

152. Réactions chimiques oscillantes
II. Comportement de la «période d'induction» dans les systèmes
 $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclohexanone}$ et $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclopentanone}$

par Vincent J. Farage et Désimir Janjic

Université de Genève, Département de Chimie physique,
 30, quai Ernest-Ansermet, 1211 Genève 4 (Suisse)

(13.XII.77)

Oscillating Chemical Reactions. II. Behaviour of the "induction period" in the
 $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclohexanon}$ and $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclopentanon}$ systems

Summary

1) The addition of α -monobromoketone, one of the products of reaction of the $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclohexanon}$ (S1) and $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclopentanon}$ (S2) oscillating systems, decreases and even suppresses the induction period ($\tau_{\text{ind.}}$) in the case of S2.

Such is not the case with S1: $\tau_{\text{ind.}}$ increases and the oscillations can even be completely inhibited.

2) The order of addition of the reagents and the time lapse ($t_{\text{adj.}}$) preceding the addition of the last of them influences $\tau_{\text{ind.}}$, particularly when the last reagent added is Ce^{4+} .

3) In our experimental conditions, the inhibition of the oscillatory phenomenon by Cl^- ions is definite only for $|\text{Cl}^-| \geq 5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ (S1) and $|\text{Cl}^-| > 2,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ (S2); for lower concentrations $\tau_{\text{ind.}}$ increases with $|\text{Cl}^-|$.

1. Introduction. - Nous avons montré, dans une précédente publication [1], que des oscillations chimiques pouvaient être observées avec des systèmes analogues à celui de *Belousov-Zhabotinskii*, mais dans lesquels l'acide malonique était remplacé par un composé cétonique simple (cyclohexanone, cyclopentanone, butanone ou pentanone-3).

La période «pré-oscillatoire» ou «période d'induction», ($\tau_{\text{ind.}}$), qui précède l'apparition des oscillations, est l'une des caractéristiques principales des réactions chimiques oscillantes en milieu homogène.

Nous avons signalé [1] des effets différents de certains facteurs sur $\tau_{\text{ind.}}$; ainsi $\tau_{\text{ind.}}$ avec la cyclohexanone est, toutes choses égales, beaucoup moins longue qu'avec la cyclopentanone. Cette différence est due à une réactivité plus élevée de la cyclohexanone tant vis-à-vis de la bromation (la quantité d'énol présente dans la cyclohexanone étant de $3,3 \cdot 10^{-6}\%$ alors que pour la cyclopentanone elle

est de $2,5 \cdot 10^{-7}\%$ [2] [3]) que de son oxydation par Ce^{4+} [4]. En milieu acide, BrO_3^- et Br^- interagissent pour donner Br_2 [5] [6]; même si Br^- n'est pas introduit initialement, il est présent, à l'état de trace comme impureté du BrO_3^- . Dans ces conditions, qui sont aussi les nôtres, Br_2 réagit avec la cétone considérée pour donner l' α -monobromocétone correspondante [7].

L'importance de $\tau_{ind.}$ nous apparaît déterminante car elle est le siège de réactions chimiques qui «préparent» le système aux oscillations.

D'autres facteurs que ceux déjà mentionnés [1] peuvent aussi influencer $\tau_{ind.}$ tels que:

- l'introduction initiale dans le système d'un des produits de réactions,
- l'ordre dans lequel les réactifs sont mélangés ainsi que le temps qui s'écoule avant l'adjonction du dernier d'entre eux,
- et la présence des ions Cl^- .

L'objet du présent travail est d'étudier le comportement de $\tau_{ind.}$ en fonction des trois facteurs précités pour les systèmes $BrO_3^-/Ce^{4+}/Cyclohexanone$ (S1) et $BrO_3^-/Ce^{4+}/Cyclopentanone$ (S2).

2. Partie expérimentale. - 2.1. *Produits et mode opératoire.* L'origine et la nature des produits sont celles qui ont été décrites dans la précédente publication [1]. Les mesures potentiométriques, obtenues par l'intermédiaire d'une électrode de platine et d'une électrode à sulfate de mercure (I), ont été reproduites sur un enregistreur *Philips* PM 8222. Toutes les mesures ont été effectuées à 35°C.

2.2. *α -Monobromocyclohexanone et α -monobromocyclopentanone.* Les synthèses de ces deux composés ont été effectuées selon la méthode décrite par *Green et al.* [8] pour l' α -monobromocyclohexanone. Ces produits sont instables et ne peuvent être conservés que peu de temps à 0°C et à l'abri de la lumière:

α -Monobromocyclohexanone: Eb. = 101-102°/20 Torr, $n_D^{25} = 1,5120$. Spectres RMN. et IR.: conformes.

α -Monobromocyclopentanone: Eb. = 79-81°/12 Torr, $n_D^{25} = 1,5105$. Spectres RMN. et IR.: conformes.

3. Résultats et discussion. - 3.1. *Effet des α -monobromocétone sur $\tau_{ind.}$* *Degn* [9] et *Field et al.* [6] ont montré séparément que la fin de $\tau_{ind.}$ était caractérisée dans le système $BrO_3^-/Ce^{4+}/acide\ malonique$, par la formation d'une certaine quantité d'acide bromomalonique (BMA). L'adjonction initiale de BMA, pouvait raccourcir $\tau_{ind.}$ ou même la supprimer suivant la quantité introduite.

Les analyses préliminaires¹⁾ des produits de réaction des 2 systèmes considérés nous ont notamment permis de mettre en évidence, l' α -monobromocyclohexanone (MBCH) et l' α -monobromocyclopentanone (MBCP). Dans le but d'étudier l'influence de ces produits sur $\tau_{ind.}$ nous avons ajouté initialement à chacun de nos systèmes différentes quantités de l' α -monobromocétone correspondante.

Les résultats obtenus avec S2 montrent, qu'en effet, $\tau_{ind.}$ diminue de manière spectaculaire lorsque la concentration de MBCP augmente (*Tableau 1*). Par contre, $\tau_{ind.}$ augmente avec la concentration de MBCH, introduite dans S1, qui peut même inhiber totalement le phénomène oscillatoire. Toutefois, l'adjonction d' α -monobromocétone a pour conséquence de réduire sensiblement le nombre d'oscillation ($N_{osc.}$) dans les deux systèmes.

¹⁾ Les analyses des produits de réaction des systèmes S1 et S2 sont en cours actuellement dans notre laboratoire. Les résultats feront l'objet d'une publication ultérieure.

Tableau 1. Influence du MBCP et MBCH sur τ_{ind} respectivement dans les systèmes $BrO_3^-/Ce^{4+}/Cyclopentanone$ et $BrO_3^-/Ce^{4+}/Cyclohexanone$. Conditions: $[BrO_3^-] = 7,0 \cdot 10^{-2} M$; $[Ce^{4+}] = 5,0 \cdot 10^{-3} M$; $[H_2SO_4] = 1,25 M$

Cyclopentanone [M]	MBCP [M]	τ_{ind} [min.]	N_{osc}
0,120	0,000	68,0	29
0,105	0,015	16,3	7
0,060	0,060	0,8	6
Cyclohexanone [M]	MBCH [M]		
0,120	0,000	34,0	16
0,105	0,015	37,4	11
0,090	0,03	49,3	5
0,060	0,060	165,5	2

Tableau 2. Influence du t_{adj} du BrO_3^- sur τ_{ind} et N_{osc} dans les systèmes: $BrO_3^-/Ce^{4+}/Cyclopentanone$ (S1) et $BrO_3^-/Ce^{4+}/Cyclohexanone$ (S2)

	t_{adj} [h.]	τ_{ind} [min.]	N_{osc}
S1	0,0	34,0	16
	3,0	37,5	13
	5,0	44,1	9
	8,0	48,8	7
	18,0	65,3	5
S2	0,0	68,0	29
	4,0	58,1	27
	5,0	59,7	27
	7,0	57,7	26
	18,0	60,6	25

3.2. Nature et effet du dernier réactif introduit dans chaque système sur τ_{ind} . La nature du dernier réactif ainsi que le temps (t_{adj}) qui s'écoule avant qu'il ne soit ajouté au mélange des deux autres influencent plus ou moins le phénomène oscillatoire et en particulier τ_{ind} . Pour chacun des deux systèmes étudiés, nous avons considéré les trois possibilités qui peuvent se présenter:

Mélange	Dernier réactif ajouté
a) Ce^{4+} + Cétone	BrO_3^-
b) Ce^{4+} + BrO_3^-	Cétone
c) BrO_3^- + Cétone	Ce^{4+}

Conditions: [Cétone] = 0,12M; $[BrO_3^-] = 7,0 \cdot 10^{-2} M$; $[Ce^{4+}] = 5,0 \cdot 10^{-3} M$; $[H_2SO_4] = 1,25 M$.

Dans le cas (a) (Tableau 2), on constate une augmentation de τ_{ind} avec t_{adj} et une diminution de N_{osc} pour le système S1. En revanche, avec S2, τ_{ind} et N_{osc} ne sont que très faiblement influencés. Cette différence de comportement est due à la réactivité de la cyclohexanone, vis-à-vis du Ce^{4+} , qui est plus élevée que celle de la cyclopentanone [4] entraînant ainsi une perturbation plus prononcée du phénomène oscillatoire pour S1.

Dans le cas (b), comme il fallait s'y attendre, on n'observe aucune modification significative de τ_{ind} et N_{osc} .

C'est de loin dans le cas (c) que t_{adj} influe le plus sur le phénomène oscillatoire.

Pour les deux systèmes, τ_{ind} diminue lorsque t_{adj} augmente (Fig. 1). Pour une certaine valeur (P) de t_{adj} , τ_{ind} devient minimum, les oscillations commencent presque instantanément et N_{osc} est maximum. Au-delà de (P), N_{osc} diminue progressivement et pour $t_{adj} > 6$ h. (S1) ou $t_{adj} > 8$ h. (S2) les oscilla-

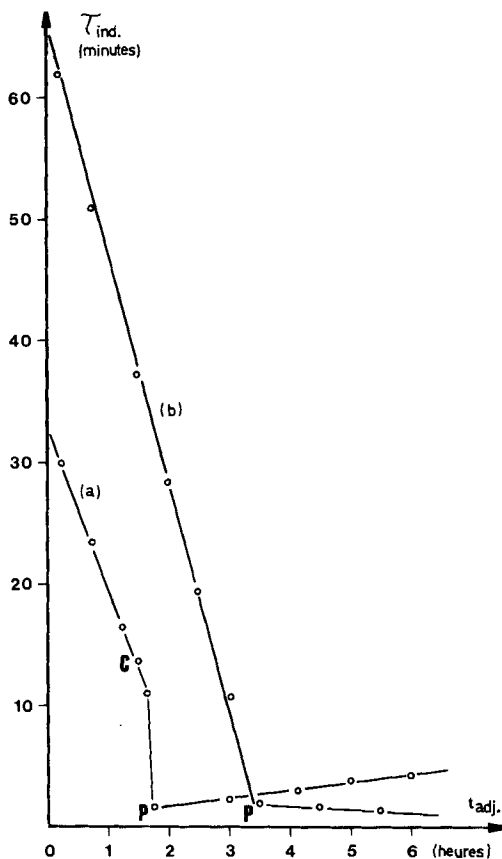


Fig. 1

Variation de $\tau_{ind.}$ en fonction du $t_{adj.}$ du Ce^{4+} :

a) du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclohexanone}$

b) du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclopentanone}$

tions ne se produisent plus. La quantité de produits issus de la réaction entre BrO_3^- et cétone durant $\tau_{ind.}$ est donc liée au déclenchement et au nombre d'oscillations. Nous avons trouvé dans le cas (c) une relation commune pour S1 et S2 montrant le rôle catalytique du Ce^{4+} :

$$\frac{t_{adj.}(\text{P})}{\tau_{ind.}(\text{O})} = 3,09$$

où $\tau_{ind.}(\text{O})$ est la durée de la période d'induction pour $t_{adj.} = 0$.

Nous avons remarqué une particularité avec S1 pour une valeur de $t_{adj.}$ comprise entre $t_{adj.}(\text{C})$ et $t_{adj.}(\text{P})$. (Voir Fig. 1.) En effet, dès l'adjonction du Ce^{4+} , quelques oscillations se produisent, suivies par $\tau_{ind.}$ qui précède des oscillations plus soutenues (Fig. 2).

3.3. *Inhibition par Cl^-* . Contrairement à Zhabotinskii [10], Jacobs & Epstein [11] ont montré que l'inhibition du phénomène oscillatoire dans la réaction de Belousov n'est totale qu'à partir d'une certaine concentration de Cl^- . En-dessous de cette concentration, il se produit un allongement de $\tau_{ind.}$ caractérisé par deux parties distinctes. La première partie correspond à l'oxydation du chlorure en

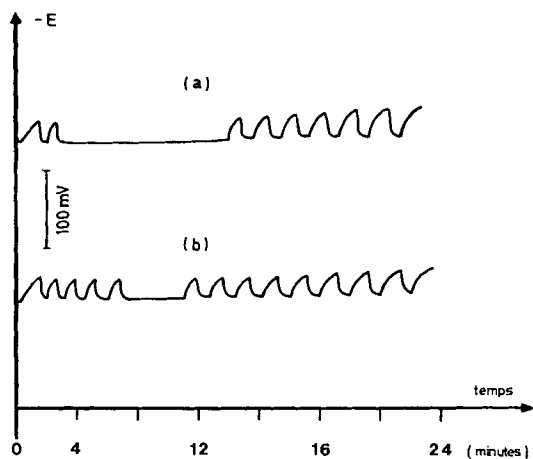


Fig. 2.
Comportement de $\tau_{ind.}$ du système $BrO_3^-/Ce^{4+}/Cyclohexanone$ lorsque $t_{adj.}$ du Ce^{4+} a une valeur $C < t_{adj.} < P$:
a) $t_{adj.} = 1 \text{ h. } 30 \text{ min.}$
b) $t_{adj.} = 1 \text{ h. } 37 \text{ min. } 30 \text{ s.}$

acide chloréux qui, à son tour, réduit Ce^{4+} en Ce^{3+} empêchant ainsi les oscillations de se produire; la deuxième étant liée à $\tau_{ind.}$ du système en l'absence de Cl^- .

Dans le cas de S1, nous avons trouvé que pour $[Cl^-] \leq 10^{-4} M$, $\tau_{ind.}$ n'est pratiquement pas influencée (Tableau 3); par contre, on note une diminution de $N_{osc.}$. Pour $5,0 \cdot 10^{-4} M \leq [Cl^-] \leq 2,5 \cdot 10^{-2} M$, $\tau_{ind.}$ présente deux parties distinctes, similaires à celles trouvées par Jacobs & Epstein. Mais pour $[Cl^-] = 5,0 \cdot 10^{-2} M$, $\tau_{ind. II}$ est inexistante et les oscillations débutent aussitôt après la fin de $\tau_{ind. I}$. Au-delà de cette concentration, l'inhibition des oscillations est totale.

Pour S2, l'existence de $\tau_{ind. I}$ et $\tau_{ind. II}$ n'est constatée qu'aux environs de $[Cl^-] = 2,5 \cdot 10^{-3} M$ (Tableau 4); lorsque $[Cl^-] \leq 10^{-3} M$, $\tau_{ind.}$ n'augmente que fai-

Tableau 3. Influence de $[Cl^-]$ dans le système S1.
Conditions: $[BrO_3^-] = 7,0 \cdot 10^{-2} M$; $[Ce^{4+}] = 5,0 \cdot 10^{-3} M$; $[Cyclohexanone] = 0,12 M$; $[H_2SO_4] = 1,25 M$

KCl [M]	$\tau_{ind. I}$ [min.]	$\tau_{ind. II}$ [min.]	$N_{osc.}$
0	...	34,0	16
$1,0 \cdot 10^{-6}$...	34,0	10
$5,0 \cdot 10^{-6}$...	34,0	11
$2,5 \cdot 10^{-5}$...	34,5	10
$1,0 \cdot 10^{-4}$...	35,9	9
$5,0 \cdot 10^{-4}$	2,6	29,2	12
$1,0 \cdot 10^{-3}$	4,5	31,0	12
$2,5 \cdot 10^{-3}$	34,6	30,2	13
$5,0 \cdot 10^{-3}$	82,7	30,3	11
$1,0 \cdot 10^{-2}$	134,4	32,3	10
$2,5 \cdot 10^{-2}$	255,0	31,5	7
$5,0 \cdot 10^{-2}$	451,75	~0	9
$7,5 \cdot 10^{-2}$

Tableau 4. Influence de $[Cl^-]$ dans le système S2.
Conditions: $[BrO_3^-] = 7,0 \cdot 10^{-2} M$; $[Ce^{4+}] = 5,0 \cdot 10^{-3} M$; $[Cyclopentanone] = 0,12 M$; $[H_2SO_4] = 1,25 M$

KCl [M]	$\tau_{ind. I}$ [min.]	$\tau_{ind. II}$ [min.]	$N_{osc.}$
0	...	68,0	29
$1,0 \cdot 10^{-6}$...	71,0	6
$5,0 \cdot 10^{-6}$...	71,6	7
$2,5 \cdot 10^{-5}$...	73,3	6
$1,0 \cdot 10^{-4}$...	72,6	6
$5,0 \cdot 10^{-4}$...	72,0	6
$1,0 \cdot 10^{-3}$...	76,4	7
$2,5 \cdot 10^{-3}$	40,3	57,3	8
$5,0 \cdot 10^{-3}$

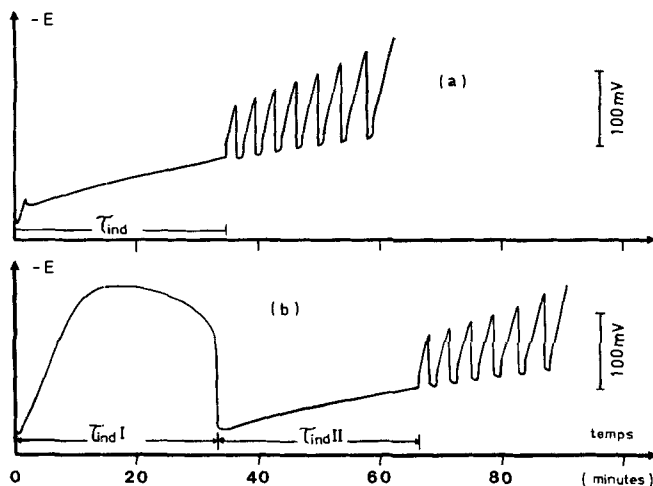


Fig. 3. Oscillations potentiométriques du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclohexanone}$. Conditions: $[\text{Cyclohexanone}] = 0.12\text{M}$; $[\text{BrO}_3^-] = 7.0 \cdot 10^{-2}\text{M}$; $[\text{Ce}^{4+}] = 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.25\text{M}$.
 a) Sans Cl^- ;
 b) $[\text{Cl}^-] = 2.5 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

blement mais N_{osc} diminue considérablement. Les oscillations sont complètement inhibées pour $[\text{Cl}^-] > 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

Il apparaît donc, que l'effet de la concentration Cl^- diffère d'un système oscillant à un autre et dépend fortement de la réactivité relative du réducteur organique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] V.J. Farage, Ph. Stroot & D. Janjic, *Helv.* 60, 231 (1977).
- [2] J. Hine & K. Arata, *Bull. chem. Soc. Japan* 49, 3085 (1976).
- [3] *Ibid.*, 49, 3089 (1976).
- [4] G.P. Panigrahi & P.K. Misro, *Indian J. Chemistry* 14 (A), 579 (1976).
- [5] W.C. Bray & H.A. Liebhafsky, *J. Amer. chem. Soc.* 57, 51 (1935).
- [6] R.J. Field, E. Körös & R.M. Noyes, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 8649 (1972).
- [7] C.D. Gutsche, 'The chemistry of carbonyl compounds', p.109, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New-Jersey 1967.
- [8] A.J. Green, T.J. Kemp, J.S. Litter & W.A. Waters, *J. chem. Soc.* 1964, 2722.
- [9] H. Degn, *Nature* 213, 589 (1967).
- [10] A.M. Zhabotinskii, *Biofizika* 9, 306 (1964).
- [11] S.S. Jacobs & I.R. Epstein, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 1721 (1976).