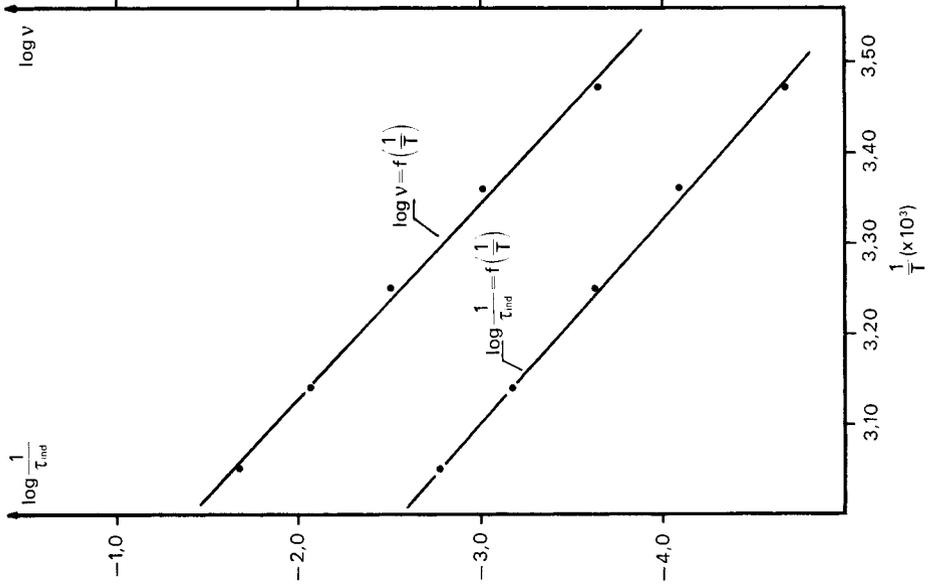
3.3. *Effet de la concentration du bromate.* Field et al. [8] avaient signalé, dans le cas de l'acide malonique, que $\tau_{\text{ind.}}$ n'était que fort peu influencée par la concentration du bromate. Nous avons constaté, dans le cas des cétones étudiées, que la concentration du bromate influe notablement sur $\tau_{\text{ind.}}$. Le tableau 1 montre, par exemple, que, pour la cyclohexanone, $\tau_{\text{ind.}}$ diminue d'un facteur de 4,5 environ lorsque la concentration du bromate passe de $7,0 \cdot 10^{-2}$ M à $2,0 \cdot 10^{-2}$ M.

L'accroissement de la concentration du bromate a, en outre, pour effet d'augmenter sensiblement le $N_{\text{osc.}}$ ainsi que ΔE , elle n'influence par contre pas Δt d'une manière significative.

3.4. *Effet de la concentration de l'ion cérium.* Dans le domaine de concentrations considéré, la concentration de Ce^{4+} semble influencer différemment $\tau_{\text{ind.}}$ selon que l'on est en présence de cétones cycliques ou aliphatiques. Ainsi pour la cyclohexanone et la cyclopentanone, $\tau_{\text{ind.}}$ augmente avec la concentration du cérium tandis qu'elle diminue pour la butanone et la pentanone-3. L'augmentation de la concentration de Ce^{4+} se traduit par une diminution du $N_{\text{osc.}}$ tandis que Δt et ΔE ne subissent presque pas de modifications.

3.5. *Effet de la température.* Körös [11] et Blandamer & Morris [12], ont étudié l'effet de la température sur la réaction de Belousov. Ils en ont déduit les énergies d'activation relatives à ce système.

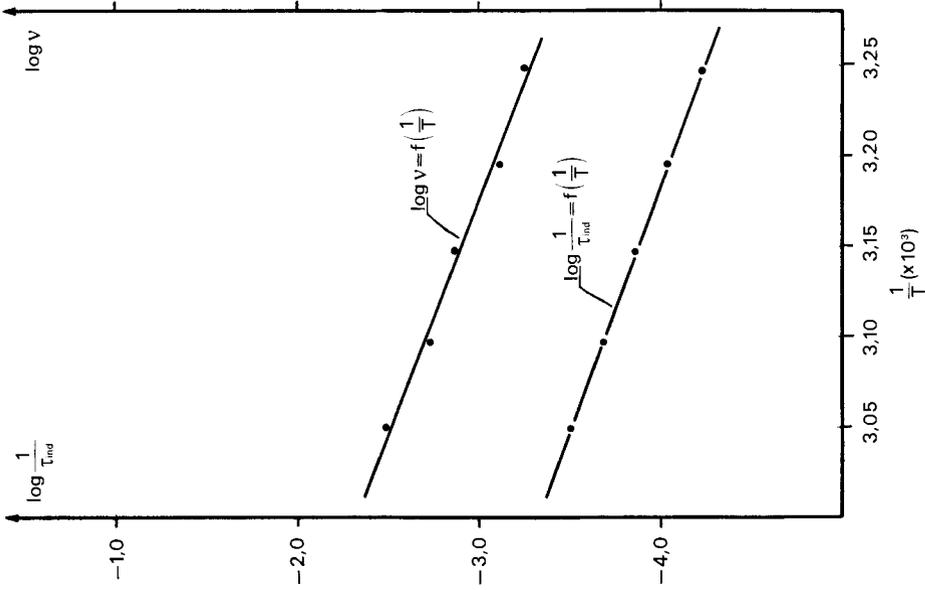
Pour notre part, nous avons été amenés à observer l'influence de la température dans le cas de nos quatre cétones. Pour les deux cétones cycliques nous avons pris les mêmes concentrations de réactifs en faisant varier la température de 15 à 55°; alors que pour les cétones aliphatiques, nous avons choisi une autre gamme de concentrations avec un intervalle de température compris entre 35 et 55°. Chacun des quatre diagrammes (Fig. 1 et 2) représente la variation de $\log 1/\tau_{\text{ind.}}$ en fonction de



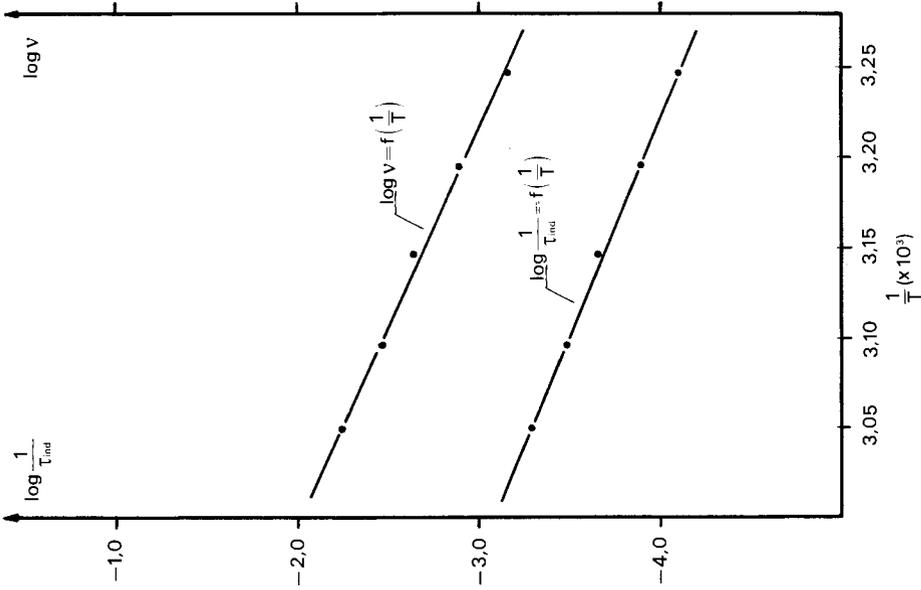
a) [Cyclohexanone] = 0,12 M; $[\text{BrO}_3^-] = 7,0 \cdot 10^{-2}$ M; $[\text{Ce}^{4+}] = 5,0 \cdot 10^{-3}$ M; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2,5$ N

b) [Cyclopentanone] = 0,12 M; $[\text{BrO}_3^-] = 7,0 \cdot 10^{-2}$ M; $[\text{Ce}^{4+}] = 5,0 \cdot 10^{-3}$ M; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2,5$ N

Fig. 1. Influence de la température sur la période d'induction et la fréquence des oscillations



b) [Pentanone-3] = 0,24 M; [BrO₃⁻] = 2,0 · 10⁻² M; [Ce⁴⁺] = 5,0 · 10⁻³ M; [H₂SO₄] = 1,2 N



a) [Butanone] = 0,24 M; [BrO₃⁻] = 2,0 · 10⁻² M; [Ce⁴⁺] = 5,0 · 10⁻³ M; [H₂SO₄] = 1,2 N

Fig. 2. Influence de la température sur la période d'induction et la fréquence des oscillations

1/T d'une part et $\log \nu$ en fonction de 1/T d'autre part (ν étant la fréquence de la deuxième oscillation. Ces représentations logarithmiques font apparaître, pour chaque système, deux droites: l'une d'elle se rapportant à la « période d'induction » et l'autre au phénomène périodique.

Les deux énergies d'activation E_1 et E_2 pour chaque système (Tableau 3) ont été calculées au moyen de l'équation d'Arrhénius et se rapportent respectivement à la réaction déterminante qui se déroule au cours de $\tau_{ind.}$ et à celle qui se produit durant l'oscillation proprement dite. Etant donné la complexité de ces réactions oscillantes, une étude ultérieure permettra, peut-être, de dire dans quelle mesure ces énergies d'activation sont indépendantes ou non de la composition de chaque système.

Tableau 3. *Energies d'activation*

	[Cétone cyclique]=0,12 M [BrO ₃ ⁻]=7,0 · 10 ⁻² M [Ce ⁴⁺]=5,0 · 10 ⁻³ M; [H ₂ SO ₄]=2,5 N	[Cétone aliphatique]=0,24 M [BrO ₃ ⁻]=2,0 · 10 ⁻² M [Ce ⁴⁺]=5,0 · 10 ⁻³ M; [H ₂ SO ₄]=2,5 N		
	Cyclohexanone	Cyclopentanone	Butanone	Pentanone-3
E_1 kJmol ⁻¹	79,1	85,0	78,3	70,3
E_2 kJmol ⁻¹	72,9	88,5	86,3	72,9

4. Conclusion. – Le fait que les cétones cycliques et aliphatiques permettent d'obtenir des oscillations chimiques dans des systèmes analogues à celui de *Belousov-Zhabotinskii* ouvrent des perspectives nouvelles à l'étude des réactions périodiques en milieu homogène. Les différences de comportement observées entre ces composés et l'acide malonique soulignent, cependant, la complexité du phénomène. C'est ainsi que le mécanisme réactionnel proposé par *Field et al.* [8] ne semble pas transposable tel quel aux cas des cétones.

La diversification des données expérimentales recueillies avec différents types de molécules organiques, devrait, néanmoins, permettre d'utiles comparaisons dans le but de mieux cerner le problème. C'est dans cette voie, en particulier, que s'orienteront nos recherches.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. P. Belousov, Ref. Radiats. Med. 1958, Medgiz (Moscou), 145 (1959).
- [2] A. M. Zhabotinskii, Biofizika 9, 306 (1964).
- [3] A. M. Zhabotinskii, Dokl. Akad. Nauk (SSSR) 157, 392 (1964).
- [4] G. J. Kasperek & T. C. Bruice, Inorg. Chemistry 10, 382 (1971).
- [5] M. Beck & Z. Varadi, Magy. Kém. Folyoirat 81, 519 (1975).
- [6] P. G. Bowers, K. E. Caldwell & D. F. Prendergast, J. phys. Chemistry 76, 2185 (1972).
- [7] Ph. Stroot & D. Janjic, Helv. 58, 116 (1975).
- [8] R. M. Noyes, R. J. Field & E. Körös, J. Amer. chem. Soc. 94, 1394 (1972); R. J. Field, E. Körös & R. M. Noyes, J. Amer. Soc. 94, 8649 (1972).
- [9] Ph. Stroot, V. J. Farage & D. Janjic (résultats non publiés).
- [10] R. P. Rastogi & K. D. S. Yadava, Ind. J. Chemistry 12, 687 (1974).
- [11] E. Körös, Nature 251, 703 (1974).
- [12] M. J. Blandamer & S. H. Morris, J. chem. Soc. Faraday I, 71, 2319 (1975).