

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE

Énergie - Matériaux - Sciences de la Terre et de l'Univers

Institut de Combustion Aérodynamique Réactivité Environnement

THÈSE

 présentée par :

Zahraa DBOUK

soutenue le : 20 septembre 2024

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Chimie

Mécanismes cinétiques d'oxydation à basse température d'hydrocarbures insaturés et de biocarburants. Détermination d'intermédiaires par spectrométrie de masse à haute résolution (Orbitrap)

THÈSE dirigée par :

M. DAGAUT Philippe

Directeur de Recherche, ICARE CNRS, Orléans

RAPPORTEURS :

Mme DIAS Véronique

M. VANHOVE Guillaume

HDR, Maitresse de recherche, Université Catholique de Louvain

HDR, Maitre de conférence, Université de Lille

JURY :

M. CHAKIR Abdelkhaleq

Mme DIAS Véronique

M. VANHOVE Guillaume

M. DAYMA Guillaume

M. BENOIT Roland

M. DAGAUT Philippe

Professeur, Université de Reims, - **Président** -

HDR, Maitresse de recherche, Université Catholique de Louvain

HDR, Maitre de conférence, Université de Lille

Professeur, Université d'Orléans

Ingénieur de Recherche, ICARE CNRS, Co-encadrant

Directeur de recherche, ICARE CNRS, Orléans

*"Our greatest weakness lies in giving up. The most certain way to
succeed is always to try just one more time."*

Thomas Edison

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance aux directeurs d'ICARE, Mme Nabiha Chaumeix et M. Stéphane Mazouffre, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude aux membres du jury de ma soutenance, Mme Véronique DIAS, M. Guillaume VANHOVE, M. Chakir ABDELKHALEQ et M. Guillaume DAYMA pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de recherche. Je les remercie également pour leurs questions et remarques enrichissantes, qui ont considérablement contribué à l'amélioration de mon manuscrit.

J'adresse mes remerciements les plus sincères et respectueux à mon directeur de thèse, M. Philippe DAGAUT. Merci d'avoir cru en moi, de m'avoir transmis vos connaissances et de m'avoir guidé avec bienveillance tout au long de ces trois années. Je vous exprime toute ma reconnaissance pour votre gentillesse, votre soutien inconditionnel et la confiance que vous m'avez accordée. Merci également de m'avoir apaisé chaque fois que le stress me gagnait et pour votre précieuse aide à chaque étape. J'ai eu la grande chance de réaliser cette thèse sous votre direction !

Un immense merci à M. Roland Benoit, mon co-encadrant. Je te remercie sincèrement pour ton soutien moral, tes encouragements constants et ta patience. Je suis profondément reconnaissante pour le temps et l'attention que tu m'as consacrés au quotidien, pour m'avoir appris des expressions typiquement françaises (parfois intraduisibles !) et pour tes précieux conseils, qui ont rendu cette aventure encore plus enrichissante et agréable.

Ce travail ne serait pas ce qu'il est sans l'aide précieuse de plusieurs personnes de l'équipe OH. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Dr. Nesrine BELHADJ, qui m'a formé durant ma première année de thèse pour l'utilisation des logiciels et des instruments. Tu étais bien plus qu'une collègue, tu étais une véritable amie. Nos papotages et nos pauses café me manquent déjà. Je remercie également Dr. Maxence LAILLIAU pour m'avoir formé aux manipulations du JSR et pour m'avoir aidé à les réaliser. Un grand merci aussi à Baker, doctorant et compatriote libanais, pour sa gentillesse et pour m'avoir accompagné lors des manipulations du réacteur. Je te souhaite une excellente continuation ; tu mérites le meilleur !

Je souhaite également exprimer ma gratitude à mes amis avec qui j'ai partagé ces trois années au laboratoire ICARE. Brian, mon premier pote à ICARE, merci d'avoir toujours été là pour m'écouter et supporter mes plaintes, même quand j'étais un peu embêtante. Merci pour tous les moments de rigolade, les mini-cours de français et nos discussions interminables. J'attends toujours ta proposition d'embauche à 100K par an ! Un immense merci au groupe que nous appelions ICARE PRIDE – Ahlem, Lydia et Jean-Noël – pour tous les merveilleux moments passés ensemble. Un merci tout particulier à Halumi (Ahlem) : pendant ma grossesse, tu as pris soin de moi avec une immense gentillesse, et je ne t'oublierai jamais pour ton soutien inestimable durant cette période. Merci du fond du cœur !

Un grand merci à Alaa, Guillaume, Antony, Fany, et Rhomdan pour toute votre aide, vos encouragements et nos discussions. Merci également à tous les doctorants d'ICARE que j'ai rencontrés au cours de ces trois dernières années. Ce fut un véritable plaisir de faire votre connaissance.

Un immense merci aux doctorants et stagiaires que j'ai rencontrés à la fin de ma thèse, avec qui j'ai eu la chance de clôturer cette aventure. Antoine, Maryem, Mélissa, Zied, Norlan et Yosr, j'espère n'avoir oublié personne !

Je tiens à exprimer ma gratitude la plus profonde envers ma famille. Papa, c'est grâce à ton soutien et tes conseils que j'ai pu avancer et en arriver là où je suis aujourd'hui. Maman, ton amour et ta force m'ont permis de surmonter tous les obstacles, et sans toi, ce parcours n'aurait jamais été possible. Je vous remercie tous les deux pour votre dévouement, vos sacrifices et la confiance que vous avez toujours placée en moi. J'espère que vous savez à quel point je suis fière d'être votre fille. Ce manuscrit vous est dédié, avec tout mon amour. Je tiens également à remercier mes beaux-parents pour leur soutien et leurs

encouragements. Un immense merci à mes deux frères, Ali et Mohamed, ainsi qu'à ma sœur Farah (ma mini-moi). Vous avez toujours été présents pour moi, partageant mes joies et allégeant mes peines. Votre présence constante à mes côtés m'a toujours donné la force de continuer. Que Dieu vous bénisse, je vous aime profondément.

À l'amour de ma vie, mon mari Fadel, mon meilleur ami et mon partenaire de tous les instants. Sans toi, je n'aurais jamais pu accomplir tout cela. Depuis ma première année d'université, tu es toujours là à mes côtés, pour m'encourager, me soutenir et me pousser à aller de l'avant. Ton soutien constant et ta patience m'ont permis de surmonter bien des obstacles, et ta présence me donne chaque jour la force de continuer. Nous avons traversé tant d'épreuves ensemble, et chaque jour je prends conscience de la chance que j'ai de partager ma vie avec une personne aussi exceptionnelle que toi. Tu es mon pilier, mon confident, et mon inspiration. Tout ce que j'ai accompli, je le dois en grande partie à toi. Tu représentes tout pour moi, et je t'aime profondément.

À mon fils, Jawad, je t'écris ces mots pour que tu puisses les lire un jour, quand tu seras grand et que tu sauras lire. Ce manuscrit, je l'ai rédigé alors que tu étais encore dans mon ventre. Tu m'as accompagnée à chaque étape de l'écriture, et je sentais tes petites mains et tes pieds bouger doucement à l'intérieur. À chaque fois que la fatigue me gagnait, un petit coup de pied de ta part semblait me dire : 'Continue, maman, vas-y.' Ta présence m'a donné la force de poursuivre. Je t'aime très fort, mon petit.

Introduction.....	1
1. Contexte.....	1
2. Cadre et objectifs de la thèse.....	2
Chapitre I : Généralités sur les biocarburants et état de l'art sur l'oxydation des hydrocarbures étudiés.....	5
1. Les biocarburants	7
1.1. Biocarburants de première génération	7
1.2. Biocarburants de deuxième génération.....	7
1.3. Biocarburants de troisième génération.....	7
1.4. Biocarburants de quatrième génération.....	8
2. Les terpènes, leurs sources et leur utilisation comme biocarburants et additifs	8
2.1. Utilisation des terpènes comme biocarburants et additifs	8
2.2. Étude des cycloalcènes endocycliques simples pour comprendre la cinétique d'oxydation des monoterpènes	10
3. Généralités sur l'oxydation des hydrocarbures	12
3.1. Domaine de basse température	12
3.2. Coefficient négatif de température CNT (Negative temperature coefficient NTC).....	15
3.3. Domaine de haute température	15
4. Conclusion.....	16
5. Références bibliographiques.....	17
Chapitre II : Instrumentation et dispositifs expérimentaux.....	27
1. Le réacteur auto-agité (JSR)	29
1.1. Principe et description	29
1.2. Dispositif expérimental utilisé au cours de cette thèse	30
1.3. Prélèvement des produits d'oxydation.....	30
a. Choix du solvant de prélèvement	30
b. Avantages et inconvénients de la méthode de barbotage des gaz.....	31
2. Analyse des échantillons d'oxydation.....	31
2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	32
a. Principe	32
b. Etablissement de la méthode d'analyse	32
2.2. Chromatographie	33
a. Chromatographie en phase gazeuse GC.....	33
b. La chromatographie en phase liquide LC, en phase inverse et à ultra haute performance RP-UHPLC.....	35
2.3. Spectrométrie de masse à haute résolution HRMS	37
a. Sources d'ionisation.....	38

b. Quadripôle	41
c. La C-Trap	41
d. Orbitrap	41
e. Cellule HCD	42
f. Les modes d'acquisition en spectrométrie de masse à haute résolution	42
g. Avantages et inconvénients de l'utilisation d'un spectromètre de masse Orbitrap Q-exactive pour l'analyse des produits d'oxydation	43
3. Evaluation de la stabilité des produits d'oxydation à -15 °C	44
4. Evaluation des incertitudes	44
5. Conclusion	44
6. Références bibliographiques	44
Chapitre III : Méthodologie et procédés physico-chimiques de caractérisation des intermédiaires d'oxydation	49
1. Dérivation à la DNPH	51
1.1. Principe	51
1.2. Préparation des échantillons	51
2. Echange hydrogène/ deutérium	52
2.1. Principe	52
2.2. Préparation des échantillons	53
3. Analyse MS/MS	53
4. Analyse GC- (FID, TCD, MS) et FTIR	54
5. Prédiction de l'énergie de dissociation de liaison (EDL) en utilisant l'intelligence artificielle	55
6. Conclusion	55
7. Références bibliographiques	56
Chapitre IV : Etude des intermédiaires d'oxydation du Limonène C₁₀H₁₆	60
1. Analyse des intermédiaires d'oxydation par FTIR	62
2. Analyse des intermédiaires d'oxydation par HRMS	63
2.1. Les diols et hydroperoxydes (C ₁₀ H ₁₆ O ₂)	64
2.2. Les produits issus du mécanisme de réaction de Waddington	64
2.3. Les hydroperoxydes oléfiniques, hydroxy-carbonylés et leurs isomères (C ₁₀ H ₁₄ O ₂)	66
2.4. Les éthers cycliques et composés carbonylés (C ₁₀ H ₁₄ O)	70
2.5. Les cétohydroperoxydes (CHPs) et leurs isomères (C ₁₀ H ₁₄ O ₃)	71
2.6. Les dicétones et leurs isomères (C ₁₀ H ₁₂ O ₂)	75
2.7. Les acides carboxyliques C ₁₀ H ₁₆ O ₃ et leurs isomères	76
2.8. Formation de produits poly-oxygénés	79
3. Conclusion	80
4. Références bibliographiques	81

Chapitre V : Etude des intermédiaires d'oxydation des isomères de Méthyl-Cyclohexène (MCHX) C_7H_{12}	84
1. Le 1-Méthyl-1-Cyclohexène (1M1CHX)	90
1.1. Analyse des produits d'oxydation par FTIR, TCD et GC-FID/MS	90
1.2. Analyse des intermédiaires d'oxydation par RP-UHPLC-HRMS	95
a. Les éthers cycliques, carbonylés et leurs isomères ($C_7H_{10}O$)	95
b. Les hydroperoxydes et leurs isomères ($C_7H_{12}O_2$)	97
c. Les cétohydroperoxydes (CHPs) et leurs produits dérivés ($C_7H_{10}O_3$)	99
d. Les isomères C_6H_8O	105
e. Les dicétones et leurs isomères ($C_7H_8O_2$)	106
f. Les éthers cycliques oléfiniques, les carbonylés oléfiniques, et leurs isomères (C_7H_8O)	108
g. Les isomères ($C_7H_{10}O_4$)	110
h. Les CHPs oléfiniques et leurs isomères ($C_7H_8O_3$)	112
i. Les isomères $C_7H_{12}O_3$	113
j. Les hydroperoxydes oléfiniques, les céto-hydroxydes et leurs isomères ($C_7H_{10}O_2$)	116
k. Formation de produits poly-oxygénés	117
l. Autres intermédiaires d'oxydation du 1M1CHX	117
2. Le 3-Méthyl-1-Cyclohexène (3M1CHX)	122
2.1. Analyse des produits d'oxydation du 3M1CHX par FTIR, TCD et GC-FID/MS	122
2.2. Analyse des intermédiaires d'oxydation du 3M1CHX par HRMS	127
a. Les éthers cycliques, carbonylés et leurs isomères ($C_7H_{10}O$)	127
b. Les hydroperoxydes et leurs isomères ($C_7H_{12}O_2$)	129
c. Les cétohydroperoxydes CHPs et leurs produits dérivés ($C_7H_{10}O_3$)	130
d. Les dicétones et leurs isomères ($C_7H_8O_2$)	134
e. Les éthers cycliques oléfiniques, les carbonylés oléfiniques, et leurs isomères (C_7H_8O)	135
f. Les CHPs oléfiniques et leurs isomères ($C_7H_8O_3$)	136
g. Les dihydroperoxydes oléfiniques et leurs isomères ($C_7H_{10}O_4$)	137
h. Les isomères $C_7H_{12}O_3$	139
i. Les hydroperoxydes oléfiniques, les céto-hydroxydes et leurs isomères ($C_7H_{10}O_2$)	141
j. Formation de produits poly-oxygénés	142
k. Autres intermédiaires d'oxydation du 3M1CHX	142
3. Le 4-Méthyl-1-Cyclohexène (4M1CHX)	147
3.1. Analyse des produits d'oxydation du 4M1CHX par FTIR, TCD et GC-FID/MS	147
3.2. Analyse des intermédiaires d'oxydation du 4M1CHX par RP-UHPLC-HRMS	152
a. Les éthers cycliques, carbonylés et leurs isomères ($C_7H_{10}O$)	152
b. Les hydroperoxydes et leurs isomères ($C_7H_{12}O_2$)	154
c. Les cétohydroperoxydes (CHPs) et leurs produits dérivés ($C_7H_{10}O_3$)	155

d. Les dicétones et leurs isomères ($C_7H_8O_2$).....	159
e. Les éthers cycliques oléfiniques, les carbonylés oléfiniques, et leurs isomères (C_7H_8O)....	161
f. Les CHPs oléfiniques et leurs isomères ($C_7H_8O_3$).....	162
g. Les dihydroperoxydes oléfiniques et leurs isomères ($C_7H_{10}O_4$).....	163
h. Les isomères $C_7H_{12}O_3$	164
i. Les hydroperoxydes oléfiniques, les céto-hydroxyles et leurs isomères ($C_7H_{10}O_2$)	166
j. Autres intermédiaires d'oxydation du 4M1CHX	167
4. Comparaison de l'oxydation des isomères du méthyl-cyclohexène C_7H_{12}.....	171
4.1. Les produits d'oxydation identifiés par FTIR, GC-MS/FID	171
4.2. Les produits d'oxydation détectés par HRMS.....	173
a. Les éthers cycliques, carbonylés et leurs isomères ($C_7H_{10}O$).....	175
b. Les crésols C_7H_8O	176
c. Les céto/aldo acides carboxyliques	177
4.3. Les diagrammes de Van Krevelen (VK).....	181
4.4. Le rapport maximal du carbonyle « Maximum Carbonyl Ratio MCR »	183
4.5. Indice d'aromaticité modifié (AI_{mod}) et Indice d'aromaticité équivalent (X_c)	185
a. Indice d'aromaticité modifié AI_{mod}	185
b. L'indice d'aromaticité équivalent (X_c)	187
4.6. Similarité limonène et isomères MCHX.....	189
5. Conclusion.....	195
6. Références bibliographiques.....	196
Chapitre VI : Conclusion générale et perspectives	199
Annexe	209
Annexe du Chapitre II	210
Annexe du Chapitre III	213
Annexe du Chapitre IV	216
Annexe du Chapitre V	230

Liste des Figures

Figure I. 1. Les différents régimes d'oxydation en fonction de la température.....	12
Figure I. 2. Exemples de réactions de β -scissions dans le cas du limonène.....	16
Figure II. 1. Dispositif expérimental utilisé au cours de cette thèse.....	29
Figure II. 2. Schéma des divers constituants de spectromètre de masse Orbitrap Q-exactive utilisé au cours de cette thèse.....	38
Figure II. 3. Schéma descriptif de l'ionisation à l'aide d'une source HESI en mode positive.....	39
Figure II. 4. Illustration des différents constituants de la source APCI utilisée lors de cette thèse pour l'ionisation des produits d'oxydation.	40
Figure II. 5. Domaine d'application de deux interfaces d'ionisation : HESI et APCI ⁵⁴	40
Figure II. 6. Schéma de l'analyseur de masse quadripolaire. Seuls les ions ayant un trajet stable sont transmis vers le détecteur ⁵⁸	41
Figure II. 7. Représentation de l'analyseur Orbitrap (à gauche) et du mouvement circulaire d'ions autour de l'électrode centrale de l'analyseur (à droite). Les fréquences d'oscillation des ions autour de l'axe z sont détectées par l'électrode externe, puis converties en un spectre de masse par transformé de Fourier ⁶⁴	42
Figure II. 8. Représentation des modes d'analyse Full MS (a) et tSim (b). Avec le Full MS, le spectre de masse obtenu inclut tous les ions qui se trouvaient dans une gamme de masse choisie. Par contre, en mode tSIM, le spectre de masse résultant ne contient que les ions avec un rapport m/z défini.	43
Figure III. 1. Structure de la 3-méthyl-2-cyclohexène-1-one. Les protons en rouge peuvent faire l'objet d'un échange H/D. La présence d'une fonction C=O en position α par rapport à la liaison C-H fournit une interaction $\sigma \rightarrow \pi$ augmentant ainsi l'acidité de la liaison C-H et facilitant l'échange H/D.....	52
Figure IV. 1. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du limonène mesurées en ligne par FTIR.....	63
Figure IV. 2. Profil du signal HRMS du limonène en fonction de la température du JSR. Les données ont été obtenues après l'intégration du signal APCI (+) RP-UHPLC-HRMS. Une erreur d'environ 40 % est estimée pour ces mesures (15 % pour les expériences JSR et 25 % pour la collecte et les mesures HRMS).....	63
Figure IV. 3. Signal RP-UHPLC-HRMS (APCI négatif) des isomères $C_{10}H_{15}O_2^-$ (m/z 167,1077) avant (noir) et après (rouge) une réaction avec la 2,4-DNPH. L'intensité des isomères élués à t_r = 6,82 ; 8,25 ; 11,46 et 12,66 min reste inchangée suite à l'addition de la DNPH suggérant ainsi que ces isomères	

peuvent correspondre à des diols ou à des hydroperoxides formés lors de l'oxydation de limonène dans le JSR (10000 ppm, 1,013 bar ; T= 640 K ; $\phi = 0,5$; $\tau = 1,5$ s). Les autres isomères réagissant avec la DNPH peuvent correspondre à des composés carbonylés obtenus par l'ouverture du cycle du limonène.

..... 64

Figure IV. 4. Chromatogrammes des isomères $C_9H_{14}O$ ($C_9H_{15}O^+$, m/z 139,1117) (à gauche) et des isomères $C_{10}H_{16}O_2$ ($C_{10}H_{17}O_2^+$, m/z 169,1223) formés durant l'oxydation du limonène dans le JSR (10000 ppm, 1,013 bar, T= 620 K, $\phi = 0,5$, $\tau = 1,5$ s). Les analyses ont été réalisées par RP-UHPLC-APCI (+). 65

Figure IV. 5. Profil du signal HRMS de l'isoprenyl-6-oxoheptanal en fonction de la température du JSR. Les données ont été obtenues après l'intégration du signal APCI (+) RP-UHPLC-HRMS. Une erreur de 40 % est estimée pour ces mesures (15 % pour les expériences JSR et 25 % pour la collecte et les mesures MS). 66

Figure IV. 6. Chromatogrammes des isomères $C_{10}H_{15}O_2^+$ (m/z 167,1066) formés lors de l'oxydation du limonène dans le JSR (10000 ppm, 1,013 bar, T= 640 K, $\phi = 0,5$, $\tau = 1,5$ s), avant (noir) et après (rouge) une réaction avec la 2,4-DNPH. 67

Figure IV. 7. Les énergies de liaison C-H de l'isomère isoprenyl-6-oxo-heptanal $C_{10}H_{16}O_2$ et les différents isomères $C_{10}H_{14}O_2$ qui peuvent se former à partir de cette espèce. L'isomère A est le plus susceptible de se former en raison de la faible énergie de dissociation des liaisons C-Ha et C-Hb par rapport à d'autres liaisons C-H. 68

Figure IV. 8. Spectre MS/MS en mode positif de l'isomère $C_{10}H_{14}O_2$ élué à un $t_r = 6,62$ min. 69

Figure IV. 9. Spectre MS/MS en mode négatif de l'isomère $C_{10}H_{14}O_2$ élué à un $t_r = 6,62$ min. 69

Figure IV. 10. Chromatogramme des isomères $C_{10}H_{14}O$ ionisés en mode positif ($C_{10}H_{15}O^+$, m/z 151,1116) et formé durant l'oxydation du limonène dans le JSR (10000 ppm, 1,013 bar, T= 640 K, $\phi = 0,5$, $\tau = 1,5$ s). Comparaison du signal avant (noir) et après (rouge) dérivation à la DNPH. 70

Figure IV. 11. Spectre MS/MS de l'isomère $C_{10}H_{15}O^+$ élué à $t_r = 16,40$ min, formé dans le JSR (10000 ppm, 1,013 bar, T= 620 K, $\phi = 0,5$, $\tau = 1,5$ s). 71

Figure IV. 12. Chromatogramme des isomères $C_{10}H_{15}O_3^+$ (m/z 183,1016) correspondant au CHPs et leurs isomères formés lors de l'oxydation du limonène dans le JSR (10000 ppm, 1,013 bar, T= 640 K, $\phi = 0,5$, $\tau = 1,5$ s). Les analyses ont été réalisées par RP-UHPLC-APCI-HRMS. 71

Figure IV. 13. Spectre MS/MS de l'isomère $C_{10}H_{15}O_3^+$ (m/z 183,1016) élué à $t_r = 4,6$ min. 72

Figure IV. 14. Chromatogramme des isomères $C_{10}H_{15}O_3^+$ (m/z 183,1016) et le profil du fragment $C_7H_9O^+$ (m/z 109,0650). Le fragment se forme de manière significative à $t_r = 4,65$ min indiquant que c'est un fragment spécifique à l'isomère élué à ce temps de rétention. 72

Figure IV. 15. Spectre MS/MS de l'isomère $C_{10}H_{15}O_3^+$ (m/z 183,1016) élué à un $t_r = 6,9$ min et ses mécanismes de fragmentation. La perte de CH_2O_2 (fragment $C_9H_{13}O^+$) à partir l'ion parent $C_{10}H_{15}O_3^+$

confirme la présence de la fonction acide, et la perte de CH_2 à partir du fragment $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}^+$ (fragment $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}^+$) suggère que la fonction acide est liée à un méthylène. 73

Figure IV. 16. Chromatogrammes des isomères $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ ionisés par APCI (+) ($\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}^+$, m/z 137,0958) formés lors de l'oxydation du limonène dans le JSR (10000 ppm, 1,013 bar, $T = 640$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 1,5$ s). Comparaison du signal avant (noir) et après (rouge) dérivation à la DNPH. 74

Figure IV. 17. Spectre MS/MS de l'isomère $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}^+$ élué à $t_r = 7$ min et son mécanisme de fragmentation. Le fragment C_7H_9^+ suggère que la fonction cétone ne se situe pas sur le cycle à 6 atomes de carbone. 75

Figure IV. 18. Profil du signal HRMS des CHPs et leurs isomères en fonction de la température du JSR. Les données ont été obtenues suite à une FIA et à l'aide de l'HESI (+). Une erreur de 40 % est estimée pour ces mesures (15 % pour les expériences JSR et 25 % pour la collecte et les mesures HRMS). ... 75

Figure IV. 19. Chromatogrammes des isomères $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ ionisés en mode positif ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2^+$, m/z 165,0910) et formés durant l'oxydation du limonène dans le JSR (10000 ppm, 1,013 bar, $T = 640$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 1,5$ s). Comparaison du signal avant (noir) et après (rouge) dérivation à la 2,4-DNPH. 76

Figure IV. 20. Profil du signal HRMS des dicétones et leurs isomères en fonction de la température du JSR. Les données ont été obtenues suite à une FIA et à l'aide de l'HESI (+). Une erreur de 40 % est estimée pour ces mesures (15 % pour les expériences JSR et 25 % pour la collecte et les mesures HRMS). 76

Figure IV. 21. (a) Chromatogrammes des isomères $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3$ ionisés en mode positif ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3^+$, m/z 185,1169) avant (noir) et après (rouge) une réaction avec la 2,4-DNPH. L'intensité de presque tous les isomères diminue significativement après la réaction avec la 2,4-DNPH, ce qui indique la présence de la fonction $\text{C}=\text{O}$. (b) Chromatogrammes d'isomères $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ ionisés en mode positif (noir) et en mode négatif (bleu) ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3^-$, m/z 183,1023). L'isomère élué à 6,76 minutes est détecté dans les deux modes d'ionisation. 78

Figure IV. 22. Spectre MS/MS de l'ion $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3^+$ (m/z 185,1169) élué à $t_r = 6,76$ minutes présentant des fragments confirmant la présence de l'acide limononique à 6,76 minutes. 78

Figure IV. 23. Profil du signal HRMS d'acide limononique et ses isomères en fonction de la température du JSR. Les données ont été obtenues suite à une FIA et à l'aide de l'HESI (+). Une erreur de 40 % est estimée pour ces mesures (15 % pour les expériences JSR et 25 % pour la collecte et les mesures HRMS). 79

Figure V.1. 1. Profil des fractions molaires de 1M1CHX en fonction de la température du réacteur. Les données ont été obtenue suite à une analyse GC-FID. 90

Figure V.1. 2. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 1M1CHX mesurées en ligne par FTIR.	91
Figure V.1. 3. Variation des fractions molaires d'H ₂ mesurées en GC-TCD en fonction de la température du réacteur JSR lors de l'oxydation du 1M1CHX. Les incertitudes expérimentales pour la GC-TCD ont été estimées à environ 10-15 %.	91
Figure V.1. 4. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 1M1CHX mesurées par GC-FID.	93
Figure V.1. 5. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 1M1CHX mesurées par GC-FID.	94
Figure V.1. 6. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 1M1CHX mesurées par GC-FID.	95
Figure V.1. 7. Chromatogramme des isomères C ₇ H ₁₀ O ionisés en APCI (+) (C ₇ H ₁₁ O ⁺ , m/z 111,0806) et produits lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, T= 680 K, ϕ = 0,5, τ = 2 s).	96
Figure V.1. 8. Chromatogrammes des isomères C ₇ H ₁₀ O du 1M1CHX ionisés en APCI (+) (C ₇ H ₁₁ O ⁺ , m/z 118,0806) avant (en noir) et après (en orange) la réaction avec la 2,4-DNPH.	96
Figure V.1. 9. Chromatogrammes des isomères C ₇ H ₁₂ O ₂ produits lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, T= 680 K, ϕ = 0,5, τ = 2 s). Les isomères sont ionisés en APCI (+) (chromatogramme en noir) et en APCI (-) (chromatogramme en bleu).	98
Figure V.1. 10. Chromatogrammes des isomères C ₇ H ₁₂ O ₂ ionisés en APCI (-) avant (en bleu) et après la réaction avec la 2,4-DNPH (en rouge).	98
Figure V.1. 11. Chromatogrammes des isomères C ₇ H ₁₀ O ₃ correspondant au CHPs et leurs isomères produits lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, T= 680 K, ϕ = 0,5, τ = 2 s). Les analyses ont été réalisées par RP-UHPLC-APCI (+) -HRMS (à gauche) (C ₇ H ₁₁ O ₃ ⁺ , m/z 143,0699) et par RP-UHPLC-APCI (-) -HRMS (à droite) (C ₇ H ₉ O ₃ ⁻ , m/z 141,0546).	99
Figure V.1. 12. Spectre MS/MS d'isomère C ₇ H ₁₀ O ₃ élué à un tr= 2,96 min et ionisé en APCI (+). Le fragment C ₆ H ₉ O ⁺ formé par perte de CH ₂ O ₂ à partir de l'ion parent suggère la présence d'une fonction acide carboxylique.	100
Figure V.1. 13. Spectre MS/MS d'isomère C ₇ H ₁₀ O ₃ élué à un tr= 2,96 min et ionisé en APCI (-). La perte de CO ₂ à partir d'ion parent C ₇ H ₉ O ₃ ⁻ confirme la présence de la fonction acide carboxylique.	101
Figure V.1. 14. Les différents isomères hydroxy-acide carboxylique qui peuvent être formés lors de l'oxydation du 1M1CHX.	103
Figure V.1. 15. Chromatogramme des isomères C ₆ H ₈ O (C ₆ H ₉ O ⁺ , m/z 97,0647) produits lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, T= 680 K, ϕ = 0,5, τ = 2 s). Les analyses ont été réalisées par RP-UHPLC-APCI (+) - HRMS.	105

Figure V.1. 16. Chromatogrammes des isomères $C_7H_8O_2$ produits lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680\text{ K}$, $\phi = 0,5$, $\tau = 2\text{ s}$). L'ionisation des espèces a été réalisée par APCI en mode positif (en noir) ($C_7H_9O_2^+$, $m/z\ 125,0596$) et en mode négatif (en rouge) ($C_7H_7O_2^-$, $m/z\ 123,0439$).	106
Figure V.1. 17. Les Spectres MS/MS positif (a) et négatif (b) d'isomère $C_7H_8O_2$ élué à un $tr = 4\text{ min}$	107
Figure V.1. 18. Spectre MS/MS positif d'isomère $C_7H_8O_2$ élué à un $tr = 4\text{ min}$	108
Figure V.1. 19. Chromatogramme des isomères C_7H_8O ionisés en APCI (-) ($C_7H_7O^-$, $m/z\ 107,0502$) et produits pendant l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680\text{ K}$, $\phi = 0,5$, $\tau = 2\text{ s}$).	109
Figure V.1. 20. Spectres MS/MS d'isomère $C_7H_{10}O_4$ ionisés en APCI (-) et élué à un $tr = 2,02\text{ min}$	111
Figure V.1. 21. Isomères possibles de $C_7H_{10}O_4$ détectés dans le cadre de cette étude.	111
Figure V.1. 22. Les spectres MS/MS des isomères $C_7H_8O_3$ ionisés en APCI (-) et élués à un $tr = 1,8\text{ min}$ (MS/MS à gauche) et un $tr = 2,8\text{ min}$ (MS/MS à droite). Les pertes du CO_2 et du CO à partir de l'ion parent $C_7H_7O_3^-$ suggèrent qu'ils s'agissent des aldo-acides carboxyliques.	113
Figure V.1. 23. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{12}O_3$ ionisés en APCI (+) (en noir) et en APCI (-) (en rouge). L'ionisation des isomères est plus efficace en mode négatif.	113
Figure V.1. 24. Les spectres MS/MS d'isomère $C_7H_{12}O_3$ ionisé en APCI (-), formés lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR et élué à un $tr = 2,7\text{ min}$ (en noir), et du standard acide 6-oxo-heptanoïque également ionisé en APCI (-) (en rose). Les spectres MS/MS montrent exactement les mêmes fragments.	115
Figure V.1. 25. Les spectres MS/MS des isomères $C_7H_{12}O_3$ ionisés en APCI (-), formés lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR et élué à un $tr = 2,7\text{ min}$ (en noir) et un $tr = 3,17\text{ min}$ (en rouge). La perte du CO_2 à partir de l'ion parent indique la présence d'une fonction acide carboxylique.	115
Figure V.1. 26. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O_2$ formés durant l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680\text{ K}$, $\phi = 0,5$, $\tau = 2\text{ s}$). Les isomères sont ionisés en APCI (+) (à gauche) ($C_7H_{11}O_2^+$, $m/z\ 127,0753$) ainsi qu'en APCI (-) ($C_7H_9O_2^-$, $m/z\ 125,0608$) (à droite).	116
Figure V.1. 27. Chromatogramme des isomères $C_6H_{10}O_2$ produits lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680\text{ K}$, $\phi = 0,5$, $\tau = 2\text{ s}$). Les isomères sont ionisés en APCI (+).	118
Figure V.1. 28. Isomères possibles de formule $C_6H_{10}O_2$	119
Figure V.1. 29. Le spectre MS/MS de l'isomère $C_6H_{10}O_2$ ionisé en APCI (+) et élué à un $tr = 3,31\text{ min}$	Erreur ! Signet non défini.
Figure V.2. 1. Profil des fractions molaires du 3M1CHX en fonction de la température du JSR. Les données ont été obtenues suite à une analyse GC-FID.	122

Figure V.2. 2. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 3M1CHX mesurées en ligne par FTIR.	123
Figure V.2. 3. Variation des fractions molaires d'H ₂ et d'O ₂ détectées en GC-TCD en fonction de la température du réacteur JSR lors de l'oxydation du 3M1CHX.	124
Figure V.2.4. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 3M1CHX mesurées par GC-FID.	125
Figure V.2.5. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 3M1CHX mesurées par GC-FID.	126
Figure V.2. 6. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 3M1CHX mesurées par GC-FID.	127
Figure V.2.7. Chromatogramme des isomères C ₇ H ₁₀ O ionisés en APCI (+) (C ₇ H ₁₁ O ⁺ , m/z 111,0806) et produits lors de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, T= 680 K, ϕ = 0,5, τ = 2 s).	128
Figure V.2.8. Chromatogrammes des isomères C ₇ H ₁₀ O du 3M1CHX ionisés en APCI (+) (C ₇ H ₁₁ O ⁺ , m/z 111,0806) avant (en noir) et après (en orange) la réaction avec la 2,4-DNPH.	128
Figure V.2. 9. Chromatogrammes des isomères C ₇ H ₁₂ O ₂ produits lors de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, T= 680 K, ϕ = 0,5, τ = 2 s). Les isomères sont ionisés en APCI (+) (chromatogramme à gauche) et en APCI (-) (chromatogramme à droite).	130
Figure V.2. 10. Chromatogrammes des isomères C ₇ H ₁₀ O ₃ correspondant au CHPs et leurs isomères produits lors de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, T= 680 K, ϕ = 0,5, τ = 2 s). Les analyses ont été réalisées par RP-UHPLC-APCI (+) -HRMS (Chromatogramme en noir) (C ₇ H ₁₁ O ₃ ⁺ , m/z 143,0702) et par RP-UHPLC-APCI (-) -HRMS (Chromatogramme en bleu) (C ₇ H ₉ O ₃ ⁻ , m/z 141,0557).	130
Figure V.2. 11. Spectres MS/MS des isomères C ₇ H ₁₀ O ₃ élués à tr= 2,9 min (MS/MS en noir) et tr= 2,4 min (MS/MS en rouge), ionisés en mode négatif (a) et en mode positif (b).	132
Figure V.2. 12. Chromatogramme des isomères C ₆ H ₈ O produits lors de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, T= 680 K, ϕ = 0,5, τ = 2 s). Les analyses ont été réalisées par RP-UHPLC-APCI (+) - HRMS.	134
Figure V.2. 13. Chromatogramme des isomères C ₇ H ₈ O ₂ ionisés en APCI (+) (C ₇ H ₉ O ₂ ⁺ , m/z 125,0597), produits lors de l'oxydation du 3M1CHX (3000 ppm, 10 bar, T= 680 K, ϕ = 0,5, τ = 2 s).	135
Figure V.2. 14. Chromatogrammes des isomères C ₇ H ₈ O (C ₇ H ₉ O ⁺ , m/z 109,0651) produits lors de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, T= 680 K, ϕ = 0,5, τ = 2 s) avant (en noir) et après (en rouge) la réaction avec la 2,4-DNPH. Les données ont été obtenues par RP-UHPLC-APCI (+) -HRMS.	136

Figure V.2. 15. Chromatogramme des isomères C_7H_8O ionisés en APCI (-) ($C_7H_7O^-$, m/z 107,0502) et produits pendant l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, T= 680 K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s).	136
Figure V.2. 16. Spectre MS/MS d'isomère $C_7H_{10}O_4$ du 3M1CHX ionisés en APCI (-) et élué à un $t_r = 1,50$ min.	138
Figure V.2. 17. Chromatogramme des isomères $C_7H_{12}O_3$ ionisés en APCI (-) ($C_7H_{11}O_3^-$, m/z 143,0704) et produits lors de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, T= 680 K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s).	140
Figure V.2. 18. Spectre MS/MS de l'isomère $C_7H_{12}O_3$ ionisé en APCI (-), formé lors de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR et élué à un $t_r = 3,5$ min. La perte du CO_2 à partir de l'ion parent indique la présence d'une fonction acide carboxylique.	141
Figure V.2. 19. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O_2$ formés durant l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, T= 680 K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s). Les isomères sont ionisés en APCI (+) (à gauche) ($C_7H_{11}O_2^+$, m/z 127,0753) ainsi qu'en APCI (-) ($C_7H_9O_2^-$, m/z 125,0608) (à droite).	141
Figure V.3. 1. Profil des fractions molaires du 4M1CHX en fonction de la température du JSR. Les données ont été obtenues suite à une analyse GC-FID.....	147
Figure V.3. 2. Variation des fractions molaires d' H_2 et d' O_2 mesurées par GC-TCD en fonction de la température du réacteur JSR lors de l'oxydation du 4M1CHX (3000 ppm, 10 bar, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s). Les incertitudes expérimentales associées à la GC-TCD ont été estimées à 10 %.	148
Figure V.3. 3. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 4M1CHX mesurées en ligne par FTIR.	149
Figure V.3. 4. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 4M1CHX mesurées par GC-FID.	150
Figure V.3. 5. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 4M1CHX mesurées par GC-FID.	151
Figure V.3. 6. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 4M1CHX mesurées par GC-FID.	152
Figure V.3. 7. Chromatogramme des isomères $C_7H_{10}O$ ionisés en APCI (+) ($C_7H_{11}O^+$, m/z 111,0806) et produits lors de l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, T= 680 K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s).	153
Figure V.3. 8. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O$ générés lors de l'oxydation du 4M1CHX et ionisés en APCI (+) ($C_7H_{11}O^+$, m/z 118,0806) avant (en noir) et après (en rouge) la réaction avec la 2,4-DNPH.	153

Figure V.3. 9. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{12}O_2$ produits lors de l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T= 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau= 2$ s). Les isomères sont ionisés en APCI (+) (chromatogramme à gauche) et en APCI (-) (chromatogramme à droite).....	154
Figure V.3. 10. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O_3$ correspondant au CHPs et leurs isomères produits lors de l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T= 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau= 2$ s). Les analyses ont été réalisées par RP-UHPLC-APCI (+) -HRMS (Chromatogramme à gauche) ($C_7H_{11}O_3^+$, m/z 143,0702) et par RP-UHPLC-APCI (-) -HRMS (Chromatogramme à droite) ($C_7H_9O_3^-$, m/z 141,0557).	155
Figure V.3. 11. Spectre MS/MS de l'isomère $C_7H_{10}O_3$ élué à $t_r= 4,01$ min et ionisé en mode positif.	157
Figure V.3. 12. Spectres MS/MS des isomères $C_7H_{10}O_3$ élués à $t_r= 2,50$ min (MS/MS en noir) et $t_r= 2,7$ min (MS/MS en rouge), ionisés en mode négatif.	158
Figure V.3. 13. Chromatogramme des isomères C_6H_8O produits lors de l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T= 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau= 2$ s). Les analyses ont été réalisées par RP-UHPLC-APCI (+) - HRMS.....	159
Figure V.3. 14. Chromatogramme des isomères $C_7H_8O_2$ ionisés en APCI (+) ($C_7H_9O_2^+$, m/z 125,0597), produits lors de l'oxydation du 4M1CHX (3000 ppm, 10 bar, $T= 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau= 2$ s).	160
Figure V.3. 15. Chromatogrammes des isomères $C_7H_8O_2$ ionisés en APCI (+) ($C_7H_9O_2^+$, m/z 125,0597) avant (en noir) et après (en rouge) la réaction avec la 2,4-DNPH.....	160
Figure V.3. 16. Chromatogramme des isomères C_7H_8O ionisés en APCI (-) ($C_7H_7O^-$, m/z 107,0502) et produits pendant l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T= 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau= 2$ s).	161
Figure V.3. 17. Chromatogramme des isomères C_7H_8O ionisés par APCI (+) ($C_7H_9O^+$, m/z 109,0651), produis lors de l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T= 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau= 2$ s).	162
Figure V.3. 18. Spectres MS/MS des isomères $C_7H_8O_3$ produits lors de l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR et élué à un $t_r= 1,45$ et $t_r= 3,5$ min. L'ionisation des isomères est réalisée à l'aide d'une APCI (-).....	163
Figure V.3. 19. Chromatogramme des isomères $C_7H_{10}O_4$ ionisés en APCI (-) formés pendant l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T= 620$ K, $\phi = 0,5$, $\tau= 2$ s).....	163
Figure V.3. 20. Spectres MS/MS des isomères $C_7H_{10}O_4$ du 4M1CHX ionisés en APCI (-) et élué à un $t_r= 1,52$ min (MS/MS en noir) et $t_r= 2,65$ (MS/MS en rouge). À ces deux temps, on observe les mêmes fragments, mais avec des intensités différentes.....	164
Figure V.3. 21. Chromatogramme des isomères $C_7H_{12}O_3$ ionisés en APCI (-) ($C_7H_{11}O_3^-$, m/z 143,0704) et produits lors de l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T= 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau= 2$ s).	165

Figure V.3. 22. Spectres MS/MS des isomères $C_7H_{12}O_3$ ionisés en APCI (-), formés lors de l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR et élués à un $t_r = 3,68$ min et $t_r = 5,02$ min. La perte du CO_2 à partir de l'ion parent indique la présence d'une fonction acide carboxylique.....	166
Figure V.3. 23. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O_2$ formés durant l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s). Les isomères sont ionisés en APCI (+) (à gauche) ($C_7H_{11}O_2^+$, m/z 127,0752) ainsi qu'en APCI (-) ($C_7H_9O_2^-$, m/z 125,0608) (à droite).	166
Figure V.3. 24. Spectre MS/MS de l'isomère $C_7H_{10}O_2$ ionisé en APCI (+) et élué à $t_r = 10,78$ min. Le fragment $C_4H_7O_2^+$ est observé uniquement dans le spectre MS/MS de cet isomère.....	167
Figure V.4. 1. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 1M1CHX (en noir), du 3M1CHX (en rouge), et du 4M1CHX (en bleu).	172
Figure V.4. 2. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 1M1CHX (en noir), du 3M1CHX (en rouge), et du 4M1CHX (en bleu).	173
Figure V.4. 3. Diagramme de Ven montrant le nombre de différentes espèces (formules chimiques) communes ou non formées lors de l'oxydation des trois isomères des carburants 1M1CHX, 3M1CHX et 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s).	174
Figure V.4. 4. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O$ produits lors de l'oxydation du 1M1CHX (chromatogramme noir), 3M1CHX (chromatogramme rouge) et 4M1CHX (chromatogramme bleu) dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s). Les isomères sont ionisés à l'aide d'une APCI (+) ($C_7H_{11}O^+$, m/z 111,0806).	175
Figure V.4. 5. Chromatogrammes des isomères C_7H_8O ionisés en APCI (-) ($C_7H_7O^-$, m/z 107,0502), formés dans le JSR lors de l'oxydation du 1M1CHX (chromatogramme noir), du 3M1CHX (chromatogramme rouge), et du 4M1CHX (chromatogramme bleu) dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s). L'isomère élué à $t_r = 9,8$ min correspond au méta-crésol, celui élué à $t_r = 11,05$ min correspond au para-crésol, et celui élué à $t_r = 11,65$ min correspond à l'ortho-crésol.	177
Figure V.4. 6. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O_3$ ionisés en APCI (+) ($C_7H_{11}O_3^+$, m/z 143,0702) et formés lors de l'oxydation du 1M1CHX (chromatogramme noir), du 3M1CHX (chromatogramme rouge), et du 4M1CHX (chromatogramme bleu) dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s).....	178
Figure V.4. 7. Spectres MS/MS des isomères $C_7H_{10}O_3$ ionisés en APCI (+), formés pendant l'oxydation du 1M1CHX (MS/MS en noir), du 3M1CHX (MS/MS en rouge) et du 4M1CHX (MS/MS en bleu).	178
Figure V.4. 8. Chromatogrammes des dérivés $C_{13}H_{16}N_4O_6$ ionisés à l'aide de l'APCI (-) et résultant de la réaction de la 2,4-DNPH avec les isomères $C_7H_{12}O_3$ co-élus, formés lors de l'oxydation du 1M1CHX (chromatogramme noir), du 3M1CHX (chromatogramme rouge) et du 4M1CHX (chromatogramme bleu).	180

Figure V.4. 9. Diagrammes de Van Krevelen des produits d'oxydation du 1M1CHX (a), 3M1CHX (b) et 4M1CHX (c) ayant maximum 5 atomes d'oxygène, formés dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, T= 680 K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s) et détectés par FIA-APCI (+/-)-HRMS. Les espèces sont colorées en fonction du nombre d'atomes d'oxygène qu'ils possèdent. Les lignes sur le diagramme du 1M1CHX (a) indiquent les différents mécanismes réactionnels : ligne 1 : hydrogénation, ligne 2 : hydratation, ligne 3 : oxydation, ligne 4 : carbonylation et ligne 5 : carboxylation, ou des processus inverse.	182
Figure V.4. 10 . Diagrammes de VK-MCR des produits d'oxydation du 1M1CHX (a), 3M1CHX (b) et 4M1CHX (c) formés dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, T= 680 K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s) et détectés par FIA-APCI (+/-) -HRMS. Les points sont colorés en fonction de la valeur de leur MCR.	184
Figure V.4. 11. Fréquences relatives des différentes classes chimiques observées lors de l'oxydation du 1M1CHX (a), du 3M1CHX (b) et du 4M1CHX (c).....	186
Figure V.4. 12. Les diagrammes de Van Krevelen-Xc des produits d'oxydation du 1M1CHX (a), du 3M1CHX (b) et du 4M1CHX (c) formés à 680 K. Les espèces sont colorées en fonction de leur valeur Xc.....	188

Liste des Tableaux

Tableau I. 1. Structures des hydrocarbures cycliques insaturés sélectionnés ici : le limonène, l' α -pinène, le 1M1CHX, le 3M1CHX et le 4M1CHX, présentant des similitudes structurelles.....	11
Tableau II. 1. Les zones d'analyse (S) et celle d'interférences (I) des espèces mesurées.....	33
Tableau II. 2. Conditions analytiques utilisées pour les analyses en chromatographie en phase gazeuse pendant cette thèse.	35
Tableau II. 3. Conditions analytiques utilisées pour les analyses en chromatographie en phase liquide à haute performance.....	36
Tableau II. 4. Caractéristiques du spectromètre de masse à haute résolution Orbitrap Q-exactive utilisé pendant cette thèse.	37
Tableau V.2. 1. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS de certains isomères $C_7H_{10}O_4$ issus de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR.	139
Tableau V.4. 1. Catégorisation des produits d'oxydation en fonction de leurs valeurs Xc.	188

Tableau V.4. 2. Composés formés durant l'oxydation du limonène et des isomères du MCHX dans le JSR. Le limonène a été oxydé à pression atmosphérique (10000 ppm, $\phi = 0,5$, $\tau = 1.5$ s) alors que les isomères du MCHX ont été oxydés à 10 bar (3000 ppm, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s).....	190
--	------------

Tableau VI. 1. Récapitulatif des expériences menées au cours de ce travail.....	201
--	------------

Liste des Schémas

Schéma III. 1. Mécanisme réactionnel de la dérivation d'un composé carbonylé à la 2,4-DNPH.....	51
--	-----------

Schéma IV. 1. Oxydation de la double liaison exo-cyclique (a) et de la double liaison endo-cyclique (b) du limonène via le mécanisme de Waddington. L'oxydation du groupe C=C exo-cyclique conduit à la formation de 4-acetyl-1-methylcyclohexene ($C_9H_{14}O$) et de formaldéhyde alors que l'oxydation du groupe C=C endo-cyclique abouti à la formation d'isoprényl-6-oxoheptanal ($C_{10}H_{16}O_2$).....	65
---	-----------

Schéma IV. 2. Voie de formation proposée pour l'acide périllique $C_{10}H_{14}O_2$ lors de l'oxydation du limonène.....	67
--	-----------

Schéma IV. 3. Mécanisme de fragmentation proposé pour l'isomère $C_{10}H_{14}O_2$ (A) déprotoné.	69
--	-----------

Schéma IV. 4. Décomposition du CHPs #18 selon le mécanisme de Korcek. Un autre isomère du $C_{10}H_{14}O_3$ possédant une fonction acide et un aldéhyde, a été formé.....	73
--	-----------

Schéma IV. 5. Décomposition de l'isomère $C_{10}H_{14}O_3$ #4 selon le mécanisme de Korcek. Un composé carbonylé ($C_9H_{12}O$) et de l'acide formique (CH_2O_2) sont produits.	74
---	-----------

Schéma IV. 6. Mécanisme suggéré pour l'oxydation de l'isoprényl-6-oxoheptanal en acide limononique, basée sur la voie d'oxydation des aldéhydes décrite dans la littérature ⁶	77
---	-----------

Schéma IV. 7. Formation de $C_{10}H_{14}O_7$ à partir de l'oxydation d' isoprényl-6-oxoheptanal $C_{10}H_{16}O_2$. 80	
--	--

Schéma V.1. 1. Mécanisme proposé pour la formation de l'isomère 3-méthyl-2-cyclohexène-1-one à partir du 1M1CHX.	96
--	-----------

Schéma V.1. 2. Mécanisme proposé pour la formation de l'un des isomères des alcools insaturés lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR à une pression de 10 bar.	97
---	-----------

Schéma V.1. 3. Oxydation de la double liaison endo cyclique du 1M1CHX via le mécanisme de Waddington.	99
---	-----------

Schéma V.1. 4. Décomposition des isomères de CHPs du 1M1CHX selon le mécanisme de Korcek.	102
---	------------

Schéma V.1. 5. Décomposition selon le mécanisme de Korcek des CHPs formés à partir de la délocalisation de la double liaison du radical 1M1CHX'.	102
--	------------

Schéma V.1. 6. Décomposition du γ -CHP (11) selon le mécanisme décrit par Jalan et al. ³ , conduisant à la formation d'un intermédiaire organique oxydé à cinq centres, identique à celui généré par la décomposition du γ -CHP selon le mécanisme de Korcek.	103
Schéma V.1. 7. Mécanisme proposé pour la formation de l'acide 3-hydroxy-1-cyclohexène-carboxylique $C_7H_{10}O_3$	104
Schéma V.1. 8. Formation de 2-cyclohexène-1-one à partir de la décomposition du CHP (1) du 1M1CHX selon le mécanisme de Korcek.....	104
Schéma V.1. 9. Mécanisme proposé pour la formation de 3-cyclohexène-1-one à partir du cyclohexène produit lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR.....	105
Schéma V.1. 10. Mécanisme suggéré pour la formation de 3-cyclohexène-1-one à partir d'un radical du 3M1CHX, qui est l'isomère du 1M1CHX.	106
Schéma V.1. 11. Formation de 3-carbaldehyde-2-cyclohexène-1-one et de 3-carbaldehyde-2-cyclohexène-1-one à partir des CHPs produits lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR.....	108
Schéma V.1. 12. Les mécanismes suggérés pour la formation des isomères de crésols.....	110
Schéma V.1. 13. Mécanisme proposé de formation de $C_7H_{10}O_4$ à partir d'un isomère $C_7H_{10}O_3$	112
Schéma V.1. 14. Mécanisme proposé de formation de $C_7H_{10}O_4$ à partir d'un isomère $C_7H_{12}O_3$	112
Schéma V.1. 15. Formation d'acide 6-oxo-heptanoïque $C_7H_{12}O_3$ à partir de 6-oxo-heptanal $C_7H_{12}O_2$ selon le mécanisme proposé par Madronich et al. (a) ⁶ et par Herbinet et al. (b) ⁴⁻⁵	114
Schéma V.1. 16. Formation de l'acide 6-oxo-heptanoïc $C_7H_{12}O_3$ à partir de l'oxydation de la liaison endo-cyclique du 1M1CHX.	114
Schéma V.1. 17. Mécanismes proposés pour la formation des acides carboxyliques $C_7H_{12}O_3$	116
Schéma V.2. 1. Mécanisme proposé pour la formation de l'isomère 3-méthyl-2-cyclohexène-1-one (3M-2-CHX-1-one) à partir du 3M1CHX.	129
Schéma V.2. 2. Décomposition des isomères de CHPs du 3M1CHX selon le mécanisme de Korcek et par la dissociation unimoléculaire de la liaison O-O de leur fonction hydroperoxyde. Ces deux mécanismes impliquent la formation de l'intermédiaire à 5 centres, lequel se décompose ensuite pour produire des céto/aldo-acides carboxyliques.....	132
Schéma V.2. 3. Décomposition des CHPs formés après délocalisation de la double liaison du radical du 3M1CHX.....	133
Schéma V.2. 4. Formation du 3-cyclohexène-1-one à partir de la décomposition du CHP (1) du 3M1CHX selon le mécanisme de Korcek.....	133
Schéma V.2. 5. Mécanisme proposé pour la formation de 2-cyclohexène-1-one à partir du 3M1CHX.	134

Schéma V.3. 1. Mécanisme proposé pour la formation de l'isomère 3-méthyl-2-cyclohexène-1-one (3M-2-CHX-1-one) à partir du 4M1CHX.	153
Schéma V.3. 2. Décomposition des isomères de CHPs du 4M1CHX selon le mécanisme de Korcek et/ou par la dissociation unimoléculaire de la liaison O-O de leur fonction hydroperoxyde. Ces mécanismes conduisent à la formation d'un intermédiaire organique oxydé (cycle à cinq centres), lequel se décompose en acide carboxylique et carbonyle.....	156
Schéma V.3. 3. Décomposition selon le mécanisme de Korcek du CHP formés à partir de la délocalisation de la double liaison du radical du 4M1CHX.	158
Schéma V.4. 1. Mécanismes proposés pour la formation des isomères 6M-2-CHX-1-one et 4M-2CHX-1-one à partir du 3M1CHX et du 4M1CHX.....	176
Schéma V.4. 2. Mécanisme proposé pour la formation de l'isomère 5M-2CHX-1-one à partir du 4M1CHX.....	176
Schéma V.4. 3. Mécanisme alternatif proposé pour la formation d'un isomère d'aldo-acide carboxylique $C_7H_8O_3$ à partir de l'oxydation d'un isomère d'aldo-hydroxyle $C_7H_{10}O_2$	179

Méthodes expérimentales et autres termes techniques

AOS : Aérosol organique secondaire
 AI: Aromaticity Index
 AImod : modified Aromaticity Index
 ACN : Acétonitrile
 APCI : Atmospheric Pressure Chemical Ionization
 BDE : Bond Dissociation Energy
 DBE : Double Bound Equivalent
 FIA : flow injection analysis= analyse par flux continu
 FTIR: Fourier Transformer Infra-Red spectroscopy (infrarouge à transformée de Fourier)
 FID: Flame Ionization Detector (détecteur à ionisation de flamme)
 FC : Formule chimique
 GC: Gas Chromatography (chromatographie en phase gazeuse)
 HRMS : high resolution mass spectrometry (spectrométrie de masse haute résolution)
 HCD : Higher-energy collisional dissociation (collision à haute énergie de dissociation)
 JSR: Jet Stirred Reactor (réacteur auto-agité par jets gazeux)
 LC : liquid chromatography (chromatographie en phase liquide)
 m/z : rapport masse sur charge
 MS: Mass Spectrometry
 MCHX : méthyl-cyclohexène
 MCR : Maximum Carbon ratio
 NTC : negative temperature coefficient (coefficient négatif de température)
 RP-UHPLC: Reverse Phase Ultra-High-Performance Liquid Chromatography
 RP-LC : Reversed-Phase Liquid Chromatography (chromatographie liquide en phase inverse)
 TCD : Thermal Conductivity Detector (détecteur à thermoconduction)
 tr : temps de rétention
 UHPLC : Ultra high-performance liquid chromatography (chromatographie en phase liquide ultra haute performance)
 VK : Diagramme de Vann Krevelen
 Xc : Equivalent Aromaticity Index

Produits et espèces chimiques

ACN : acétonitrile
 CHPs : cétohydroperoxydes
 CO : monoxyde de carbone
 CO₂ : dioxyde de carbone
 DHF : dihydrofurane
 2,4-DNPH : 2,4-dinitrophényle hydrazine
 Échange H/D : échange hydrogène/deutérium
 H₂: dihydrogène
 H₂O₂ : peroxyde d'hydrogène
 MeOH: méthanol
 1M1CHX : 1- méthyl-1-cyclohexène
 3M1CHX : 3- méthyl-1-cyclohexène

4M1CHX : 4- méthyl-1-cyclohexène

MVK: methyl vinyl ketone (méthyle vinyle cétone = but-3-èn-2-one)

3-M-2-CHX-1-one: 3-méthyl-2-cyclohexène-1-one

1-M-CHX epoxide: 1-méthyl-cyclohexène epoxide (époxyde 1-méthylcyclohexène)

OH : fonction hydroxyle

OOH : fonction hydroperoxyde

ROOH: hydroperoxydes

THF : tetrahydrofurane

Symboles et unités

P : pression

T : température

τ : temps de passage

ϕ : phi : richesse du mélange réactionnel, $\phi = \{[\text{combustible}]/\text{O}_2\} / \{[\text{combustible}]/\text{O}_2 \text{ à } \phi=1\}$

K et °C : Kelvin et Celsius : unités de température ($T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$)

bar: unité de pression (1,013 bar = 1,013 bar)

μm et nm : micromètre et nanomètre : unités de longueur ($1 \text{ nm} = 10^{-3} \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ mm} = 10^{-9} \text{ m}$)

eV :électron-volt : unité de mesure d'énergie (l'énergie acquise par un électron soumis à un potentiel électrique de 1 V ($1\text{eV}=1,602\times 10^{-19} \text{ J}$, où J= Joule)

ppm : partie par million (10^{-6}), 1000 ppm = 0.1 %

a.u : arbitrary unit (unité arbitraire)

Da : dalton ($1 \text{ Da} = 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}$, soit la masse d'un atome d'hydrogène)

min : minutes

Introduction

1. Contexte

L'urbanisation rapide, la croissance démographique mondiale et l'expansion économique, particulièrement dans les pays en développement, ont considérablement augmenté la demande en énergie¹, notamment pour les combustibles tels que le pétrole, le charbon et le gaz naturel. Cette demande accrue est particulièrement remarquable dans les secteurs industriels ainsi que dans les moyens de transport ferroviaires, routiers, aériens et maritimes. Selon l'Agence Internationale de l'Énergie, la demande d'énergie devrait augmenter de 59 % d'ici 2030². Toutefois, cette augmentation pourrait conduire à une diminution des réserves disponibles et l'épuisement à long terme de leurs gisements.

Plusieurs facteurs influent sur le prix des combustibles fossiles. La diminution des ressources disponibles, combinée à des facteurs géopolitiques³⁻⁴ tels que l'invasion de l'Ukraine par la Russie, ainsi qu'à des facteurs sanitaires, ont entraîné une augmentation des prix des carburants. Par conséquent, cela a contribué à des problèmes sociaux et économiques, se traduisant par une forte augmentation des prix à la consommation globale⁵⁻⁶, avec des taux d'inflation à deux chiffres dans de nombreux pays européens⁷.

En plus des problèmes socio-économiques, d'autres considérations doivent être prises en compte, telles que les impacts environnementaux et les risques pour la santé humaine associés à l'utilisation des combustibles fossiles. Leur combustion libère du dioxyde de carbone (CO_2) et d'autres gaz à effets de serre⁸⁻⁹, qui, en piégeant la chaleur du soleil, contribuent au réchauffement climatique. Cela entraîne des changements climatiques tels que l'élévation des températures, la fonte des glaciers et l'élévation du niveau des mers¹⁰⁻¹¹. De plus, l'exposition chronique de l'homme à ces polluants peut entraîner divers problèmes de santé, notamment des maladies respiratoires, cardiovasculaires et neurologiques, ainsi que des décès prématurés¹²⁻¹⁴.

Pour résoudre la double problématique de la disponibilité de l'énergie et de la protection de l'environnement, des réglementations strictes ont été mises en place concernant l'utilisation des combustibles fossiles¹⁵⁻¹⁶. Cependant, ces mesures ne sont souvent pas suffisantes pour répondre pleinement aux défis environnementaux et climatiques auxquels nous sommes confrontés. Par conséquent, il est important de promouvoir des sources d'énergie alternatives et renouvelables, telles que les biocarburants issus de la biomasse. Ces carburants émettent moins de gaz à effet de serre que les carburants combustibles¹⁷, en particulier le dioxyde de carbone (CO_2). En effet, lors de leur combustion, le CO_2 émis par les biocarburants retourne simplement au CO_2 atmosphérique qui a été absorbé par les plantes lors de la photosynthèse¹⁸⁻¹⁹. Cependant, pour évaluer le potentiel des biocarburants en tant que sources d'énergie alternatives, et afin de développer des technologies et des infrastructures sûres et efficaces, adaptées à leur utilisation, une compréhension approfondie de leur réactivité chimique est essentielle.

Pour pouvoir développer des carburants issus de la biomasse, il est impératif de mieux comprendre les mécanismes de combustion associés à ces carburants. Dans ce contexte, la combustion des biocarburants a été étudiée dans divers systèmes réactionnels, notamment des réacteurs, des tubes à choc, des machines à compression rapide et des flammes, entre autres. Ces études ont été menées sous

différentes conditions expérimentales, telles que la concentration, la richesse, la pression et la température, afin de mieux appréhender les réactions chimiques impliquées.

Au cours de l'oxydation des hydrocarbures à basse température, une grande variété de produits se forme, dépendant de leur structure moléculaire et des groupements fonctionnels qui les composent²⁰⁻²¹. Certains de ces produits, comme les hydroperoxydes, les cétohydroperoxydes et les produits poly-oxygénés, sont instables et présents à de faibles concentrations, ce qui rend difficile leur identification expérimentalement. Par ailleurs, alors qu'un standard de référence peut aider à identifier de manière fiable certaines molécules, l'identification de la plupart des composés caractéristiques des flammes froides reste difficile en raison du manque de standards chimiques. Cela souligne l'importance de développer des stratégies analytiques visant à caractériser la distribution moléculaire des intermédiaires d'oxydation.

La détection des composés présents à l'état de traces dans les mélanges complexes ainsi que la caractérisation de leurs structures sont facilitées par la spectrométrie de masse à haute résolution grâce à sa spécificité et sa haute sensibilité. Cela en fait un outil essentiel dans de nombreux domaines, notamment le domaine pharmaceutique²², de la médecine²³, de l'analyse environnementale²⁴ et de l'industrie alimentaire²⁵. Cependant, dans le cas des mélanges complexes, des superpositions, voire même une suppression de signaux, peuvent se produire. Ainsi, le couplage de la spectrométrie de masse avec des techniques séparatives, telles que la chromatographie (chromatographie en phase gazeuse, liquide, CO₂ supercritique, etc.) permet de réduire ces limitations et d'améliorer à la fois la sélectivité et la sensibilité de la détection par spectrométrie de masse, tout en réduisant les interférences²⁶⁻²⁹. En outre, en combinant les temps de rétention chromatographique aux masses moléculaires mesurées par la spectrométrie de masse, une identification fiable des composés est possible, ce qui permet une caractérisation approfondie de la structure des analytes, contribuant ainsi à une meilleure compréhension de la composition des échantillons.

2. Cadre et objectifs de la thèse

Cette thèse a été financée par le Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation et a bénéficié du soutien du LabEx CAPRYSES (Cinétique chimique et Aérodynamique pour des Propulsions et des Systèmes Énergétiques Propres et Sûrs, ANR- 11-LABX-006-01).

L'objectif de cette thèse est de caractériser les espèces chimiques spécifiques à l'oxydation des hydrocarbures cycliques insaturés de référence à basse température, communément appelée zone de flamme froide. L'oxydation des carburants a été menée dans un réacteur auto-agité par jets gazeux (JSR) localisé à ICARE.

Ce dispositif expérimental nous a permis de mener une étude comparative sur la formation des intermédiaires d'oxydation de plusieurs composés cycliques insaturés, notamment le limonène (C₁₀H₁₆), ainsi que trois isomères du méthyl-cyclohexène (C₇H₁₂) qui sont le 1-méthyl-1-cyclohexène, le 3-méthyl-1-cyclohexène, et le 4-méthyl-1-cyclohexène. Le choix de ces hydrocarbures étudiés a été délibéré pour plusieurs raisons, comme explicité ci-dessous.

Le limonène est un monoterpène monocyclique appartenant à la famille des terpènes, émis par la végétation. C'est le monoterpène monocyclique le plus abondant dans la nature³⁰. Cet hydrocarbure

cyclique à haute densité énergétique est également considéré comme un biocarburant potentiel³¹⁻³³. Il pourrait être utilisé comme carburant de substitution pour les transports terrestres plus respectueux de l'environnement ; un indice de cétane d'environ 20 a été déterminé³⁴. Malgré les nombreuses études sur la cinétique d'oxydation des terpènes dans des conditions troposphériques simulées, une bonne compréhension des nombreux processus d'oxydation impliqués n'a pas été atteinte. En ce qui concerne la cinétique de combustion de cette classe de composés, les connaissances sont encore plus limitées : seules les vitesses de flamme, la formation de poly-aromatiques dans des flammes et l'impact sur l'allumage ont été explorés, selon nos informations. Par conséquent, il était intéressant d'étudier les mécanismes cinétiques d'oxydation du limonène dans la zone de la flamme froide. Cependant, étant donné que les terpènes, tels que le limonène, sont des composés complexes et que leurs mécanismes d'oxydation sont également complexes, l'étude de l'oxydation de composés-modèles plus simples devrait aider à la compréhension des mécanismes cinétiques d'oxydation. C'est pourquoi nous avons choisi de mener une étude de l'oxydation de trois isomères de méthyl-cyclohexène ayant une structure qui ressemble celle du limonène mais qui est plus simple. Cette étude vise à faciliter une meilleure compréhension des mécanismes cinétiques intervenant lors de l'oxydation du limonène et d'autres hydrocarbures cycliques insaturés, dont des terpènes.

Les échantillons oxydés dans le JSR ont été analysés à l'aide de plusieurs techniques analytiques. Les petites espèces telles que CO, H₂O, CO₂, CH₂O, C₂H₄, etc., ont été détectées et quantifiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par chromatographie gazeuse (GC) couplés à trois détecteurs différents : un détecteur à conductivité thermique (TCD), un détecteur à ionisation de flamme (FID) et un spectromètre de masse quadripolaire. De plus, un couplage de chromatographie en phase liquide en phase inverse (RPLC) et de spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) utilisant un Orbitrap Q-Exacte® a été employé pour analyser les produits instables difficiles voire impossibles à détecter en GC, tels que les cétohydroperoxydes et les produits poly-oxygénés.

Des sources d'ionisation douces ont été utilisées tels que l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) ainsi que l'ionisation par électro-nébuliseur chauffé (HESI).

Diverses techniques de caractérisation physico-chimiques ont été utilisées pour identifier les intermédiaires d'oxydation. Les fonctions chimiques ont été caractérisées par la dérivation à la 2,4-DNPH (composés carbonylés) et par l'échange H/D (hydroxydes et hydroperoxydes). De plus, la structure globale des espèces a été élucidée grâce à l'étude des fragments issus des analyses MS/MS.

Le Chapitre I comprend une étude bibliographique et un état de l'art. Il présente quelques généralités sur les biocarburants étudiés, ainsi que les études réalisées sur ceux-ci. De plus, il décrit les mécanismes réactionnels qui se produisent lors de l'oxydation des hydrocarbures dans les domaines de température basse et haute.

Le Chapitre II est dédié à l'instrumentation. Il décrit les différents dispositifs expérimentaux utilisés, notamment le JSR, la FTIR, la GC, la LC et le spectromètre de masse Orbitrap Q-Exacte®.

Le Chapitre III présente quant à lui, les différents procédés et méthodes physico-chimiques (dérivations, fragmentation) ayant permis de caractériser les intermédiaires d'oxydation.

Les Chapitres IV et V présentent respectivement les résultats expérimentaux obtenus lors de l'oxydation du limonène et des isomères du méthyl-cyclohexène, suivis de leur discussion. Cela inclut

la caractérisation des fonctions chimiques par échange H/D et dérivation avec la 2,4-DNPH, ainsi que l'identification des espèces par spectrométrie de masse en tandem (MS/MS). L'évolution de la fraction molaire des produits d'oxydation en fonction de la température du réacteur JSR est également présentée, en utilisant à la fois la FTIR et la GC couplée à un FID ou à un TCD. Divers outils graphiques sont utilisés pour classer les produits d'oxydation dans différentes familles chimiques, notamment les diagrammes de Van Krevelen, l'indice d'aromaticité modifié et l'indice d'aromaticité équivalent. Une brève comparaison est effectuée entre les produits formés lors de l'oxydation du limonène et ceux résultant de l'oxydation des isomères du méthyl-cyclohexène, dans le but de comparer les mécanismes cinétiques qui se déroulent dans le réacteur.

Enfin, ce manuscrit se clôt par une Conclusion Générale des résultats obtenus et ouvre quelques perspectives pour de futures recherches. Les méthodes analytiques utilisées, ainsi que des résultats supplémentaires, seront détaillés dans l'Annexe.

Les références bibliographiques sont données à la fin de chaque chapitre.

Chapitre I

Généralités sur les biocarburants et état de l'art sur l'oxydation des hydrocarbures étudiés

1. Les biocarburants

Les biocarburants sont des carburants liquides ou gazeux produits à partir de la matière organique renouvelables, telles que des plantes, des résidus agricoles, des déchets organiques ou des algues. Ils sont utilisés pour remplacer les combustibles fossiles tels que l'essence et le diesel afin de réduire les émissions de gaz à effet de serre et de promouvoir la sécurité énergétique en réduisant leur dépendance³⁵⁻³⁶.

Les biocarburants peuvent être classés en plusieurs catégories, en fonction de la technologie utilisée pour leur fabrication et de la source de matière première. Les paragraphes suivants décrivent ces différentes classes.

1.1. Biocarburants de première génération

Les biocarburants de première génération sont produits à partir de matières premières riches en amidon, en sucre ou en huiles végétales. Cela inclut le bioéthanol à base de céréales comme le maïs et la canne à sucre, ainsi que le biodiesel à base d'huiles végétales comme l'huile de palme, l'huile de soja et l'huile de colza³⁷⁻⁴¹. Les biocarburants de première génération représentent la majorité des biocarburants utilisés aujourd'hui³⁸. Par conséquent, il est nécessaire de s'éloigner de la dépendance aux biocarburants de première génération car leur matière première est aussi utilisée pour l'alimentation humaine⁴¹⁻⁴². Avec une population croissante, il est plus raisonnable d'utiliser les sous-produits des cultures destinées à l'alimentation humaine, connus sous le nom de matières premières de deuxième génération, pour produire des biocarburants de deuxième génération^{38, 42-43} afin de réduire les compétitions avec les sources alimentaires exploités pour produire des biocarburants de première génération⁴⁴.

1.2. Biocarburants de deuxième génération

Les biocarburants de deuxième génération (ou biocarburants avancés) sont dérivés de la biomasse lignocellulosique, de matières premières non alimentaires ou à faible valeur alimentaire, de résidus agricoles et forestiers, ainsi que de déchets industriels^{38, 45}. Ces biocarburants comprennent le bioéthanol cellulosique qui est produit par la fermentation des sucres dérivés des fractions de cellulose et d'hémicellulose de la biomasse lignocellulosique⁴⁶, le biodiesel produit à partir de graisses animales résiduelles⁴⁷, ainsi que les biocarburants liquides issus de la biomasse⁴⁸. L'avantage de cette catégorie de biocarburants de deuxième génération est qu'elle offre un potentiel plus élevé en termes de réduction des émissions de gaz à effet de serre et en même temps minimise les conflits avec la production alimentaire. Toutefois, leur processus de production est coûteux, ce qui constitue un argument contre la production de biocarburants à partir de matières premières de deuxième génération et affecte ainsi cette voie de production de biocarburants⁴⁹. Néanmoins, la recherche et les politiques concernant les biocarburants de deuxième génération ont le potentiel de développer cette voie de production en une source productive de biocarburants⁵⁰⁻⁵¹.

1.3. Biocarburants de troisième génération

En raison des limitations des biocarburants de première et deuxième génération, l'exploration d'une alternative pour la production de biocarburants a conduit à la recherche de biocarburants de troisième génération. Ils sont issus de l'extraction de lipides à haute teneur énergétique provenant de micro-

organismes tels que les microalgues⁵²⁻⁵³. Ces derniers offrent la possibilité de produire divers types de biocarburants durables, notamment le bioéthanol et le biodiesel⁵⁴⁻⁵⁵. Ces biocarburants présentent l'avantage d'une production par hectare considérablement élevée tout en évitant la compétition avec les terres agricoles⁵⁶⁻⁵⁸ tout en étant relativement abordables⁵⁹⁻⁶⁰. Cependant, bien que prometteurs, les progrès dans la technologie de production restent en cours.

1.4. Biocarburants de quatrième génération

La quatrième génération de biocarburants se concentre sur la modification génétique des microorganismes, notamment les microalgues⁶¹⁻⁶². Son objectif est de produire des microalgues capables de capturer de grandes quantités de CO₂ et d'augmenter la production de biocarburants, en utilisant des technologies avancées^{53, 63-65}. Les microalgues génétiquement modifiées sont considérées comme ayant un impact carbone négatif, puisque la quantité de CO₂ rejetée est inférieure à celle absorbée^{57, 66}. Néanmoins, les risques associés à ces biocarburants de quatrième génération pour la santé et l'environnement demeurent encore largement débattus^{62, 66}.

2. Les terpènes, leurs sources et leur utilisation comme biocarburants et additifs

Les terpènes sont des métabolites secondaires synthétisés principalement par les plantes, mais également par un nombre limité d'insectes, de micro-organismes et de champignons marins⁶⁷. Classés en fonction du nombre d'unités d'isoprène (C₅H₈) qu'ils contiennent, ils se divisent en mono-, di-, tri-, tétra- et sesquiterpènes⁶⁸.

Les monoterpènes (C₁₀H₁₆), très répandus dans la nature, sont des composés organiques volatils formés par la condensation de deux unités d'isoprène⁶⁹. Ils peuvent être linéaires, comme le linalool, monocycliques, comme le limonène, bicycliques, tels que l'alpha et le bêta-pinène, ou tricycliques comme le plantadiène A. Ils ont une courte durée de vie dans l'atmosphère, généralement de quelques heures ou moins⁷⁰⁻⁷¹. Cette durée dépend de la structure spécifique du monoterpène, ainsi que de l'oxydant avec lequel il réagit (O₃, OH, NO₃, etc.)⁷⁰.

Les monoterpènes cycliques présentent une forte réactivité dans l'atmosphère en raison de la présence d'une double liaison dans leurs structures⁷²⁻⁷³. Cette réactivité entraîne l'autoxydation de ces hydrocarbures, conduisant à la formation de composés organiques semi-volatils, qui à leur tour contribuent à la production d'aérosols organiques secondaires (AOS)⁷⁴⁻⁷⁵. L'émission de ces AOS affecte indirectement la qualité du climat et modifie la qualité des nuages⁷⁶ puisqu'il causent un phénomène dans l'environnement dit noyaux de condensation des nuages (cloud condensation nuclei)^{74, 77}. Pour cette raison, l'étude de l'oxydation des monoterpènes a suscité un grand intérêt chez les chercheurs, et de nombreuses études ont été menées pour comprendre les phénomènes d'oxydation des monoterpènes dans la troposphère.

2.1. Utilisation des terpènes comme biocarburants et additifs

Les terpènes possèdent plusieurs usages, ils sont utilisés comme ingrédients dans la fabrication de produits cosmétique, pharmaceutiques et agroalimentaire^{68, 78-82}. De plus, en raison de leur indice d'octane élevé et de leurs caractéristiques similaires à celles des carburants utilisés dans les moteurs à combustion interne, notamment en termes de viscosité, de points d'éclair et de congélation, de densités énergétiques élevées et de leur chaleur de combustion nette volumétrique élevée (volumetric net heat of

combustion (NHOC))⁸³, ils ont le potentiel de servir de précurseurs de biocarburants avancés⁸⁴⁻⁹⁰, tels que des additifs ou des alternatives au diesel^{84, 91}. Cette affirmation est confirmée par des études telles que celle menée par Hellier et al., qui ont observé que les terpènes pouvaient servir de carburants autonomes ou en mélanges jusqu'à 65 % (en poids) dans des moteurs diesel ou à essence⁹² après avoir évalué les performances de 12 terpènes différents dans des moteurs à compression et à allumage commandé. De plus, l'étude de Micheli et al.⁹¹ a démontré que l'ajout du D-limonène à un mélange de diesel et de biodiesel utilisés dans les moteurs à combustion est efficace dans la réduction des hydrocarbures, du monoxyde de carbone et de l'opacité des fumées.

De même, les terpènes peuvent être utilisés en tant qu'alternative ou additif pour les biocarburants d'aviation existants tels que le Jet-A, le JP-5 et le JP-8, ainsi que pour les carburants d'avions de combat tel que le JP-10. En plus des caractéristiques citées précédemment, leurs structures cycliques ou linéaires peuvent contenir des ramifications méthyliques et des doubles liaisons, ce qui réduit considérablement les points de fusion et de congélation. Cela rend les biocarburants plus adaptés aux applications par temps froid^{85, 93-95}. Par exemple, Meylemans et al. ont constaté que les carburants à base de dimères de terpènes sont de bons candidats pour être mélangés en concentrations élevées à la fois avec des carburants aéronautiques renouvelables et conventionnels afin d'améliorer la chaleur de combustion nette volumétrique (NHOC) et la densité énergétique⁹⁶. De manière similaire, Woodroffe et al.⁹⁷ ont démontré qu'après hydrogénation des monoterpènes cycliques, tels que le limonène et l' α -pinène, le mélange avec des biocarburants d'aviation commerciaux ou des carburants militaires conduit à l'obtention de mélanges de carburants durables avec jusqu'à 2,1% de NHOC gravimétrique supérieur ou 8,7% de NHOC volumétrique supérieur. Les auteurs ont souligné qu'en plus d'offrir de meilleures performances que les carburants d'aviation conventionnels, ces mélanges ne contiennent aucun composé aromatique, ce qui pourrait réduire les émissions de particules et d'hydrocarbures polyaromatiques.

L'introduction des terpènes comme carburant contribuerait inévitablement à des émissions accrues dans la troposphère via les émissions de carburant non brûlé et l'évaporation lors du ravitaillement, par exemple. Cependant, bien que la cinétique d'oxydation des terpènes dans des conditions atmosphériques ait fait l'objet de nombreux travaux⁹⁸⁻¹⁰², une bonne compréhension des multiples voies d'oxydation n'a pas encore été obtenue¹⁰³, plus précisément, leur oxydation en flamme froide (~ 500 – 800 K). En effet, seule la vitesse de combustion laminaire, l'impact sur l'allumage et les caractéristiques de flamme ont été rapportés. Par exemple, Chatehouna et al.¹⁰⁴ et Courty et al.¹⁰⁵ ont déterminé les caractéristiques de combustion, les vitesses de combustion laminaire et les épaisseurs de flamme pour le p-cymène dans différentes conditions de rapport d'équivalence et de température des gaz non brûlés. De la même manière, la vitesse de combustion laminaire et les caractéristiques de combustion des flammes pré-mélangées terpène/air ont été mesurées par Rudz et al.¹⁰⁶ et Courty et al.¹⁰⁷⁻¹⁰⁸, afin de comprendre l'effet des terpènes sur l'accélération des incendies de forêt.

Concernant la chimie de combustion dans des flammes, trois flammes stœchiométriques plates prémélangées de monoterpènes $C_{10}H_{16}$ α -pinène, β -pinène et myrcène ont été étudiées par spectrométrie de masse à faisceau moléculaire à photoionisation par lumière synchrotron (PI-MBMS) à l'Advanced Light Source (ALS, Berkeley). Le myrcène a été choisi en raison de sa formation lors de la pyrolyse du β -pinène. Les auteurs ont montré que les concentrations de tous les hydrocarbures détectés dans la flamme de β -pinène sont plus proches de la flamme de myrcène que de la flamme de l' α -pinène. Ces similitudes et l'identification directe du myrcène lors de la combustion du β -pinène indiquent que le β -pinène subit une isomérisation en myrcène dans les conditions de flamme étudiées. Des espèces aromatiques telles que le phénylacétylène (C_8H_6), le styrène (C_8H_8), les xylènes (C_8H_{10}) et l'indène (C_9H_8) ont été identifiées et les auteurs ont noté des concentrations plus élevées dans la flamme d' α -pinène. Ceci pourrait induire une tendance plus élevée à former des suies¹⁰⁹.

Néanmoins, ceci n'est pas suffisant pour caractériser la chimie d'oxydation des terpènes, qui implique de nombreuses voies réactionnelles, en particulier dans des conditions de flamme froide.

Dans cette étude, nous avons choisi d'étudier l'oxydation du limonène comme exemple des terpènes plus spécifiquement, des monoterpènes. Il convient de rappeler que le limonène est l'un des terpènes les plus répandus dans la nature, se retrouvant dans les agrumes ainsi que dans une grande variété d'autres espèces végétales. Il constitue un composant majeur de l'huile d'écorce d'agrumes, de l'huile de fenouil, de l'huile de cumin, du néroli, de la bergamote et du carvi¹¹⁰⁻¹¹¹. De plus, en tant que monoterpène monocyclique, le limonène se distingue comme étant l'espèce la plus efficace pour la production d'aérosols organiques secondaires, générant une quantité supérieure à celle des monoterpènes bicycliques tels que l' α -pinène, qui est le monoterpène le plus abondant dans la nature¹¹². Cette efficacité est attribuable à la présence d'une double liaison endocyclique et d'une autre exocyclique dans sa structure, favorisant sa réaction avec les oxydants atmosphériques^{72, 113}. Ainsi, l'étude de son oxydation dans les conditions de la flamme froide revêt un intérêt particulier.

2.2. Étude des cycloalcènes endocycliques simples pour comprendre la cinétique d'oxydation des monoterpènes

Les terpènes cycliques s'apparentent à des composés complexes d'alkyl cyclohexènes. Leurs structures complexes rendent la compréhension de leurs mécanismes d'oxydation difficile. Dans le domaine de la chimie atmosphérique, les chercheurs portent leur attention sur l'étude de l'oxydation des alkyl cycloalcènes possédant des structures simplifiées. Cette démarche vise à approfondir la compréhension des mécanismes de réaction de l'ozonolyse en phase gazeuse des cycloalcènes complexes, tels que les monoterpènes majeurs comme le limonène et l' α -pinène. Par exemple, Berndt et al.¹⁰³ ont étudié l'ozonolyse en phase gazeuse des cycloalcènes C5-C8 ainsi que les réactions subséquentes des radicaux RO₂ hautement oxydés formés avec NO, NO₂, SO₂ et d'autres radicaux RO₂, dans le but de comprendre les mécanismes d'oxydation des alcènes plus complexes. De même, Rissanen et al.¹¹⁴ ont étudié la formation de produits hautement oxydés lors de l'ozonolyse des alcènes endocycliques, le 1-méthylcyclohexène et le 4-méthylcyclohexène, dans des réacteurs tubulaires en verre borosilicaté à température ambiante ($T = 293 \pm 3$ K) et à pression atmosphérique. Les produits d'oxydation formés ont été analysés à l'aide d'un spectromètre de masse à temps de vol avec interface à pression atmosphérique et ionisation chimique. Cette étude visait à comparer leurs mécanismes d'oxydation avec ceux de l' α -pinène et à mieux comprendre ces processus. Dans le même but, Hatakeyama et al.¹¹⁵ ont mené des expériences pour étudier les réactions de l'ozone avec le 1-méthylcyclohexène et le méthylène cyclohexane dans l'air, simulant ainsi les conditions atmosphériques. Les rendements des produits gazeux issus de ces réactions ont été mesurés et comparés à ceux du 1-méthylcyclohexène et de l' α -pinène, ainsi que du méthylène cyclohexane et du β -pinène, afin de déterminer la similarité des mécanismes réactionnels. Les résultats obtenus ont permis aux auteurs de confirmer que les réactions de l'ozone avec les pinènes peuvent suivre un mécanisme similaire à celui observé lors de l'oxydation du 1-méthylcyclohexène et du méthylène cyclohexane. De plus, d'autres études d'ozonolyse des alkyl cycloalcènes ont été réalisées dans le but de comprendre comment la structure d'un hydrocarbure précurseur influence la formation des AOS et d'utiliser ces informations pour prédire le potentiel de formation des AOS de composés pour lesquels les données sur le rendement n'existent pas, notamment les précurseurs de AOS atmosphériquement pertinents tels que les monoterpènes et sesquiterpènes biogéniques¹¹⁶⁻¹¹⁷.

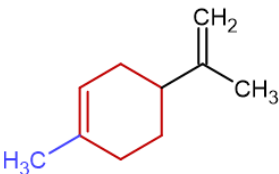
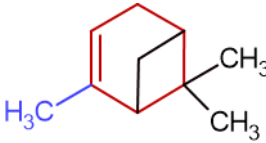
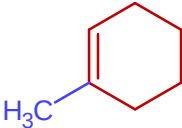
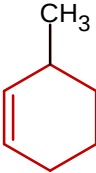
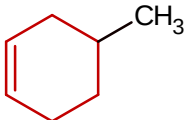
Comme mentionné précédemment, dans le cadre de cette thèse, notre objectif est de mieux comprendre les mécanismes cinétiques de combustion d'un monoterpène, le limonène, à basse

température dans un réacteur à jet gazeux (JSR). Pour ce faire, nous nous sommes inspirés des études comparatives entre les terpènes et les alkyl-cycloalcènes endocycliques simples mentionnés précédemment. Cette approche nous a conduit à étudier l'oxydation de trois isomères du méthylcyclohexène (MCHX), représentant des exemples des alkyl cyclohexènes les plus simples : le 1-méthyl-1-cyclohexène (1MCHX), le 3-méthyl-1-cyclohexène (3MCHX), et le 4-méthyl-1-cyclohexène (4MCHX). Ces isomères servent de modèles structuraux avec une double liaison endocyclique, représentant alors l'élément réactif caractéristique des terpènes biogéniques plus complexes et importants tels que le limonène et l' α -pinène. Le tableau I.1 illustre la similarité entre les structures des MCHX, du limonène et de l' α -pinène.

L'objectif de cette étude est d'améliorer notre compréhension des mécanismes cinétiques impliqués dans l'oxydation du limonène dans le JSR et d'autres alcènes cycliques complexes. En comprenant mieux ces processus réactionnels, nous visons à contribuer au développement de modèles de combustion pour diverses applications industrielles et technologiques.

On remarque que, tout comme c'était le cas pour le limonène, il n'existe pas d'études décrivant spécifiquement l'oxydation des isomères de MCHX dans le domaine des flammes froides. Ainsi, une compréhension approfondie des multiples voies d'oxydation n'a pas encore été obtenue. Néanmoins, des études portant sur leurs réactions d'ozonolyse, notamment celles mentionnées précédemment¹¹⁴⁻¹¹⁵, ainsi qu'une étude examinant leurs tendances à former de la suie à travers des expériences en réacteur à écoulement et des simulations par la théorie de la fonctionnelle de la densité¹¹⁸.

Tableau I. 1. Structures des hydrocarbures cycliques insaturés sélectionnés ici : le limonène, l' α -pinène, le 1M1CHX, le 3M1CHX et le 4M1CHX, présentant des similitudes structurales.

Monoterpènes (C ₁₀ H ₁₆)	Limonène	
	α -pinène	
Isomères MCHX (C ₇ H ₁₂)	1M1CHX	
	3M1CHX	
	4M1CHX	

3. Généralités sur l'oxydation des hydrocarbures

Les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures varient en fonction des conditions du milieu réactionnel. En effet, différents mécanismes d'oxydation sont observés, et ceux-ci sont conditionnés par divers paramètres tels que la pression, la température, ainsi que la structure du carburant.

Pendant l'oxydation d'un hydrocarbure, on peut distinguer trois domaines en fonction de la température, comme la montre la **Figure I. 1**. Premièrement, le domaine de basse température ($400 < T < 750$ K) caractérisé par une réactivité lente et une faible exothermicité¹¹⁹, au sein duquel les mécanismes d'oxydation suivent le processus de peroxydation-isomérisation. Ensuite, à des températures élevées ($T > 750$ K), on trouve le second domaine qui est le régime de combustion à haute température où la vitesse d'oxydation est beaucoup plus rapide et les réactions sont plus exothermiques. Dans ce domaine, les réactions de ruptures de liaisons prédominent. Finalement, entre les domaines de basse et de haute température, on trouve une zone intermédiaire appelée coefficient négatif de température (CNT) où le taux de conversion du carburant diminue quand la température augmente (Figure I. 1).

Comme précédemment mentionné, dans le cadre de cette thèse, l'attention est particulièrement portée sur la caractérisation des produits d'oxydation formés à basse température et sur les mécanismes cinétiques qui ont permis leur obtention.

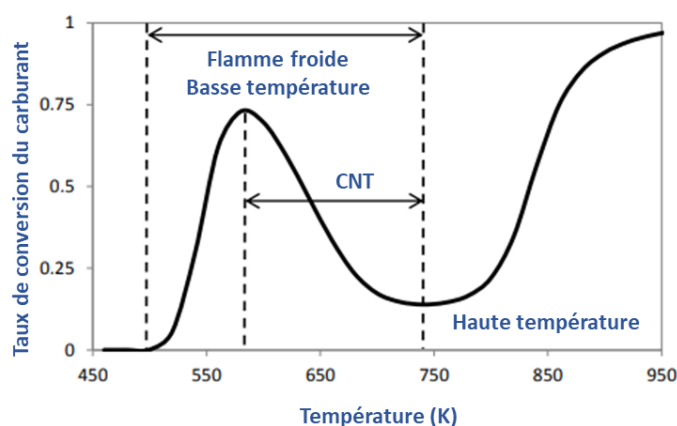


Figure I. 1. Les différents régimes d'oxydation en fonction de la température.

3.1. Domaine de basse température

Le schéma classique d'oxydation à basse température a été présenté par Sidney W. Benson¹²⁰. Il est initié par une réaction entre une molécule stable RH et les molécules d'oxygène présentes dans le milieu. Suite à cette réaction, un radical alkyl $R^\bullet$ et un autre radical hydroperoxyde $HOO^\bullet$ se forment. Cette réaction d'initiation reste insignifiante par rapport aux réactions de métathèse où RH est attaqué par des petits radicaux et atomes $X^\bullet$ ($X^\bullet = \bullet OH, HO_2^\bullet, \bullet O, \bullet H$). Après ce processus, tous les radicaux $R^\bullet$ formés se combinent avec une molécule d'oxygène pour former des radicaux peroxyalkyles $ROO^\bullet$. Ensuite, ce radical peut former un produit instable, un hydroperoxyde $ROOH$, ou éliminer $HO_2^\bullet$ pour

former une espèce conjuguée et stable. De plus, il peut subir une isomérisation pour donner un radical hydroperoxyalkyle communément noté $\cdot\text{QOOH}$.

Le radical $\cdot\text{QOOH}$ formé lors de l'étape précédente peut à son tour subir plusieurs réactions : une réaction de cyclisation pour former un éther cyclique et libérer un radical hydroxyle $\text{OH}\cdot^{121}$, l'élimination d'un radical $\text{HO}_2\cdot$ pour former un composé insaturé stable, ou une deuxième addition sur O_2 pour donner $\cdot\text{OOQOOH}$.

Suite à une isomérisation, le radical $\cdot\text{OOQOOH}$ est capable de former un autre radical $\text{HOOP}\cdot\text{OOH}$, qui peut à son tour subir une décomposition de la liaison O-OH, aboutissant à la formation d'un cétohydroperoxyde (CHP) $\text{HOOQ}'=\text{O}$.

Alternativement, si la réaction de transfert n'a pas lieu sur l'atome de carbone portant le groupe hydroperoxyde ($-\text{OOH}$), il peut continuer à réagir avec les molécules de O_2 présentes dans le milieu, ce qui constitue la troisième addition d' O_2 sur le radical du carburant $\text{R}\cdot^{122-124}$. Le radical obtenu est généralement nommé $\cdot\text{OOP}(\text{OOH})_2$. Ensuite, cette séquence de déplacement d'hydrogène et d'addition d' O_2 peut se poursuivre, conduisant à la formation de produits hautement oxydés¹²⁵⁻¹²⁷. D'ailleurs, Il a été rapporté que la production de ces produits a lieu dans les flammes froides (500–600 K) d'alcanes, de cycloalcanes, de cycloalcènes, d'alcools, d'aldéhydes, d'éthers et d'esters^{125, 128-130}.

Le Schéma I. 1 présente les différents mécanismes et réactions chimiques qui mènent à la formation des principaux intermédiaires d'oxydation à basse température.

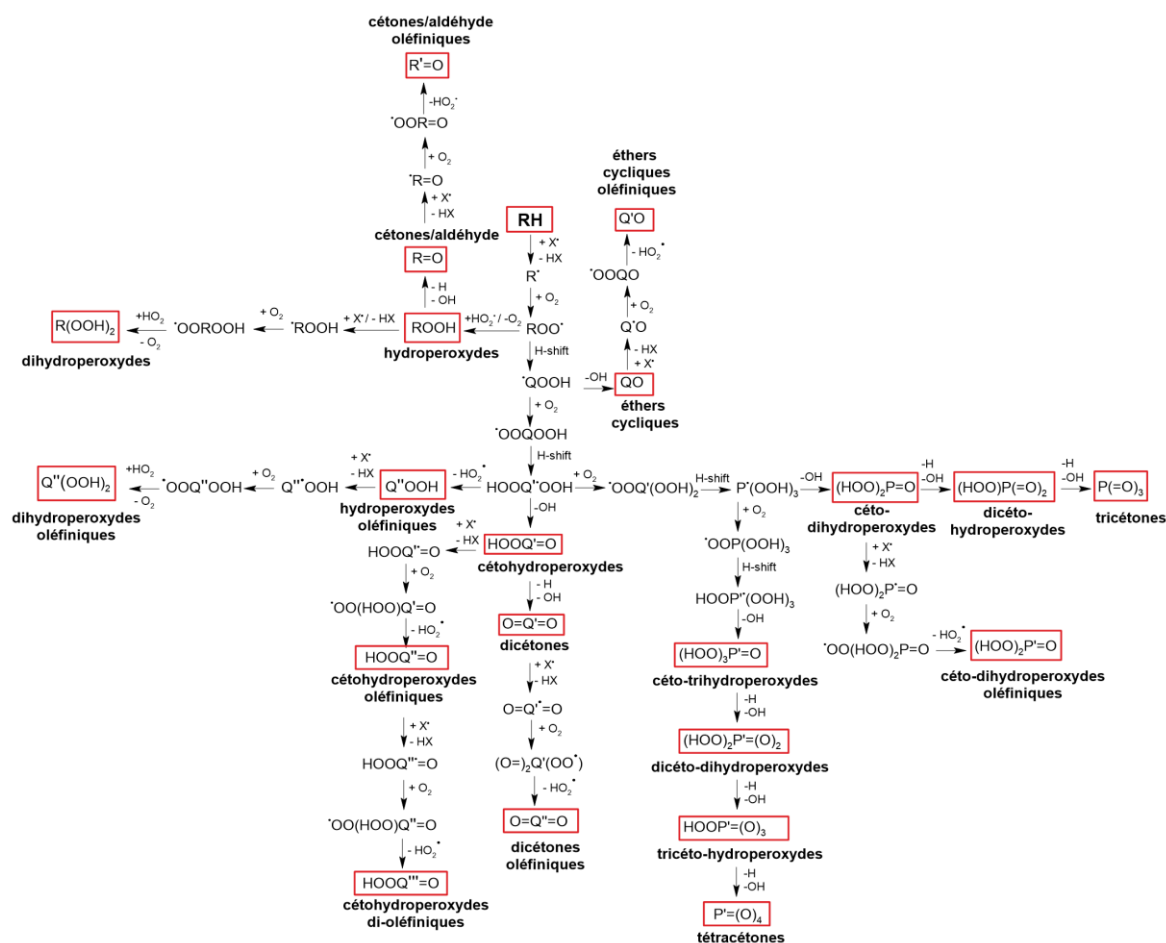


Schéma I. 1. Voies réactionnelles et formation des intermédiaires d'oxydation à basse température¹³¹.

Des études ont confirmé que la décomposition des CHPs est responsable de l'accélération de la combustion à basse température¹³²⁻¹³⁴. Ils peuvent se décomposer pour former des dicétones ou des cétoaldéhydes. D'ailleurs, les γ -CHPs ayant un groupe carbonyle C=O en position γ de la fonction hydroperoxyde (-OOH) peuvent se décomposer selon un mécanisme nommé « mécanisme de Korcek », générant des composés stables, des produits carbonylés (aldéhydes ou cétones) ainsi que des acides carboxyliques¹³⁵. La réaction de Korcek implique deux étapes élémentaires : l'isomérisation exothermique de l'espèce γ -HOOQ'=O en un peroxyde cyclique à cinq membres, suivie de la fragmentation concertée de cet intermédiaire pour donner R-COOH + R-C=O ou R-COOH et R-(C=O)-R'¹³⁶. Un exemple est représenté dans le *Schéma I. 2*.

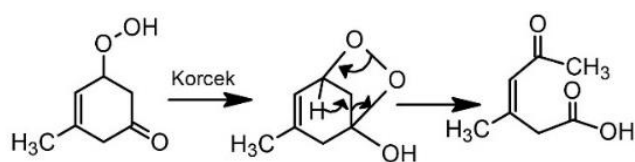


Schéma I. 2. Décomposition d'un γ -CHP formé au cours de l'oxydation du 1M1CHX à basse température selon le mécanisme du Korcek.

Des preuves de l'occurrence de ce mécanisme ont été récemment présentées ainsi qu'il a été pris en compte dans les récents modèles de combustion. Par conséquence, il a été souvent utilisé afin d'expliquer la formation des acides carboxyliques au cours de l'oxydation des hydrocarbures à basse température¹³⁷⁻¹⁴¹.

D'autre part, si le réactif initial contient une double liaison C=C, le mécanisme de Waddington peut se produire¹⁴²⁻¹⁴⁵. Il implique l'addition d'OH sur la double liaison C=C, suivie de l'addition d'O₂ et du déplacement de l'hydrogène de groupe -OH au groupe peroxy -OO•, suivi d'une décomposition. Ensuite, le radical hydroxyle initialement consommé est finalement régénéré à la fin de ce processus réactionnel, comme illustré par le *Schéma I. 3*.

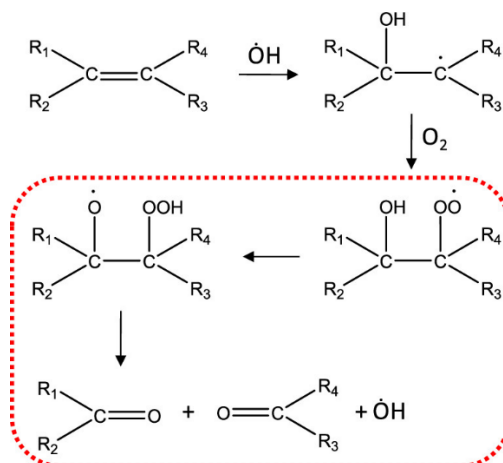


Schéma I. 3. Le mécanisme de Waddington dans l'oxydation des alcènes¹⁴³.

Pendant longtemps, l'identification des hydroperoxydes (ROOH) et des cétohydroperoxydes (O=Q'OOH, CHPs) dans la flamme froide des carburants était un défi, en raison des limitations des anciennes techniques analytiques en termes de résolution et de sensibilité. Cependant, grâce aux progrès

des techniques analytiques sensibles, telle que la spectrométrie de masse à haute résolution, leur identification et leur quantification sont désormais possibles¹³¹. Cette identification et cette quantification sont indispensables car les produits d'oxydation, particulièrement les espèces hydroperoxydiques, peuvent avoir des conséquences complexes sur le climat et l'environnement, selon leur concentration et leur réactivité chimique. Ils ont la capacité de réagir avec d'autres composés chimiques présents dans l'atmosphère, entraînant la formation de polluants atmosphériques¹⁴⁶⁻¹⁴⁷. De plus, certains de ces composés, en raison de leur caractère hydrophile, notamment ceux possédant plusieurs groupes fonctionnels, peuvent se condenser pour former des aérosols organiques secondaires (AOS) qui ont un impact significatif sur la visibilité, le climat mondial et la santé humaine¹⁴⁸⁻¹⁴⁹.

3.2. Coefficient négatif de température CNT (Negative temperature coefficient NTC)

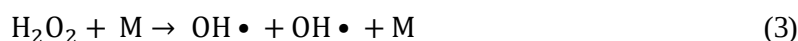
La zone de coefficient négatif se situe entre le domaine d'oxydation à basse température et celui à haute température. Dans cette zone, la réactivité globale du système ainsi que la vitesse de réaction diminuent avec la température. Cette diminution est attribuée au déplacement des réactions d'addition sur O₂ dans le sens inverse, ce qui réduit la production de radicaux [•]OH. Par conséquent, la fixation des molécules d'O₂ sur les radicaux alkyles R[•] devient plus difficile. Cela entraîne l'oxydation des radicaux alkyles, formant des radicaux hydroperoxy HO₂[•] et des oléfines (1). Les radicaux HO₂[•] sont moins réactifs que les radicaux [•]OH et réagissent par une réaction de dismutation pour former du peroxyde d'hydrogène (2), qui est stable à des températures inférieures à ~ 800 K.



Une fois que la température atteint un niveau suffisamment élevé, le processus de décomposition du peroxyde d'hydrogène libérant deux radicaux hydroxyles se met en place pour initier le mécanisme d'oxydation à haute température.

3.3. Domaine de haute température

A haute température (T > 750 K), la décomposition du peroxyde d'hydrogène H₂O₂ formé dans la zone de coefficient négatif de température (2) conduit à la formation de deux radicaux hydroxyle OH[•] hautement réactifs (3).



Dans cette zone, la décomposition des radicaux alkyles R[•] par β-scission s'accélère, dépassant ainsi l'addition d'oxygène moléculaire en termes de vitesse réactionnelle. La liaison en position β (liaison C-C, C-O ou C-H) du site radicalaire est rompue, formant une insaturation sur la liaison adjacente au site radicalaire. Ensuite, des alcènes et des petits radicaux tels que H[•] et CH₃[•] se forment comme la

montre la Figure I. 2. Ces réactions deviennent de plus en plus importantes avec l'augmentation de la température.

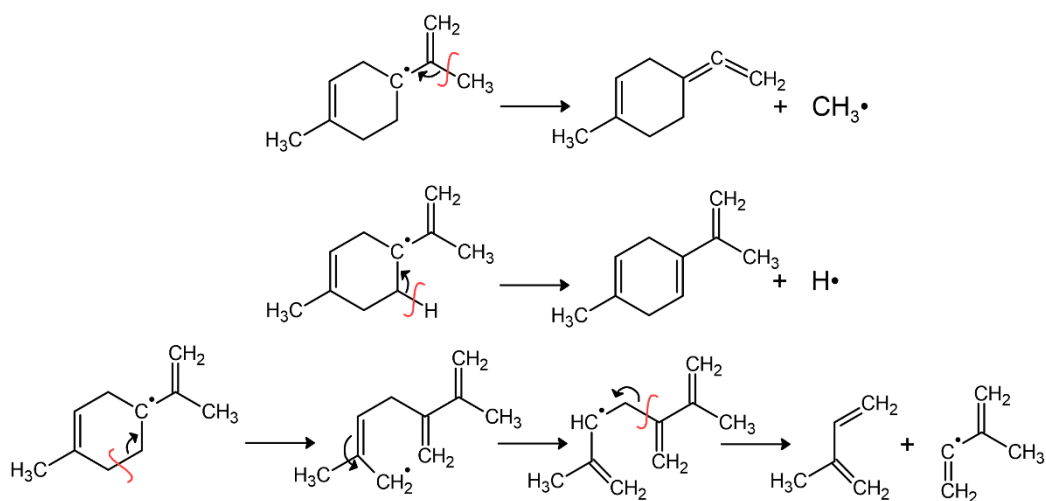


Figure I. 2. Exemples de réactions de β -scissions dans le cas du limonène.

Tandis que le radical méthyle $\text{CH}_3\cdot$ participe à des réactions de terminaison, les radicaux $\text{H}\cdot$ sont quant à eux consommés par des réactions de ramification de chaîne avec l'oxygène atomes (réaction 4), ce qui génère des radicaux $\cdot\text{OH}$.



Finalement, à mesure que la température augmente, les alcènes et les radicaux carbonés formés subissent à leur tour ce processus de dégradation ou d'oxydation, aboutissant à la formation de monoxyde de carbone CO . Ce dernier est ensuite oxydé par les radicaux $\text{OH}\cdot$ en dioxyde de carbone CO_2 .

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons souligné plusieurs points importants :

- Les monoterpènes d'origine naturelle se caractérisent par leur forte réactivité dans l'atmosphère. Leur autoxydation entraîne la formation de composés organiques semi-volatils, qui contribuent à la production d'aérosols organiques secondaires, influençant ainsi la qualité du climat.
- Les propriétés intrinsèques des monoterpènes naturels en font des candidats prometteurs pour la production de biocarburants, compte tenu de leur indice d'octane élevé et de leurs caractéristiques

similaires à celles des carburants utilisés dans les moteurs à combustion interne, telles que la viscosité, les points d'éclair et de congélation, les densités énergétiques élevées, ainsi qu'une chaleur de combustion nette volumétrique élevée.

- Le limonène est l'un des terpènes les plus répandus dans la nature, caractérisé par une double liaison endocyclique et une autre exocyclique. Cette configuration lui confère une efficacité supérieure dans la production d'aérosols organiques secondaires par rapport aux autres monoterpènes bicycliques. Par conséquent, l'étude de son oxydation dans des conditions de flamme froide revêt un intérêt particulier.
- Les monoterpènes cycliques sont assimilables à des composés complexes d'alkyl cyclohexène. Malgré des recherches approfondies sur leur cinétique d'oxydation dans les conditions atmosphériques, une compréhension approfondie des multiples voies d'oxydation n'a pas encore été obtenue, en particulier en ce qui concerne leur oxydation en flamme froide. Jusqu'à présent, seule la vitesse de combustion laminaire, la formation de composés polyaromatiques en flamme et l'impact sur l'allumage ont été rapportés. Cette limitation est en partie attribuable à leurs structures cycliques complexes, ce qui rend la compréhension de leurs mécanismes d'oxydation difficile.

Afin de mieux comprendre le mécanisme de réaction des monoterpènes, il est intéressant d'étudier les voies d'oxydation d'alkyl-cycloalcènes, qui présentent des structures simplifiées, tels que les isomères de méthyl cyclohexènes étudiés dans le cadre de cette thèse. Cette approche permet d'approfondir notre compréhension des processus réactionnels impliqués, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles avancées dans la compréhension et l'application des monoterpènes dans divers domaines.

5. Références bibliographiques

1. Gray, R., The biggest energy challenges facing humanity. *BBC* **2017**.
2. Chauvot, M., La consommation mondiale d'énergie devrait croître de 60 % d'ici à 2030. *ECHOS* **2004**.
3. Monge, M.; Romero Rojo, M. F.; Gil-Alana, L. A., The impact of geopolitical risk on the behavior of oil prices and freight rates. *Energy* **2023**, 269, 126779.
4. Zhang, Q.; Hu, Y.; Jiao, J.; Wang, S., The impact of Russia–Ukraine war on crude oil prices: an EMC framework. *Humanities and Social Sciences Communications* **2024**, 11 (1), 8.
5. Ruan, Q.; Wang, Y.; Lu, X.; Qin, J., Cross-correlations between Baltic Dry Index and crude oil prices. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **2016**, 453, 278-289.
6. Geman, H. S. W. O., Shipping Markets and Freight Rates: An Analysis of the Baltic Dry Index.
7. Ari, A.; Arregui, N.; Black, S.; Celasun, O.; Iakova, D. M.; Mineshima, A.; Mylonas, V.; Parry, I. W. H.; Teodoru, I.; Zhunussova, K., Surging Energy Prices in Europe in the Aftermath of the War: How to Support the Vulnerable and Speed up the Transition Away from Fossil Fuels. *IMF Working Papers* **2022**, 2022 (152), A001.
8. Perera, F., Pollution from Fossil-Fuel Combustion is the Leading Environmental Threat to Global Pediatric Health and Equity: Solutions Exist. *International journal of environmental research and public health* **2017**, 15 (1).
9. Tollefson, J., Scientists raise alarm over 'dangerously fast' growth in atmospheric methane. *Nature* **2022**.
10. Erland, B. M.; Thorpe, A. K.; Gamon, J. A., Recent Advances Toward Transparent Methane Emissions Monitoring: A Review. *Environ Sci Technol* **2022**, 56 (23), 16567-16581.

11. Fletcher, W. D.; Smith, C. B., Chapter 2 - Addressing global warming. In *Reaching Net Zero*, Fletcher, W. D.; Smith, C. B., Eds. Elsevier: 2020; pp 9-17.
12. Naiyer, S.; Abbas, S. S., Effect of Greenhouse Gases on Human Health. In *Greenhouse Gases: Sources, Sinks and Mitigation*, Sonwani, S.; Saxena, P., Eds. Springer Nature Singapore: Singapore, 2022; pp 85-106.
13. Mills, N. L.; Donaldson, K.; Hadoke, P. W.; Boon, N. A.; MacNee, W.; Cassee, F. R.; Sandström, T.; Blomberg, A.; Newby, D. E., Adverse cardiovascular effects of air pollution. *Nature clinical practice. Cardiovascular medicine* **2009**, 6 (1), 36-44.
14. Manisalidis, I.; Stavropoulou, E.; Stavropoulos, A.; Bezirtzoglou, E., Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review. *Frontiers in Public Health* **2020**, 8.
15. Barbosa, F. C., Heavy Duty Diesel Emission Standards Regulation Evolution Review - Current Outcomes and Future Perspectives. SAE International: 2020.
16. Braungardt, S.; Tezak, B.; Rosenow, J.; Bürger, V., Banning boilers: An analysis of existing regulations to phase out fossil fuel heating in the EU. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2023**, 183, 113442.
17. Norrant, C., Les biocarburants: une solution “verte” au changement climatique ? In *Biocarburants, les temps changent ! Effet d’annonce ou réelle avancée ?*, 2007.
18. Hanaki, K.; Portugal-Pereira, J., The Effect of Biofuel Production on Greenhouse Gas Emission Reductions. In *Biofuels and Sustainability: Holistic Perspectives for Policy-making*, Takeuchi, K.; Shiroyama, H.; Saito, O.; Matsuura, M., Eds. Springer Japan: Tokyo, 2018; pp 53-71.
19. Jeswani, H. K.; Chilvers, A.; Azapagic, A., Environmental sustainability of biofuels: a review. *Proceedings. Mathematical, physical, and engineering sciences* **2020**, 476 (2243), 20200351.
20. Hellier, P.; Talibi, M.; Eveleigh, A.; Ladommatos, N., An overview of the effects of fuel molecular structure on the combustion and emissions characteristics of compression ignition engines. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering* **2017**, 232 (1), 90-105.
21. Rotavera, B.; Taatjes, C. A., Influence of functional groups on low-temperature combustion chemistry of biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science* **2021**, 86, 100925.
22. Khalikova, M.; Jireš, J.; Horáček, O.; Douša, M.; Kučera, R.; Nováková, L., What is the role of current mass spectrometry in pharmaceutical analysis? *Mass spectrometry reviews* **2023**.
23. Thomas, S. N.; French, D.; Jannetto, P. J.; Rappold, B. A.; Clarke, W. A., Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for clinical diagnostics. *Nature reviews. Methods primers* **2022**, 2 (1), 96.
24. Ayala-Cabrera, J. F.; Montero, L.; Meckelmann, S. W.; Uteschil, F.; Schmitz, O. J., Review on atmospheric pressure ionization sources for gas chromatography-mass spectrometry. Part II: Current applications. *Analytica Chimica Acta* **2023**, 1238, 340379.
25. Campmajó, G.; Saurina, J.; Núñez, O., Liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry for nut classification and marker identification. *Food Control* **2023**, 152, 109834.
26. Lane, S., Chapter 4 - Coupled chromatography–mass spectrometry techniques for the analysis of combinatorial libraries. In *Handbook of Analytical Separations*, Valkó, K. I., Ed. Elsevier Science B.V.: 2020; Vol. 8, pp 143-195.
27. Bruggink, C.; Jensen, D., Combining ion chromatography with mass spectrometry and inductively coupled plasma-mass spectrometry: Annual review 2020. *Analytical Science Advances* **2021**, 2 (3-4), 238-249.
28. Asmae, B.; Mohamed, Y., Mass Spectrometry Coupled with Chromatography toward Separation and Identification of Organic Mixtures. In *Biodegradation Technology of Organic and*

Inorganic Pollutants, Kassio Ferreira, M.; Rodrigo Nogueira de, S.; Kamila Cabral, M., Eds. IntechOpen: Rijeka, 2021; p Ch. 24.

29. Kaufmann, A., Combining UHPLC and high-resolution MS: A viable approach for the analysis of complex samples? *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2014**, *63*, 113-128.

30. Bicas, J. L.; Dionísio, A. P.; Pastore, G. M., Bio-oxidation of Terpenes: An Approach for the Flavor Industry. *Chemical Reviews* **2009**, *109* (9), 4518-4531.

31. Pourbafrani, M.; Forgács, G.; Horváth, I. S.; Niklasson, C.; Taherzadeh, M. J., Production of biofuels, limonene and pectin from citrus wastes. *Bioresource Technology* **2010**, *101* (11), 4246-4250.

32. Musyaroh; Wijayanti, W.; Sasongko, M. N.; Winarto, The role of limonene in the branching of straight chains in low-octane hydrocarbons. *Renewable Energy* **2023**, *204*, 421-431.

33. Harvey, B. G.; Merriman, W. W.; Koontz, T. A., High-Density Renewable Diesel and Jet Fuels Prepared from Multicyclic Sesquiterpanes and a 1-Hexene-Derived Synthetic Paraffinic Kerosene. *Energy & Fuels* **2015**, *29* (4), 2431-2436.

34. Yanowitz, J.; Ratcliff, M. A.; McCormick, R. L.; Taylor, J. D.; Murphy, M. J. *Compendium of experimental cetane numbers*; National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States): 2017.

35. Rodionova, M. V.; Poudyal, R. S.; Tiwari, I.; Voloshin, R. A.; Zharmukhamedov, S. K.; Nam, H. G.; Zayadan, B. K.; Bruce, B. D.; Hou, H. J. M.; Allakhverdiev, S. I., Biofuel production: Challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42* (12), 8450-8461.

36. Nakamya, M., How sustainable are biofuels in a natural resource-dependent economy? *Energy for Sustainable Development* **2022**, *66*, 296-307.

37. Moodley, P., 1 - Sustainable biofuels: opportunities and challenges. In *Sustainable Biofuels*, Ray, R. C., Ed. Academic Press: 2021; pp 1-20.

38. Dahman, Y.; Dignan, C.; Fiayaz, A.; Chaudhry, A., 13 - An introduction to biofuels, foods, livestock, and the environment. In *Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy*, Verma, D.; Fortunati, E.; Jain, S.; Zhang, X., Eds. Woodhead Publishing: 2019; pp 241-276.

39. Singh, M.; Shukla, R.; Das, K. C., Harvesting of Microalgal Biomass. 2013; pp 77-877.

40. Lee, R. A.; Lavoie, J.-M., From first- to third-generation biofuels: Challenges of producing a commodity from a biomass of increasing complexity. *Animal Frontiers* **2013**, *3* (2), 6-11.

41. Baeyens, J.; Kang, Q.; Appels, L.; Dewil, R.; Lv, Y.; Tan, T., Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol. *Progress in Energy and Combustion Science* **2015**, *47*, 60-88.

42. Prasad, S.; Ingle, A. P., Chapter 12 - Impacts of sustainable biofuels production from biomass. In *Sustainable Bioenergy*, Rai, M.; Ingle, A. P., Eds. Elsevier: 2019; pp 327-346.

43. Mohr, A.; Raman, S., Lessons from first generation biofuels and implications for the sustainability appraisal of second generation biofuels. *Energy policy* **2013**, *63* (100), 114-122.

44. Condon, N.; Klemick, H.; Wolverton, A., Impacts of ethanol policy on corn prices: A review and meta-analysis of recent evidence. *Food Policy* **2015**, *51*, 63-73.

45. Fokaides, P. A.; Christoforou, E.; López-García, I.; Garcia-Garcia, G., Chapter 2 - Life cycle assessment of biofuels. In *Handbook of Biofuels Production (Third Edition)*, Luque, R.; Lin, C. S. K.; Wilson, K.; Du, C., Eds. Woodhead Publishing: 2023; pp 25-54.

46. Kowalski, Z.; Kulczycka, J.; Verhé, R.; Desender, L.; De Clercq, G.; Makara, A.; Generowicz, N.; Harazin, P., Second-generation biofuel production from the organic fraction of municipal solid waste. *Frontiers in Energy Research* **2022**, *10*.

47. Andreo-Martínez, P.; Ortiz-Martínez, V. M.; Salar-García, M. J.; Veiga-del-Baño, J. M.; Chica, A.; Quesada-Medina, J., Waste animal fats as feedstock for biodiesel production using non-catalytic supercritical alcohol transesterification: A perspective by the PRISMA methodology. *Energy for Sustainable Development* **2022**, *69*, 150-163.

48. Jakub, F., Chapter 1 - Usefulness of selected annual plants cultivated for more energy content biomass production purposes in a temperate climate. In *Bioenergy Resources and Technologies*, Azad, A. K.; Khan, M. M. K., Eds. Academic Press: 2021; pp 3-37.
49. Sims, R. E. H.; Mabee, W.; Saddler, J. N.; Taylor, M., An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresource Technology* **2010**, *101* (6), 1570-1580.
50. Balan, V., Current Challenges in Commercially Producing Biofuels from Lignocellulosic Biomass. *ISRN Biotechnology* **2014**, *2014*, 463074.
51. Begum, S.; Dahman, Y., Enhanced biobutanol production using novel clostridial fusants in simultaneous saccharification and fermentation of green renewable agriculture residues. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2015**, *9* (5), 529-544.
52. Neto, J. M.; Komesu, A.; da Silva Martins, L. H.; Gonçalves, V. O. O.; de Oliveira, J. A. R.; Rai, M., Chapter 10 - Third generation biofuels: an overview. In *Sustainable Bioenergy*, Rai, M.; Ingle, A. P., Eds. Elsevier: 2019; pp 283-298.
53. Mat Aron, N. S.; Khoo, K. S.; Chew, K. W.; Show, P. L.; Chen, W.-H.; Nguyen, T. H. P., Sustainability of the four generations of biofuels – A review. *International Journal of Energy Research* **2020**, *44* (12), 9266-9282.
54. Chisti, Y., Biodiesel from microalgae. *Biotechnology advances* **2007**, *25* (3), 294-306.
55. Um, A. B.-H.; Kim, Y.-S., Review: A chance for Korea to advance algal-biodiesel technology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry - J IND ENG CHEM* **2009**, *15*.
56. Chew, K. W.; Chia, S. R.; Show, P. L.; Ling, T. C.; Arya, S. S.; Chang, J.-S., Food waste compost as an organic nutrient source for the cultivation of *Chlorella vulgaris*. *Bioresource Technology* **2018**, *267*, 356-362.
57. Cavelius, P.; Engelhart-Straub, S.; Mehlmer, N.; Lercher, J.; Awad, D.; Brück, T., The potential of biofuels from first to fourth generation. *PLOS Biology* **2023**, *21* (3), e3002063.
58. Alam, F.; Mobin, S.; Chowdhury, H., Third Generation Biofuel from Algae. *Procedia Engineering* **2015**, *105*, 763-768.
59. Chaudhary, N. S., Microalgae in Biofuel Production-Current Status and Future Prospects. In *Biofuels Production*, 2013; pp 167-209.
60. Wang, Y.; Ho, S.-H.; Cheng, C.-L.; Guo, W.-Q.; Nagarajan, D.; Ren, N.-Q.; Lee, D.-J.; Chang, J.-S., Perspectives on the feasibility of using microalgae for industrial wastewater treatment. *Bioresource Technology* **2016**, *222*, 485-497.
61. Moravvej, Z.; Makarem, M. A.; Rahimpour, M. R., Chapter 20 - The fourth generation of biofuel. In *Second and Third Generation of Feedstocks*, Basile, A.; Dalena, F., Eds. Elsevier: 2019; pp 557-597.
62. Shokravi, Z.; Shokravi, H.; Aziz, M.; Shokravi, H., The Fourth-Generation Biofuel: A Systematic Review on Nearly Two Decades of Research from 2008 to 2019. 2019; pp 213-251.
63. Gorla, K.; Kothari, R.; Singh, H. M.; Singh, A.; Tyagi, V. V., Chapter 20 - Biohydrogen: potential applications, approaches, and hurdles to overcome. In *Handbook of Biofuels*, Sahay, S., Ed. Academic Press: 2022; pp 399-418.
64. Kumar, R.; Dhurandhar, R.; Chakraborty, S.; Ghosh, A. K., Chapter 12 - Downstream process: toward cost/energy effectiveness. In *Handbook of Biofuels*, Sahay, S., Ed. Academic Press: 2022; pp 249-260.
65. Zhu, B.; Chen, G.; Cao, X.; Wei, D., Molecular characterization of CO₂ sequestration and assimilation in microalgae and its biotechnological applications. *Bioresource Technology* **2017**, *244*, 1207-1215.

66. Abdullah, B.; Syed Muhammad, S. A. F. a.; Shokravi, Z.; Ismail, S.; Kassim, K. A.; Mahmood, A. N.; Aziz, M. M. A., Fourth generation biofuel: A review on risks and mitigation strategies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, *107*, 37-50.
67. Silvestre, A. J.; Gandini, A., Terpenes: major sources, properties and applications. In *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, Elsevier: 2008; pp 17-38.
68. Cox-Georgian, D.; Ramadoss, N.; Dona, C.; Basu, C., Therapeutic and Medicinal Uses of Terpenes. In *Medicinal Plants: From Farm to Pharmacy*, Joshee, N.; Dhekney, S. A.; Parajuli, P., Eds. Springer International Publishing: Cham, 2019; pp 333-359.
69. Banthorpe, D. V.; Charlwood, B. V.; Francis, M. J. O., Biosynthesis of monoterpenes. *Chemical Reviews* **1972**, *72* (2), 115-155.
70. Peng, Y.; Mouat, A. P.; Hu, Y.; Li, M.; McDonald, B. C.; Kaiser, J., Source appointment of volatile organic compounds and evaluation of anthropogenic monoterpene emission estimates in Atlanta, Georgia. *Atmospheric Environment* **2022**, *288*, 119324.
71. Tripathi, N.; Sahu, L. K., Emissions and atmospheric concentrations of α -pinene at an urban site of India: Role of changes in meteorology. *Chemosphere* **2020**, *256*, 127071.
72. Hammes, J.; Lutz, A.; Mentel, T.; Faxon, C.; Hallquist, M., Carboxylic acids from limonene oxidation by ozone and hydroxyl radicals: insights into mechanisms derived using a FIGAERO-CIMS. *Atmos. Chem. Phys.* **2019**, *19* (20), 13037-13052.
73. Jokinen, T.; Berndt, T.; Makkonen, R.; Kerminen, V.-M.; Junninen, H.; Paasonen, P.; Stratmann, F.; Herrmann, H.; Guenther, A. B.; Worsnop, D. R.; Kulmala, M.; Ehn, M.; Sipilä, M., Production of extremely low volatile organic compounds from biogenic emissions: Measured yields and atmospheric implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2015**, *112* (23), 7123-7128.
74. Kanakidou, M.; Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N.; Barnes, I.; Dentener, F. J.; Facchini, M. C.; Van Dingenen, R.; Ervens, B.; Nenes, A.; Nielsen, C. J.; Swietlicki, E.; Putaud, J. P.; Balkanski, Y.; Fuzzi, S.; Horth, J.; Moortgat, G. K.; Winterhalter, R.; Myhre, C. E. L.; Tsigaridis, K.; Vignati, E.; Stephanou, E. G.; Wilson, J., Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 1053.
75. Products of the gas-phase reactions of O(3P) atoms and O₃ with α -pinene and 1,2-dimethyl-1-cyclohexene. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **1998**, *103* (D19), 25541-25551.
76. Novakov, T.; Penner, J. E., Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature* **1993**, *365* (6449), 823-826.
77. Farmer, D. K.; Cappa, C. D.; Kreidenweis, S. M., Atmospheric Processes and Their Controlling Influence on Cloud Condensation Nuclei Activity. *Chemical Reviews* **2015**, *115* (10), 4199-4217.
78. Del Prado-Audelo, M. L.; Cortés, H.; Caballero-Florán, I. H.; González-Torres, M.; Escutia-Guadarrama, L.; Bernal-Chávez, S. A.; Giraldo-Gomez, D. M.; Magaña, J. J.; Leyva-Gómez, G., Therapeutic Applications of Terpenes on Inflammatory Diseases. *Frontiers in Pharmacology* **2021**, *12*.
79. Fan, M.; Yuan, S.; Li, L.; Zheng, J.; Zhao, D.; Wang, C.; Wang, H.; Liu, X.; Liu, J., Application of Terpenoid Compounds in Food and Pharmaceutical Products. *Fermentation* **2023**, *9* (2), 119.
80. Volcho, K.; Anikeev, V., Chapter 3 - Environmentally Benign Transformations of Monoterpenes and Monoterpenoids in Supercritical Fluids. 2014; pp 69-87.
81. Ninkuu, V.; Zhang, L.; Yan, J.; Fu, Z.; Yang, T.; Zeng, H., Biochemistry of Terpenes and Recent Advances in Plant Protection. *International journal of molecular sciences* **2021**, *22* (11).
82. Paulino, B. N.; Silva, G. N. S.; Araújo, F. F.; Néri-Numa, I. A.; Pastore, G. M.; Bicas, J. L.; Molina, G., Beyond natural aromas: The bioactive and technological potential of monoterpenes. *Trends in Food Science & Technology* **2022**, *128*, 188-201.

83. Filley, J.; Miedaner, A.; Ibrahim, M.; Nimlos, M. R.; Blake, D. M., Energetics of the 2+2 cyclization of limonene. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2001**, 139 (1), 17-21.
84. Pahima, E.; Hoz, S.; Ben-Tzion, M.; Major, D. T., Computational design of biofuels from terpenes and terpenoids. *Sustainable Energy & Fuels* **2019**, 3 (2), 457-466.
85. Peralta-Yahya, P. P.; Ouellet, M.; Chan, R.; Mukhopadhyay, A.; Keasling, J. D.; Lee, T. S., Identification and microbial production of a terpene-based advanced biofuel. *Nature Communications* **2011**, 2 (1), 483.
86. Peralta-Yahya, P. P.; Zhang, F.; del Cardayre, S. B.; Keasling, J. D., Microbial engineering for the production of advanced biofuels. *Nature* **2012**, 488 (7411), 320-8.
87. Mewalal, R.; Rai, D. K.; Kainer, D.; Chen, F.; K  lheim, C.; Peter, G. F.; Tuskan, G. A., Plant-Derived Terpenes: A Feedstock for Specialty Biofuels. *Trends in biotechnology* **2017**, 35 (3), 227-240.
88. Harvey, B. G.; Wright, M. E.; Quintana, R. L., High-Density Renewable Fuels Based on the Selective Dimerization of Pinenes. *Energy & Fuels* **2010**, 24 (1), 267-273.
89. Meylemans, H. A.; Quintana, R. L.; Harvey, B. G., Efficient conversion of pure and mixed terpene feedstocks to high density fuels. *Fuel* **2012**, 97, 560-568.
90. Lapuerta, M.; Tob  o-P  rez, I.; Ortiz-Alvarez, M.; Donoso, D.; Canoira, L.; Piloto-Rodr  guez, R., Heterogeneous Catalytic Conversion of Terpenes into Biofuels: An Open Pathway to Sustainable Fuels. *Energies* **2023**, 16 (6), 2526.
91. Micheli, L.; M  dolo, D.; Pereira, L., EFFECTS OF THE USE OF D-LIMONENE AS AN ADDITIVE TO DIESEL-BIODIESEL BLENDS ON EXHAUST GASES COMPOSITION OF COMPRESSION IGNITION ENGINES. *Revista de Engenharia T  rmica* **2018**, 17, 33.
92. Hellier, P.; Al-Haj, L.; Talibi, M.; Purton, S.; Ladommatos, N., Combustion and emissions characterization of terpenes with a view to their biological production in cyanobacteria. *Fuel* **2013**, 111, 670-688.
93. Lee, S. K.; Chou, H.; Ham, T. S.; Lee, T. S.; Keasling, J. D., Metabolic engineering of microorganisms for biofuels production: from bugs to synthetic biology to fuels. *Current opinion in biotechnology* **2008**, 19 (6), 556-63.
94. Beller, H. R.; Lee, T. S.; Katz, L., Natural products as biofuels and bio-based chemicals: fatty acids and isoprenoids. *Natural Product Reports* **2015**, 32 (10), 1508-1526.
95. Bergman, A.; Siewers, V., Chapter 7 - Metabolic Engineering Strategies to Convert Carbohydrates to Aviation Range Hydrocarbons. In *Biofuels for Aviation*, Chuck, C. J., Ed. Academic Press: 2016; pp 151-190.
96. Meylemans, H. A.; Baldwin, L. C.; Harvey, B. G., Low-Temperature Properties of Renewable High-Density Fuel Blends. *Energy & Fuels* **2013**, 27 (2), 883-888.
97. Woodroffe, J.-D.; Harvey, B. G., High-Performance, Biobased, Jet Fuel Blends Containing Hydrogenated Monoterpenes and Synthetic Paraffinic Kerosenes. *Energy & Fuels* **2020**, 34 (5), 5929-5937.
98. Yuan, C.; Ma, Y.; Diao, Y.; Yao, L.; Zhou, Y.; Wang, X.; Zheng, J., CCN activity of secondary aerosols from terpene ozonolysis under atmospheric relevant conditions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **2017**, 122 (8), 4654-4669.
99. Thomsen, D.; Thomsen, L. D.; Iversen, E. M.; Bj  rgvinsd  ttir, T. N.; Vinther, S. F.; Sk  nager, J. T.; Hoffmann, T.; Elm, J.; Bilde, M.; Glasius, M., Ozonolysis of α -Pinene and Δ^3 -Carene Mixtures: Formation of Dimers with Two Precursors. *Environmental Science & Technology* **2022**, 56 (23), 16643-16651.
100. Gong, Y.; Saathoff, H.; Jiang, F.; Li, Y.; Leisner, T. *Roles of peroxy radicals and Criegee intermediates in β -pinene ozonolysis at different temperatures*; Copernicus Meetings: 2023.

101. Iyer, S.; Rissanen, M. P.; Valiev, R.; Barua, S.; Krechmer, J. E.; Thornton, J.; Ehn, M.; Kurtén, T., Molecular mechanism for rapid autoxidation in α -pinene ozonolysis. *Nature communications* **2021**, 12 (1), 878.
102. Piletic, I. R.; Kleindienst, T. E., Rates and Yields of Unimolecular Reactions Producing Highly Oxidized Peroxy Radicals in the OH-Induced Autoxidation of α -Pinene, β -Pinene, and Limonene. *The Journal of Physical Chemistry A* **2022**, 126 (1), 88-100.
103. Berndt, T.; Richters, S.; Kaethner, R.; Voigtländer, J.; Stratmann, F.; Sipilä, M.; Kulmala, M.; Herrmann, H., Gas-Phase Ozonolysis of Cycloalkenes: Formation of Highly Oxidized RO₂ Radicals and Their Reactions with NO, NO₂, SO₂, and Other RO₂ Radicals. *The Journal of Physical Chemistry A* **2015**, 119 (41), 10336-10348.
104. Chetehouna, K.; Courty, L.; Mounaïm-Rousselle, C.; Halter, F.; Garo, J.-P., Combustion Characteristics of p-Cymene Possibly Involved in Accelerating Forest Fires. *Combustion Science and Technology* **2013**, 185 (9), 1295-1305.
105. Courty, L.; Chetehouna, K.; Chen, Z.; Halter, F.; Mounaïm-Rousselle, C.; Garo, J.-P., Determination of Laminar Burning Speeds and Markstein Lengths of p-Cymene/Air Mixtures Using Three Models. *Combustion Science and Technology* **2014**, 186 (4-5), 490-503.
106. Rudz, S.; Chetehouna, K.; Strozzi, C.; Gillard, P., Minimum Ignition Energy Measurements for α -Pinene/Air Mixtures. *Combustion Science and Technology* **2014**, 186 (10-11), 1597-1605.
107. Courty, L.; Chetehouna, K.; Halter, F.; Bertin, V.; Mounaïm, C. In *ON THE EMISSION AND COMBUSTION CHARACTERISTICS OF LIMONENE INVOLVED IN ACCELERATING FOREST FIRES*, 2011.
108. Courty, L.; Chetehouna, K.; Halter, F.; Foucher, F.; Garo, J.-P.; Mounaïm-Rousselle, C., Flame Speeds of α -Pinene/Air and Limonene/Air Mixtures Involved in Accelerating Forest Fires. *Combustion Science and Technology* **2012**, 184 (10-11), 1397-1411.
109. Bierkandt, T.; Hoener, M.; Gaiser, N.; Hansen, N.; Köhler, M.; Kasper, T., Experimental flat flame study of monoterpenes: Insights into the combustion kinetics of α -pinene, β -pinene, and myrcene. *Proceedings of the Combustion Institute* **2020**, 38.
110. Chafer, A.; Muñoz, R.; Burguet, M.; Berna, A., The influence of the temperature on the liquid-liquid equilibria of the mixture limonene + ethanol + H₂O. *Fluid Phase Equilibria* **2004**, 224, 251-256.
111. Nikfar, S.; Behboudi, A. F., Limonene. In *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, Wexler, P., Ed. Academic Press: Oxford, 2014; pp 78-82.
112. Noma, Y.; Asakawa, Y., 3.19 - Biotransformation of Monoterpenoids. In *Comprehensive Natural Products II*, Liu, H.-W.; Mander, L., Eds. Elsevier: Oxford, 2010; pp 669-801.
113. Pathak, R. K.; Salo, K.; Emanuelsson, E. U.; Cai, C.; Lutz, A.; Hallquist, Å. M.; Hallquist, M., Influence of Ozone and Radical Chemistry on Limonene Organic Aerosol Production and Thermal Characteristics. *Environmental Science & Technology* **2012**, 46 (21), 11660-11669.
114. Rissanen, M. P.; Kurten, T.; Sipilä, M.; Thornton, J. A.; Kausiala, O.; Garmash, O.; Kjaergaard, H. G.; Petaja, T.; Worsnop, D. R.; Ehn, M., Effects of chemical complexity on the autoxidation mechanisms of endocyclic alkene ozonolysis products: From methylcyclohexenes toward understanding α -pinene. *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119, 4633.
115. Hatakeyama, S.; Akimoto, H., Reactions of Ozone with 1-Methylcyclohexene and Methylene-cyclohexane in Air. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2006**, 63 (9), 2701-2703.
116. Keywood, M. D.; Varutbangkul, V.; Bahreini, R.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H., Secondary organic aerosol formation from the ozonolysis of cycloalkenes and related compounds. *Environ Sci Technol* **2004**, 38 (15), 4157-64.
117. Gao, S.; Keywood, M.; Ng, N. L.; Surratt, J.; Varutbangkul, V.; Bahreini, R.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H., Low-Molecular-Weight and Oligomeric Components in Secondary Organic Aerosol

from the Ozonolysis of Cycloalkenes and α -Pinene. *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, 108 (46), 10147-10164.

118. Kim, S.; Fioroni, G. M.; Park, J.-W.; Robichaud, D. J.; Das, D. D.; John, P. C. S.; Lu, T.; McEnally, C. S.; Pfefferle, L. D.; Paton, R. S.; Foust, T. D.; McCormick, R. L., Experimental and theoretical insight into the soot tendencies of the methylcyclohexene isomers. *Proceedings of the Combustion Institute* **2019**, 37 (1), 1083-1090.

119. Naidja, A.; Krishna, C. R.; Butcher, T.; Mahajan, D., Cool flame partial oxidation and its role in combustion and reforming of fuels for fuel cell systems. *Progress in Energy and Combustion Science* **2003**, 29 (2), 155-191.

120. Benson, S. W., The kinetics and thermochemistry of chemical oxidation with application to combustion and flames. *Progress in Energy and Combustion Science* **1981**, 7 (2), 125-134.

121. Villano, S. M.; Huynh, L. K.; Carstensen, H.-H.; Dean, A. M., High-Pressure Rate Rules for Alkyl + O₂ Reactions. 2. The Isomerization, Cyclic Ether Formation, and β -Scission Reactions of Hydroperoxy Alkyl Radicals. *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, 116 (21), 5068-5089.

122. Wang, Z.; Herbinet, O.; Hansen, N.; Battin-Leclerc, F., Exploring hydroperoxides in combustion: History, recent advances and perspectives. *Progress in Energy and Combustion Science* **2019**, 73, 132-181.

123. Yuan, W.; Li, Y.; Qi, F., Challenges and perspectives of combustion chemistry research. *Science China Chemistry* **2017**, 60 (11), 1391-1401.

124. Wang, Z.; Sarathy, M., Third O₂ addition reactions promote the low-temperature auto-ignition of n-alkanes. *Combustion and Flame* **2016**, 165.

125. Wang, Z.; Popolan-Vaida, D. M.; Chen, B.; Moshhammer, K.; Mohamed, S. Y.; Wang, H.; Sioud, S.; Raji, M. A.; Kohse-Höinghaus, K.; Hansen, N.; Dagaut, P.; Leone, S. R.; Sarathy, S. M., Unraveling the structure and chemical mechanisms of highly oxygenated intermediates in oxidation of organic compounds. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2017**, 114 (50), 13102-13107.

126. Belhadj, N.; Benoit, R.; Dagaut, P.; Lailliau, M., Experimental characterization of n-heptane low-temperature oxidation products including keto-hydroperoxides and highly oxygenated organic molecules (HOMs). *Combustion and Flame* **2021**, 224, 83-93.

127. Belhadj, N.; Benoit, R.; Dagaut, P.; Lailliau, M., Experimental Characterization of Tetrahydrofuran Low-Temperature Oxidation Products Including Ketohydroperoxides and Highly Oxygenated Molecules. *Energy & Fuels* **2021**, 35 (9), 7242-7252.

128. Wang, Z.; Chen, B.; Moshhammer, K.; Popolan-Vaida, D. M.; Sioud, S.; Shankar, V. S. B.; Vuilleumier, D.; Tao, T.; Ruwe, L.; Bräuer, E.; Hansen, N.; Dagaut, P.; Kohse-Höinghaus, K.; Raji, M. A.; Sarathy, S. M., n-Heptane cool flame chemistry: Unraveling intermediate species measured in a stirred reactor and motored engine. *Combustion and Flame* **2018**, 187, 199-216.

129. Benoit, R.; Belhadj, N.; Lailliau, M.; Dagaut, P., On the similarities and differences between the products of oxidation of hydrocarbons under simulated atmospheric conditions and cool flames. *Atmos. Chem. Phys.* **2021**, 21 (10), 7845-7862.

130. Belhadj, N.; Lailliau, M.; Benoit, R.; Dagaut, P., Experimental and kinetic modeling study of n-hexane oxidation. Detection of complex low-temperature products using high-resolution mass spectrometry. *Combustion and Flame* **2021**, 233, 111581.

131. Belhadj, N., Caractérisation d'intermédiaires de combustion, de polluants et de produits hautement oxygénés par chromatographie liquide et spectrométrie de masse Orbitrap pour la compréhension des mécanismes réactionnels d'oxydation de biocarburants. **2022**.

132. Blin-Simian, N.; Rigny, R.; Viossat, V.; Circan, S.; Sahetchian, K., Autoignition of Hydrocarbon/Air Mixtures in a CFR Engine: Experimental and Modeling Study. *Combustion Science and Technology* **1993**, 88 (5-6), 329-348.

133. Blin-Simiand, N.; Jorand, F.; Keller, K.; Fiderer, M.; Sahetchian, K., Ketohydroperoxides and ignition delay in internal combustion engines. *Combustion and Flame* **1998**, *112* (1), 278-282.
134. Goldsmith, C. F.; Green, W. H.; Klippenstein, S. J., Role of O₂ + QOOH in Low-Temperature Ignition of Propane. 1. Temperature and Pressure Dependent Rate Coefficients. *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116* (13), 3325-3346.
135. Jensen, R. K.; Korcek, S.; Mahoney, L. R.; Zinbo, M., Liquid-phase autoxidation of organic compounds at elevated temperatures. 2. Kinetics and mechanisms of the formation of cleavage products in n-hexadecane autoxidation. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103* (7), 1742-1749.
136. Jalan, A.; Alecu, I. M.; Meana-Pañeda, R.; Aguilera-Iparraguirre, J.; Yang, K. R.; Merchant, S. S.; Truhlar, D. G.; Green, W. H., New Pathways for Formation of Acids and Carbonyl Products in Low-Temperature Oxidation: The Korcek Decomposition of γ -Ketohydroperoxides. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (30), 11100-11114.
137. Wang, Z.; Hansen, N.; Jasper, A. W.; Chen, B.; Popolan-Vaida, D. M.; Yalamanchi, K. K.; Najjar, A.; Dagaut, P.; Sarathy, S. M., Cool flame chemistry of diesel surrogate compounds: n-Decane, 2-methylnonane, 2,7-dimethyloctane, and n-butylcyclohexane. *Combustion and Flame* **2020**, *219*, 384-392.
138. Dagaut, P.; Belhadj, N.; Benoit, R.; Dayma, G.; Lailliau, M.; Serinyel, Z., *Ketohydroperoxides and Korcek mechanism identified during the oxidation of dipropyl ether in a JSR by high-resolution mass spectrometry*. 2019.
139. Ranzi, E.; Cavallotti, C.; Cuoci, A.; Frassoldati, A.; Pelucchi, M.; Faravelli, T., New reaction classes in the kinetic modeling of low temperature oxidation of n-alkanes. *Combustion and Flame* **2015**, *162* (5), 1679-1691.
140. Popolan-Vaida, D. M.; Eskola, A. J.; Rotavera, B.; Lockyear, J. F.; Wang, Z.; Sarathy, S. M.; Caravan, R. L.; Zádor, J.; Sheps, L.; Lucassen, A.; Moshhammer, K.; Dagaut, P.; Osborn, D. L.; Hansen, N.; Leone, S. R.; Taatjes, C. A., Formation of Organic Acids and Carbonyl Compounds in n-Butane Oxidation via γ -Ketohydroperoxide Decomposition. *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, *61* (42), e202209168.
141. Xie, C.; Lailliau, M.; Issayev, G.; Xu, Q.; Chen, W.; Dagaut, P.; Farooq, A.; Sarathy, S. M.; Wei, L.; Wang, Z., Revisiting low temperature oxidation chemistry of n-heptane. *Combustion and Flame* **2022**, *242*, 112177.
142. Ray, D. J. M.; Redfearn, A.; Waddington, D. J., Gas-phase oxidation of alkenes: decomposition of hydroxy-substituted peroxy radicals. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1973**, (5), 540-543.
143. Li, Y.; Zhao, Q.; Zhang, Y.; Huang, Z.; Sarathy, S. M., A Systematic Theoretical Kinetics Analysis for the Waddington Mechanism in the Low-Temperature Oxidation of Butene and Butanol Isomers. *The Journal of Physical Chemistry A* **2020**, *124* (27), 5646-5656.
144. Ray, D. J. M.; Waddington, D. J., Co-oxidation of acetaldehyde and alkenes in the gas phase. *Symposium (International) on Combustion* **1971**, *13* (1), 261-270.
145. Ray, D. J. M.; Waddington, D. J., Gas phase oxidation of alkenes—Part II. The oxidation of 2-methylbutene-2 and 2,3-dimethylbutene-2. *Combustion and Flame* **1973**, *20* (3), 327-334.
146. Bonn, B.; von Kuhlmann, R.; Lawrence, M. G., High contribution of biogenic hydroperoxides to secondary organic aerosol formation. *Geophysical Research Letters* **2004**, *31* (10).
147. Lim, Y. B.; Ziemann, P. J., Products and mechanism of secondary organic aerosol formation from reactions of n-alkanes with OH radicals in the presence of NO_x. *Environ Sci Technol* **2005**, *39* (23), 9229-36.

148. Lim, Y. B.; Ziemann, P. J., Chemistry of Secondary Organic Aerosol Formation from OH Radical-Initiated Reactions of Linear, Branched, and Cyclic Alkanes in the Presence of NO_x. *Aerosol Science and Technology* **2009**, *43* (6), 604-619.
149. Kroll, J.; Seinfeld, J., Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment* **2008**, *42*, 3593-3624.

Chapitre II

Instrumentation et dispositifs expérimentaux

1. Le réacteur auto-agité (JSR)

L'oxydation des carburants pendant cette thèse a été menée dans un réacteur auto-agité par jets gazeux sur une large gamme de températures.

1.1. Principe et description

Le réacteur auto-agité joue un rôle important dans l'étude de la cinétique chimique de combustion des carburants en phase gazeuse. Il s'agit d'un réacteur fonctionnant en régime stationnaire, caractérisé par un milieu homogène en température et en concentration. Dans le cadre de cette thèse, le JSR utilisé a été mis en place par Dagaut et al. en 1986 ¹. Il est constitué d'une sphère en silice fondue d'environ 42 cm³ dans laquelle se situent quatre injecteurs opposés deux à deux et disposés de façon pyramidale. Cette disposition fournit une agitation uniforme du milieu réactionnel. La température lors des expériences est imposée grâce à deux systèmes de chauffage disposés autour du réacteur. La température dans le réacteur est mesurée à l'aide d'un thermocouple (Pt/Pt-Rh 10 %) inséré dans la sphère en silice fondue. La température maximale pouvant être atteinte est d'environ 1300 K. Un isolant constitué de laine de céramique est utilisé afin de limiter les pertes thermiques. Tous ces éléments sont placés dans une enceinte en acier qui permet la pressurisation du réacteur jusqu'à 10 bar. La *Figure II. 1* est une représentation du dispositif expérimental utilisé.

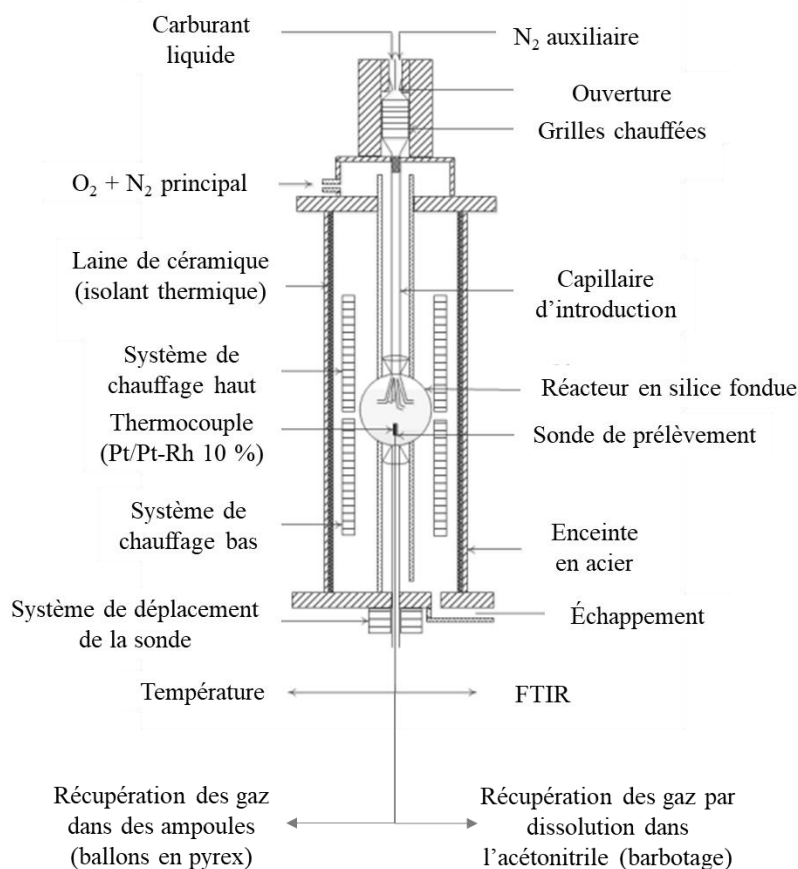


Figure II. 1. Dispositif expérimental utilisé au cours de cette thèse.

1.2. Dispositif expérimental utilisé au cours de cette thèse

Les carburants sont oxydés dans le réacteur par un mélange oxydant formé de dioxygène (O_2) et de diazote (N_2 principal). Afin d'éviter toute oxydation prématurée, les réactifs sont introduits séparément dans la chambre d'oxydation. Pour ce faire, le carburant liquide à étudier est envoyé en tête d'un vaporisateur à l'aide d'une pompe HPLC (LC10 AD VP Shimadzu®). Le carburant est ensuite poussé par l'azote auxiliaire vers une chambre de vaporisation où il est pulvérisé et vaporisé à l'aide d'un cône métallique équipé d'un orifice annulaire et de grilles chauffés, assurant une température supérieure à celle de la température d'ébullition du carburant. Ce dernier, désormais en phase gazeuse, passe par un capillaire d'introduction afin d'atteindre la zone de mélange en amont du réacteur. Là, le mélange carburant-azote rencontre le flux oxygène-azote ; l'ensemble pénètre dans le réacteur et réagit (cf. Figure II. 1).

1.3. Prélèvement des produits d'oxydation

Les produits d'oxydation peuvent être récupérés à l'état gazeux ou liquide, selon la méthode d'analyse utilisée. Les gaz formés passent par une sonde sonique à basse pression directement insérée dans le réacteur. Elle peut être déplacée le long de l'axe vertical du réacteur. Généralement, le point de prélèvement se situe 1 cm au-dessus de la sortie du réacteur. La basse pression contribue à bloquer les réactions chimiques et à éviter l'évolution du mélange pendant le passage du réacteur vers les dispositifs analytiques. Pour les analyses des échantillons à l'état gazeux, les gaz sortant de la sonde sont acheminés à l'aide d'une ligne de transfert chauffée à environ 170 °C afin d'éviter toute condensation. Les produits sont ensuite analysés en ligne par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et stockés dans des ballons en Pyrex pour une analyse ultérieure par chromatographie en phase gazeuse.

Pour les analyses d'échantillons à l'état liquide faites par la chromatographie en phase liquide, les échantillons sont récupérés par barbotage des gaz sortant de la sonde dans un solvant organique maintenu à 0 °C pour limiter la transformation des produits captés et pour favoriser la dissolution de certains gaz dans le solvant². Le barbotage, pendant 60 min, est effectué en utilisant un tube en PTFE relié à un fritté en verre plongeant dans 15-20 ml d'acétonitrile (flacon laveur). Le temps de barbotage a été choisi après la réalisation de plusieurs tests de variation de la durée de barbotage. Les résultats ont montré qu'afin d'obtenir une concentration suffisante des produits d'oxydation, la durée doit être supérieure à environ 30 minutes³. Les échantillons liquides sont alors stockés à -15 °C dans des flacons en verre ambré jusqu'à ce qu'ils soient analysés.

a. Choix du solvant de prélèvement

Pendant l'échantillonnage, le choix du solvant de récupération est une étape incontournable qui détermine la concentration des produits d'oxydation dans l'échantillon. Plusieurs solvants peuvent être utilisés pour la dissolution des produits d'oxydation comme l'isopropanol⁴ et le méthanol^{5,6,7,8}. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi d'utiliser l'acétonitrile comme solvant pour l'échantillonnage d'intermédiaires d'oxydation pour plusieurs raisons :

- 1- L'acétonitrile est un solvant efficace, couramment utilisé pour dissoudre nombreuses molécules hydrophiles et hydrophobes⁹. On peut citer des molécules oxygénées similaires à nos composés d'intérêt, comme les hydroperoxydes et les espèces carbonylées formées lors de l'oxydation d'hydrocarbures¹⁰, des composés organiques secondaires résultant de la réaction du limonène avec l'ozone étudiés par Bateman et al.¹¹, Kundu et al.¹² et Walser et al.¹³

- 2- Pendant le barbotage, une évaporation partielle du solvant utilisé aura lieu. Il est donc nécessaire de choisir un solvant à volatilité acceptable. L'acétonitrile est moins volatil que certains autres solvants tels que l'acétone ou le méthanol, ce qui entraîne moins de pertes lors du barbotage.
- 3- Pour analyser les espèces par spectrométrie de masse, on recourt à des sources d'ionisation à pression atmosphérique. Les solvants employés doivent être en adéquation avec ces sources.
- 4- Des méthodes physico-chimiques ont été employées pour aider à l'identification et à la caractérisation des fonctions chimiques des produits d'oxydation formés, tels que l'échange hydrogène/deutérium à l'aide de l'eau lourde (D_2O) et la réaction des espèces possédant des fonctions carbonylées avec la 2,4-dinitrophenylhydrazine (cf. présentation détaillée dans le chapitre suivant). Afin de réduire les interférences, l'utilisation des solvants protiques ayant un hydrogène labile comme le méthanol et l'isopropanol, et les solvants ayant une fonction $C=O$, comme l'acétone, sont à proscrire ici.

b. Avantages et inconvénients de la méthode de barbotage des gaz

La méthode de prélèvement des produits d'oxydation par barbotage dans l'acétonitrile froid présente plusieurs avantages mais en même temps des inconvénients.

Les avantages :

- Contrairement aux produits d'oxydation gazeux stockés dans des ballons en Pyrex qui ne peuvent pas être conservés longtemps, le barbotage dans l'acétonitrile nous fournit un échantillon liquide d'environ 15 ml qui permet d'effectuer plusieurs analyses et de conserver les échantillons pour une durée plus longue. Cela nous a donné le temps pour développer et optimiser les méthodes d'analyse en chromatographie en phase liquide.
- Le barbotage des produits d'oxydation dans l'acétonitrile pendant 1 heure entraîne la concentration de l'échantillon et contribue alors à avoir un signal plus intense en spectrométrie de masse et détecter des produits minoritaires.

Les inconvénients :

- L'acétonitrile est un solvant efficace, mais il est possible que des espèces ne soient pas suffisamment solubles dans celui-ci. Cela peut engendrer la perte de produits formés, comme les molécules fortement hydrophobes.
- Comme mentionné précédemment, pendant le barbotage une évaporation partielle de l'acétonitrile aura lieu, en même temps les espèces formées de haute volatilité peuvent également être perdues.

Toutefois, on notera qu'une très bonne concordance entre les profils de concentration obtenus en ligne et les profils qualitatifs obtenus dans nos conditions de prélèvement par barbotage a été observée ¹⁴.

2. Analyse des échantillons d'oxydation

L'identification et la quantification des espèces produites lors de l'oxydation des hydrocarbures étudiés sont nécessaires afin de comprendre les différents mécanismes cinétiques impliqués. En revanche, elles nécessitent une séquence complexe d'analyses physico-chimiques. Pour ce faire, plusieurs dispositifs d'analyse ont été couplés et utilisés.

2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

a. Principe

La spectroscopie infrarouge IR est une méthode d'analyse rapide et non destructive, elle permet d'identifier ainsi que de quantifier les espèces chimiques liquides, gazeuses ou solides en mesurant les interactions des rayons infrarouge avec la matière. Cette technique permet de détecter la présence de certaines liaisons et de déduire les groupes caractéristiques au sein de la molécule¹⁵.

Lorsque la fréquence de l'IR est la même que la fréquence vibrationnelle d'une liaison ou d'un ensemble de liaisons, l'absorption a lieu. La mesure de la lumière émise met en évidence la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde. Chaque molécule absorbe des fréquences caractéristiques de sa structure et présente donc une signature infrarouge spécifique. En outre, pour qu'une molécule soit active en IR, son mode de vibration doit être associé à des changements du moment dipolaire. Ainsi, les molécules diatomiques telles que O₂ et H₂ sont transparentes en infrarouge.

Pour que la quantification soit possible, il est essentiel de calibrer chaque composé d'intérêt. De nombreux spectres d'absorption sont acquis à différentes concentrations et on obtient ensuite une courbe d'étalonnage reliant la concentration à l'absorption lumineuse qui sont proportionnelles les unes aux autres selon la loi de Beer-Lambert.

$$A = \varepsilon \times l \times C$$

- A : absorbance (sans unité)
- ε : le coefficient d'absorption molaire en L.mol⁻¹.cm⁻¹
- l : la longueur du trajet optique dans l'échantillon en cm
- C : la concentration de l'espèce absorbant le rayonnement en mol. L⁻¹

Durant ces travaux, on a utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Thermo Scientific Nexus 470. Le trajet optique à l'intérieur de la cellule de mesure est de 10 mètres, et 32 scans sont effectués par mesure avec une résolution de 0,5 –1 cm⁻¹. Le spectre obtenu à la fin de la mesure représente une moyenne de ces acquisitions. La quantification du méthanol, de l'acide formique, du formaldéhyde, et des produits de fin de combustion (CO, CO₂ et H₂O) et des hydrocarbures non oxygénés allant jusqu'au C₃ a ainsi pu être effectuée.

b. Etablissement de la méthode d'analyse

La méthode d'analyse des intermédiaires d'oxydation en FTIR s'opère en plusieurs étapes :

- 1- Acquisition d'un spectre de référence spécifique à chaque espèce fourni à partir d'un standard
- 2- Détermination des bandes d'absorption propre à chaque composé
- 3- Définition d'une courbe d'étalonnage à la pression d'échantillonnage pour chaque composé à analyser
- 4- Signalisation des régions d'interférences entre les divers composés c'est-à-dire les zones d'absorption communes entre deux ou plusieurs espèces. Le *Tableau II. 1* présente les zones d'analyse (S) et celle d'interférences (I) des espèces mesurées.

Afin d'établir une méthode où on minimise les erreurs de quantification, il est nécessaire de sélectionner une région de travail où la signature spectrale de la molécule cible est nette et non perturbée.

Tableau II. 1. Les zones d'analyse (S) et celle d'interférences (I) des espèces mesurées

	H	C	C	C	C	C	C	C
	2	O	O	H	H	2	2	3
	O	2		2	4	H	H	H
				O		2	6	6
λ (cm ⁻¹)								
910.0 – 914.0	-	-	-	-	-	-	-	S
940.0 - 960.0	-	-	-	-	-	-	-	I
1100.0 - 1110.0	-	-	-	-	-	-	-	-
1741.0 - 1747.0	I	-	-	S	-	-	-	-
1747.0 - 1750.0	I	-	-	I	-	-	-	-
1750.0 - 1770.0	I	-	-	I	-	-	-	-
1785.0 - 1800.0	I	-	-	I	-	-	-	-
2000.0 - 2022.0	-	-	-	-	-	-	-	-
2040.0 - 2140.0	-	-	S	-	-	-	-	-
2260.0 - 2305.0	-	-	-	-	-	-	-	-
2350.0 - 2390.0	-	S	-	-	-	-	-	-
2810.0 - 2990.0	-	-	-	I	I	-	I	I
2992.0 - 3001.0	-	-	-	I	I	-	S	I
3002.0 - 3019.0	-	-	-	I	S	-	I	I
3210.0 - 3400.0	-	-	-	-	I	S	-	-
3800.0 - 3875.0	S	-	-	-	-	-	-	-

2.2. Chromatographie

La chromatographie est une technique d'analyse quantitative, qualitative, et séparative basée sur l'interaction de l'analyte avec une phase stationnaire et une phase mobile gazeuse ou liquide. Les échantillons obtenus à partir de l'oxydation des carburants dans le réacteur sont complexes. C'est pourquoi, pour analyser et identifier les divers intermédiaires d'oxydation formés, il est nécessaire de les séparer. Dans le cadre de ces travaux, deux types de chromatographie ont été utilisées : la chromatographie en phase gazeuse (GC) ainsi que la chromatographie en phase liquide en mode inverse et à ultra haute performance RP-UHPLC. De plus, différents détecteurs ont été couplés avec ces techniques (détecteurs à basse et à très haute résolution).

a. Chromatographie en phase gazeuse GC

La GC est une technique analytique quantitative et qualitative utilisée pour séparer les molécules d'un mélange gazeux, thermostables et volatiles.

Un chromatographe en phase gazeuse est composé d'un système d'injection dans lequel l'échantillon est introduit (vanne Valco 6 voies avec boucle d'injection), d'une colonne localisée dans une enceinte chauffée (four) où la séparation a lieu et d'un système de détection. Une partie des gaz collectés dans des ballons en Pyrex est injectée dans le système après avoir été comprimée à l'aide d'un piston à une pression d'environ 750 Torr, afin d'améliorer la détection. Ensuite, ces gaz sont transportés par la phase mobile (gaz vecteur) à travers la colonne où les produits d'oxydation sont séparés en fonction de leurs affinités avec la phase stationnaire et leurs volatilités. Plus l'espèce a une forte affinité avec la phase stationnaire et une température d'ébullition élevée, plus elle met longtemps pour quitter la colonne. Une fois l'espèce sortie de la colonne, elle génère un signal au niveau du détecteur et un chromatogramme est obtenu.

La surface du pic d'un analyte est proportionnelle à sa concentration. Pour quantifier une espèce, on compare généralement la surface du pic chromatographique avec celle d'un standard de concentration connue. En l'absence de standard, l'analyte peut être quantifié en utilisant la règle du carbone effectif (Effective Carbon Number, ECN)¹⁶. Pour identifier l'analyte, nous pouvons comparer son temps de rétention à celui de son standard ou utiliser une méthode analytique telle que la spectrométrie de masse.

Pendant cette thèse 3 types de détecteurs ont été couplés avec la chromatographie en phase gazeuse : un TCD (thermal conductivity detector), un FID (flame ionization detector), et un spectromètre de masse quadripolaire.

- TCD : il s'agit d'un détecteur universel, non destructif et sensible à la concentration d'analyte¹⁷. Il est basé sur la différence de la conductivité thermique du gaz vecteur et de l'analyte. Il est généralement utilisé pour les gaz permanents, les hydrocarbures légers et les composés qui ne répondent pas suffisamment en FID¹⁸. Le TCD est un détecteur robuste, mais n'est pas très sélectif par rapport aux autres détecteurs. Au cours de cette thèse, ce détecteur a été utilisé uniquement pour la détection et la quantification d'O₂ et de H₂.
- FID : Contrairement au détecteur TCD, le FID est un détecteur destructif. La détection est basée sur l'augmentation de la conductivité électrique, provoquée par la génération d'ions lorsque l'analyte passe à travers une flamme d'hydrogène/air¹⁹. C'est un détecteur très sensible, mais de sélectivité moyenne. Toutefois, il est sensible à la nature et à la concentration des analytes et il permet la détection d'une grande variété de composés chimiques.
- Le spectromètre de masse quadripolaire : il est équipé d'une source d'ionisation par impact électronique (70 eV) permettant l'ionisation et la fragmentation des composés et un analyseur de type quadripôle ayant comme rôle de séparer les espèces en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Il comprend également un détecteur (multiplicateur d'électron de type Channeltron) où les ions produisent une avalanche d'électrons (amplification de l'ordre de 10⁵). Cette technique permet l'identification des espèces et la caractérisation de leurs structures chimiques.

Comme mentionné précédemment, la qualité de la séparation et la détection des espèces dépend de plusieurs paramètres comme la colonne chromatographique utilisée ainsi que le détecteur. C'est pourquoi 3 détecteurs différents ont été utilisés. Les conditions analytiques utilisées pour les analyses en chromatographie en phase gazeuse sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II. 2. Conditions analytiques utilisées pour les analyses en chromatographie en phase gazeuse pendant cette thèse.

Appareil	Colonne	Gaz vecteur	Détecteur	Espèces mesurées
Varian 3300	CP-Carboplot P7 L = 25 m D _{int} = 0,53 mm D _f = 50 µm	N ₂ 15 ml/min	TCD	H ₂ , O ₂
Shimadzu QP-2010	CP-Al ₂ O ₃ /KCl L = 50 m D _{int} = 0,32 mm D _f = 5 µm	He 1,5 ml/min	FID/MS	Hydrocarbures non oxygénés
Shimadzu QP-2010	CP-SIL 5CB L= 25 m D _{int} = 0,32 mm D _f = 1,2 µm Couplée avec DB1 L = 30 m D _{int} = 0,53 mm D _f = 3 µm	He 0,7 ml/min	FID/MS	Hydrocarbures et espèces oxygénés

b. La chromatographie en phase liquide LC, en phase inverse et à ultra haute performance RP-UHPLC

Comme en chromatographie en phase gazeuse, la chromatographie en phase liquide sépare les différents produits d'oxydation en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. Elle permet la séparation des composés thermosensibles et non volatiles qui ne peuvent pas être analysés par chromatographie en phase gazeuse, à condition qu'ils soient solubles dans la phase mobile ²⁰.

La chromatographie en phase gazeuse est la plus couramment employée pour l'analyse des intermédiaires d'oxydation. Toutefois, la chromatographie liquide a été utilisée dans quelques études, mais en mode isocratique uniquement, en utilisant un mélange H₂O/ACN ou H₂O/MeOH comme phase mobile et en la couplant dans la plupart des cas à un détecteur ultraviolet UV ^{21, 22, 23, 24, 25}. L'analyse des produits de combustion formés dans un réacteur JSR à l'aide de la chromatographie liquide à haute pression en appliquant un gradient à la phase mobile a été réalisée pour la première fois au sein de notre équipe par Belhadj et al. ^{26, 27, 28, 29, 30, 31, 32}.

En LC, la phase mobile est constituée d'un mélange de solvants miscibles entre eux (ex : H₂O/ACN), alors que la phase stationnaire est formée de particules de gel de silice sur laquelle des fonctions chimiques peuvent être greffés. Cependant, il existe plusieurs types de LC en fonction de la nature de la phase stationnaire. On trouve parmi elles, la LC en phase normale NP-LC où la phase stationnaire est polaire et la LC en phase inverse RP-LC où la phase stationnaire est apolaire. Néanmoins, le choix du système chromatographique utilisé dépend de la nature des espèces à séparer.

En LC, l'efficacité de la séparation dépend premièrement des caractéristiques de la colonne telles que sa longueur, son diamètre intérieur et la taille des particules de sa phase stationnaire. Elle dépend aussi de la viscosité de la phase mobile et de la température de la colonne³³. L'utilisation de colonnes de très faible diamètre intérieur ($D.I \sim 2$ mm) en LC à ultra haute performance (UHPLC) permet d'améliorer la sensibilité, la résolution et l'efficacité de la séparation³⁴ en fonctionnant à des pressions élevées allant jusqu'à environ 1000 bar.³⁵

Au cours des travaux présentés dans ce manuscrit, une RP-UHPLC (ThermoFisher®) a été utilisée pour séparer les produits d'oxydation des différents carburants en fonction de leurs hydrophobicités en diminuant progressivement la polarité de la phase mobile. Vu que le choix de la colonne dépend des propriétés physico-chimiques des produits à séparer, une colonne C18 ayant une phase stationnaire apolaire constituée de gel de silice greffé par une chaîne carbonée de 18 atomes de carbone a été utilisée pour l'analyse des intermédiaires d'oxydation. Les petites tailles de particules de cette colonne assurent une résolution élevée et permettent un fonctionnement à haute pression. En outre, pour assurer une bonne interaction entre les analytes et la surface des particules non polaires et hydrophobes, un mélange d'eau et d'un solvant organique est utilisé. Les solvants utilisés comme phase mobile doivent avoir les caractéristiques suivantes :

- Miscibles entre eux, aussi bien que capables de dissoudre la substance à analyser
- Avoir une toxicité faible ou négligeable
- Avoir une faible viscosité dans le but d'avoir une force d'élution importante
- Avoir une volatilité compatible avec les sources d'ionisation à pression atmosphérique utilisées et afin d'avoir une bonne qualité d'ionisation.

Plusieurs solvants répondent à ces conditions tels que l'acétonitrile ACN, le méthanol MeOH et le tétrahydrofurane THF. Néanmoins, la force d'élution de l'ACN est supérieure à celle du MeOH³⁶, mais inférieure à celle de THF. Ce dernier est plus toxique et présente des problèmes de sécurité³⁷. Finalement, compte tenu de la viscosité et de la volatilité optimales de l'acétonitrile, un mélange ACN/H₂O a été utilisé comme phase mobile.

Le

Tableau II. 3 montre les propriétés de la colonne et les différentes conditions analytiques utilisées.

Tableau II. 3. Conditions analytiques utilisées pour les analyses en chromatographie en phase liquide à haute performance

Phase mobile	Mélange H ₂ O/ACN
Phase stationnaire	C ₁₈
Longueur de la colonne (mm)	100
Diamètre interne (mm)	2,1
Taille des particules (µm)	1.6
Taille des pores (Å)	100
Débit analytique (µL/min)	250 ou 300
Température de la colonne	40 °C

2.3. Spectrométrie de masse à haute résolution HRMS

La HRMS est une technique utile pour l'analyse des échantillons complexes³⁸. Elle se distingue par l'emploi d'analyseurs à résolution très élevée, offrant une précision de masse inférieure à 5 ppm, comme c'est le cas de l'Orbitrap. Ces analyseurs permettent de distinguer des composés avec une très faible différence de rapport m/z , contrairement aux spectromètres de masse à basse résolution, comme le spectromètre de masse quadripolaire décrit précédemment. La HRMS est ainsi capable de séparer deux espèces ayant la même masse nominale, mais de masses exactes différentes³⁹, de déterminer la composition élémentaire⁴⁰, d'identifier et de quantifier des composés inconnus dans l'échantillon en mesurant leurs rapports m/z ⁴¹.

Lors de cette thèse, les échantillons liquides obtenus lors de l'oxydation des carburants ont été introduits dans le spectromètre de masse via deux moyens :

- 1- Introduction par couplage RP-HPLC-HRMS : les molécules séparées en fonction de leurs polarités dans la colonne chromatographique à phase inverse sont introduites dans le spectromètre en fonction de leur ordre d'élution (du moins hydrophobe jusqu'au plus hydrophobe). Cette méthode présente l'avantage de pouvoir distinguer différents isomères ayant le même m/z et d'avoir un signal spécifique à chacun d'eux sous forme d'un pic chromatographique.
- 2- Introduction par injection directe en flux continu (flow injection analyses FIA) : avec cette méthode, l'échantillon est injecté directement dans le spectromètre de masse à l'aide d'une micro seringue de 500 μL et sans une séparation préalable. Il s'agit d'une méthode d'analyse très rapide (1-3 minutes) ; par contre, on obtient un signal total pour tous les isomères ayant le même m/z et on ne pourra pas les distinguer.

Après l'introduction des produits d'oxydation dans le spectromètre de masse, ils sont soumis à 3 traitements. Premièrement, les molécules neutres seront converties en ions en utilisant une source d'ionisation douce, à la pression atmosphérique. Ensuite, les ions formés seront séparés dans l'analyseur, et finalement, ils seront repérés par le détecteur. Au cours des travaux présentés dans ce manuscrit, on s'est servi d'un spectromètre de masse hybride à très haute résolution : une trappe orbitale, autrement nommée, Orbitrap Q-exactive pour identifier les produits d'oxydation des carburants. Il est équipé d'une source d'ionisation à pression atmosphérique, de lentilles, de deux analyseurs : un quadripôle et un Orbitrap, d'une C-trap et d'une cellule de collision HCD comme le montre la *Figure II. 2*. Ces caractéristiques sont présentées dans le *Tableau II. 4*.

Pour garantir des performances optimales et des résultats précis avec le spectromètre de masse Q Exactive Orbitrap, une calibration régulière de la masse a été effectuée en modes positif et négatif. À cet effet, des mélanges de calibration HESI Pierce (+) ou (-) de chez Thermo Scientific ont été injectés.

Tableau II. 4. Caractéristiques du spectromètre de masse à haute résolution Orbitrap Q-exactive utilisé pendant cette thèse.

Fabricant du système	Thermo Fisher Scientific
Analyseur	Q-Orbitrap
Résolution	De 17500 à 140000 (à 200 m/z)
Précision de masse	<5 ppm
Vitesse d'acquisition	Jusqu'à 12 Hz

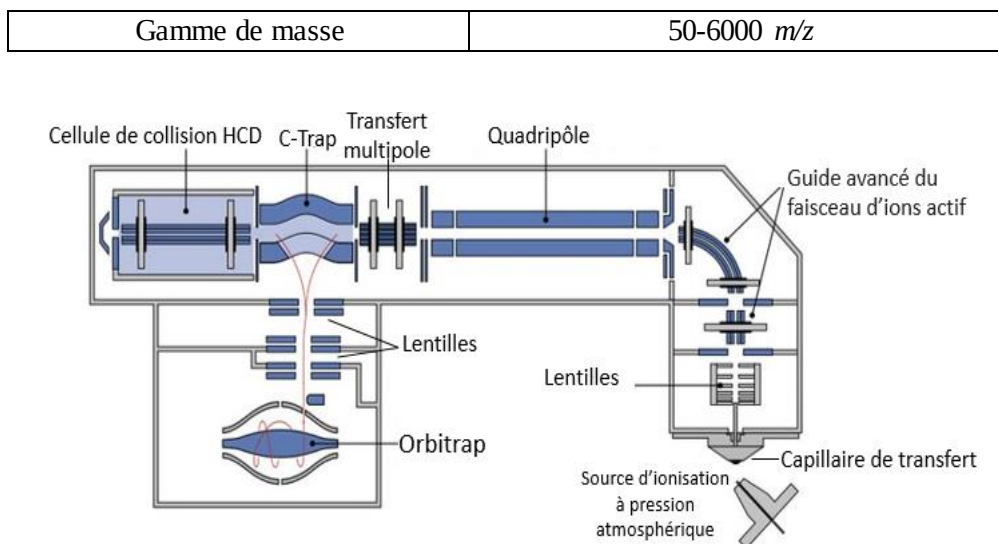


Figure II. 2. Schéma des divers constituants de spectromètre de masse Orbitrap Q-exactive utilisé au cours de cette thèse.

a. Sources d'ionisation

La source d'ionisation va ioniser les molécules introduites et les convertir en ions positifs ou négatifs, en fonction du mode d'ionisation appliqué. Il existe plusieurs types de sources d'ionisation. On choisira la source d'ionisation en fonction des propriétés physico-chimiques des molécules à étudier (polarité, volatilité, taille...) et des renseignements désirés ⁴². Pendant cette thèse, deux sources d'ionisation douce à pression atmosphérique ont été exploitées : l'ionisation chimique à pression atmosphérique (atmospheric pressure chemical ionization APCI) et l'ionisation par électro-nébuliseur chauffé (Heated electrospray ionization HESI). Ces sources sont adaptées à nos molécules d'intérêt et compatibles avec les débits de l'UHPLC ³.

a.1. Ionisation par électro-nébuliseur chauffé HESI

L'importance de l'HESI en chimie a été reconnue en 2002⁴³. Le couplage de cette source d'ionisation douce avec la chromatographie liquide à haute performance est devenu une technique robuste et fiable pour l'étude de molécules de toutes tailles, en particulier les molécules lourdes, ainsi que des composés non volatils de toute polarité et des biomolécules thermolabiles, telles que les biopolymères et les protéines^{44,43,45,46} qui sont difficiles à ioniser avec des sources conventionnelles.

L'ionisation des espèces s'effectue à pression atmosphérique. Les molécules dissoutes dans un solvant volatil (ACN) arrivent au niveau de la source dans un capillaire soumis à une tension importante (3-5 kV). Celle-ci provoque la dispersion du liquide sous forme de microgouttelettes chargées qui prennent la forme d'un cône, appelé cône de Taylor (*Figure II. 3*). Les gouttelettes formées sont ensuite exposées à un gaz neutre chaud (diazote, N_2). Ce dernier, amène à l'évaporation du solvant qui les compose, ainsi qu'à la diminution du diamètre des gouttelettes, conduisant progressivement à l'augmentation de la densité de charge à l'intérieur de chaque gouttelette. Il y aura alors une explosion coulombienne de ces gouttelettes et des ions gazeux mono-chargés ou multichargés seront produits sous forme de $[M+nH]^{n+}$ ou $[M-nH]^{n-}$ selon le mode d'ionisation appliqué (« M » présente la masse molaire de la molécule ciblée, « n » indique l'état de charge ionique, tandis que « H » désigne le proton) ^{47, 43, 48, 42, 49}. Les ions formés seront ensuite dirigés vers l'analyseur à l'aide des lentilles.

La Figure II. 3 illustre le processus d'ionisation à l'aide de la HESI.

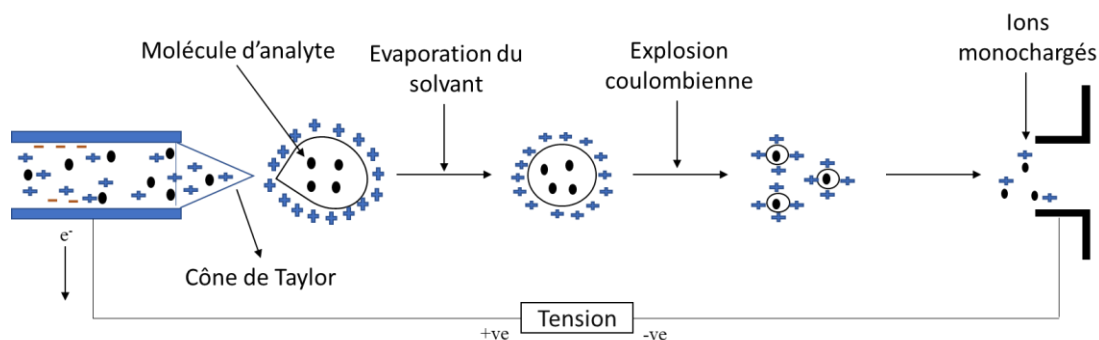
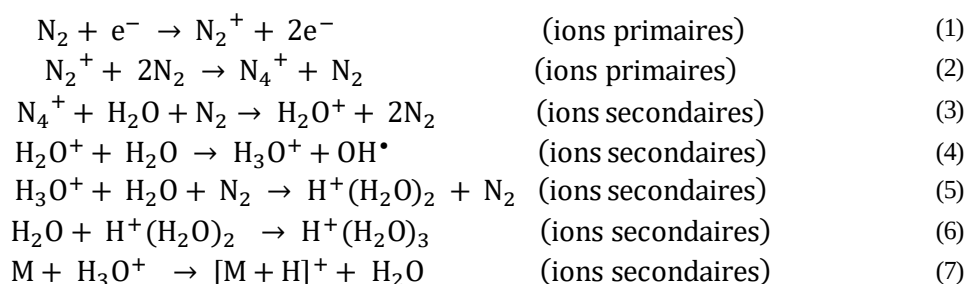


Figure II. 3. Schéma descriptif de l'ionisation à l'aide d'une source HESI en mode positive.

a.2. Ionisation chimique à pression atmosphérique

La génération des ions avec l'APCI se fait aussi à pression atmosphérique, comme son nom l'indique. Elle ne fournit que des ions mono-chargés contrairement à l'HESI. Elle est connue pour être une source utilisable pour l'analyse des molécules neutres de petite à moyennement grande taille, ainsi que de molécules de polarité faible à moyenne ^{50, 51, 52}. Après l'entrée de l'échantillon liquide dans la chambre d'ionisation, sa désolvatation est assurée par l'utilisation de 3 flux de gaz neutre (N_2 dans notre cas) : « sheath gas », « auxiliary gas » et « sweep gas ». Pour ioniser les molécules, la source APCI est équipée d'une électrode constituée d'une aiguille corona ; cette aiguille est chargée à environ 3-5 μA provoquant l'ionisation du gaz dans la chambre d'ionisation (N_2 dans notre cas), comme décrit par les équations 1 et 2. Ensuite, les ions primaires formés réagissent avec les molécules d'eau présentes dans l'atmosphère (équations 3, 4, 5 et 6) ou avec le solvant afin de former les ions secondaires qui à leur tour réagissent avec les molécules d'analytes gazeux (équation 7) et l'ionisent par échange de charge, capture d'électron ou par des réactions avec les adduits qui se forment dans la chambre d'ionisation. L'efficacité de l'ionisation dépend de la volatilité de la molécule, de sa taille et de son affinité protonique ⁵³. La Figure II. 4 présente de manière schématique les différents composants de la source APCI.



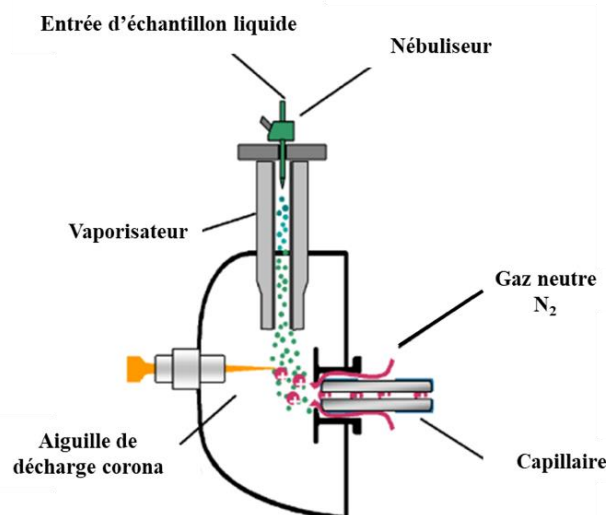


Figure II. 4. Illustration des différents constituants de la source APCI utilisée lors de cette thèse pour l'ionisation des produits d'oxydation.

La source HESI est plus compatible avec les molécules de masse élevée et polaires, comme mentionné précédemment. L'APCI est plus adaptée à l'analyse de molécules à polarité et taille plus faibles. Pour cette raison, l'HESI a été peu utilisée pendant cette thèse, tandis que l'APCI a été privilégiée, car elle est mieux compatible avec la nature des produits d'intérêt qui ont des tailles et des polarités moyennes. La Figure II. 5 montre le domaine d'application des deux sources d'ionisation.

Comme mentionné ci-dessus, les ions obtenus par ionisation à partir de deux sources en mode positif et négatif sont respectivement sous forme $[M+nH]^{n+}$ ou $[M-nH]^{n-}$, avec $n=1$, en utilisant une source APCI. La capacité d'une molécule à s'ioniser dans un mode spécifique dépend de sa structure chimique et des groupes fonctionnels qu'elle contient. Certaines espèces peuvent s'ioniser dans les deux modes, bien qu'elles puissent préférer l'un des deux, tandis que d'autres ne s'ionisent que dans un seul mode. Au cours de cette thèse, nous avons acquis une compréhension approfondie des préférences d'ionisation de diverses familles chimiques grâce à l'analyse de nombreux standards et produits d'oxydation. Le tableau S.1, en Annexe, montre les transformations de plusieurs fonctions chimiques et leur mode d'ionisation préférentiel.

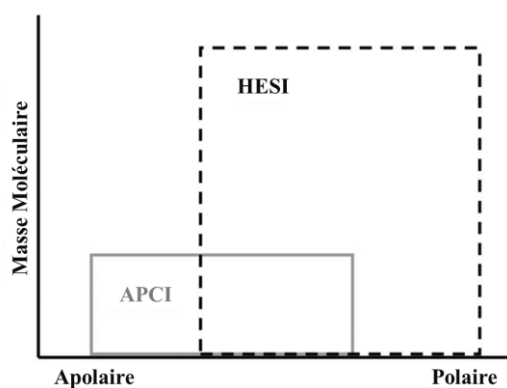


Figure II. 5. Domaine d'application de deux interfaces d'ionisation : HESI et APCI ⁵⁴.

b. Quadripôle

Après l'ionisation des molécules de l'échantillon, les ions sont dirigés par les lentilles vers le premier analyseur, le quadripôle. Celui-ci se compose de quatre électrodes métalliques qui sont positionnées à une distance égale d'un axe central où les paires opposées sont connectées électriquement et portent des charges similaires. Le quadripôle joue le rôle de filtre de masse et il transmet soit toute la gamme de masse produite par la source d'ionisation, soit uniquement une fenêtre de masse définie par l'utilisateur ⁵⁵.

Les ions sont piégés dans un champ électrique en oscillant dans une trappe quadripolaire tridimensionnelle et sont séparés en fonction de la stabilité de leurs trajectoires dans le champ de radiofréquences du quadripôle. La stabilité des ions dépend de leurs rapports m/z . Seuls les ions dont la valeur m/z sélectionnée sont capables d'atteindre une trajectoire stable, leur permettant ainsi d'atteindre le détecteur. Les ions avec d'autres valeurs m/z ont une trajectoire instable et par conséquent entrent en collision avec les électrodes ou sont expulsés radialement de l'analyseur comme le montre la *Figure II. 6*. La sélection des ions avec un rapport m/z spécifique est obtenue en modifiant la polarité et les tensions appliquées aux électrodes ^{56, 57, 58}.

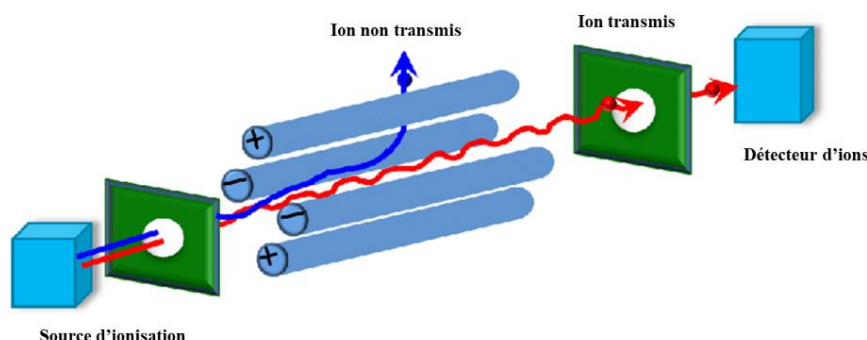


Figure II. 6. Schéma de l'analyseur de masse quadripolaire. Seuls les ions ayant un trajet stable sont transmis vers le détecteur ⁵⁸.

c. La C-Trap

Les ions filtrés par le quadripôle sont acheminés par des lentilles vers une cellule appelée C-trap dans laquelle ils sont stockés, regroupés et accumulés sous forme de paquets (population) ⁵⁹ avant leur injection dans l'analyseur Orbitrap ou dans la cellule de collision (cellule de fragmentation) ^{60, 61}.

d. Orbitrap

L'orbitrap est un analyseur fondé sur le piégeage des ions dans un champ électrostatique ; il est développé depuis une vingtaine d'années par le physicien *Makarov*, et il a été commercialisé pour la première fois en 2005 par la société *Thermo Electron* (actuellement *Thermo Fisher Scientific*) dans un instrument hybride ⁶².

L'Orbitrap se caractérise par une très haute résolution, ainsi que par une précision de masse inférieure à 5 ppm. Il se compose de deux électrodes, une électrode centrale en forme de fuseau et une autre extérieure qui la couvre entièrement ^{59, 63}. Après avoir injecté les ions stockés dans la C-trap

tangentiellement dans l'Orbitrap, ils sont ensuite soumis à un champ électrostatique particulier créé entre les deux électrodes, puis, ils suivent une trajectoire circulaire (oscillations harmoniques) autour et le long de l'électrode centrale ayant une charge opposée à celle des ions ^{59, 63, 42}. En conséquence, un courant induit par ces oscillations est produit. Compte tenu du fait que l'Orbitrap agit en tant qu'analyseur et détecteur en même temps, l'image du courant induit des ions piégés est ainsi détectée et amplifiée par l'électrode externe sous forme de fréquences d'oscillation inversement proportionnelles à la valeur de rapport m/z . Cette dernière est convertie ensuite en un spectre de masse par transformée de Fourier ^{59, 63}. La Figure II. 7 présente l'analyseur Orbitrap ainsi que le mouvement des ions dans celui-ci ⁶⁴.

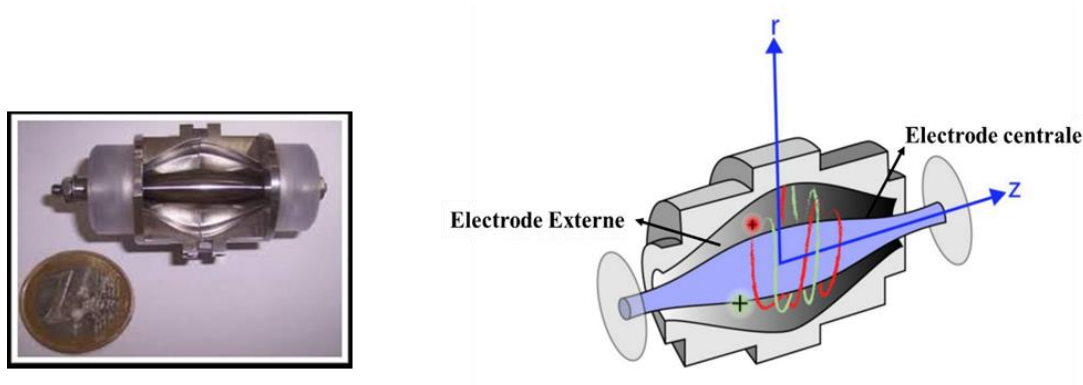


Figure II. 7. Représentation de l'analyseur Orbitrap (à gauche) et du mouvement circulaire d'ions autour de l'électrode centrale de l'analyseur (à droite). Les fréquences d'oscillation des ions autour de l'axe z sont détectées par l'électrode externe, puis converties en un spectre de masse par transformé de Fourier ⁶⁴.

e. Cellule HCD

Afin de fournir des informations structurales permettant la caractérisation des produits d'oxydation, l'Orbitrap Q-exactive est doté d'une cellule de collision, la cellule HCD (Higher-energy Collisional Dissociation). Il s'agit d'un octopôle directement couplé à la C-trap. Dans cette cellule, les ions accélérées à très haute énergie entrent en collision avec des molécules de gaz neutre (diazote ici). Suite à cette collision, une partie de l'énergie cinétique se transforme en une énergie interne de l'ion précurseur induisant sa fragmentation par rupture de ses liaisons chimiques ^{65, 66}. Par conséquent, des ions fils sont produits ; ils sont ensuite analysés par l'Orbitrap, comme expliqué précédemment, et un spectre MS/MS est obtenu. On parle dans ce cas de la spectrométrie de masse en tandem (elle sera présentée en détail dans le paragraphe suivant). Cependant, on notera que les mécanismes de fragmentation par HCD demeurent très peu connus.

f. Les modes d'acquisition en spectrométrie de masse à haute résolution

On distingue deux modes d'analyse : la spectrométrie en mode simple (MS) et la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS).

- 1- La spectrométrie de masse simple : il s'agit d'une analyse ciblée ou non ciblée. Le mode d'analyse non ciblé ou mode de balayage complet (Full MS) permet l'obtention d'un spectre de masse sur une gamme de masses déterminée (Figure II. 8 (a)). Dans le cas d'une analyse ciblée (tSIM), le quadripôle jouant le rôle de filtre de masse, ne permet la transmission que des ions

ayant un rapport m/z défini (Figure II. 8 (b)). Ce mode d'analyse se caractérise par une sensibilité plus importante que celle du Full MS.

- 2- La spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) : on procède à la fragmentation d'un ion précurseur dans le but d'obtenir des ions fils permettant l'obtention des informations structurales sur la molécule initiale. La fragmentation des ions se réalise par différents modes de fragmentation tels que la HCD décrite précédemment.

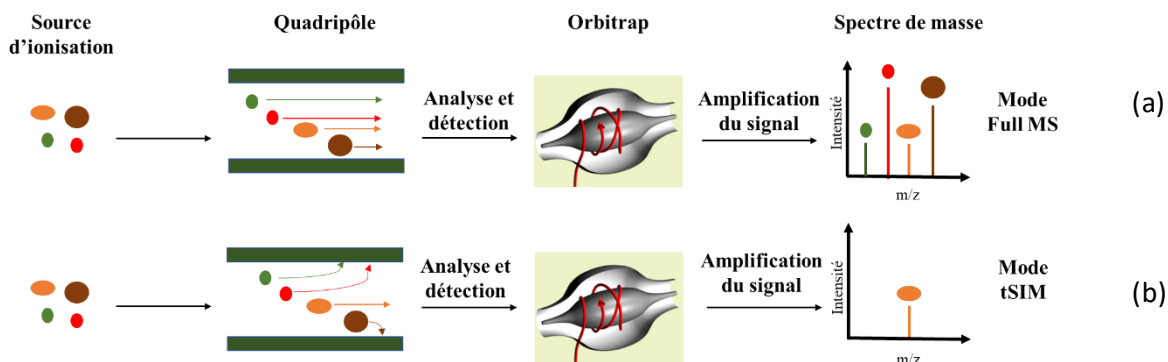


Figure II. 8. Représentation des modes d'analyse Full MS (a) et tSim (b). Avec le Full MS, le spectre de masse obtenu inclut tous les ions qui se trouvaient dans une gamme de masse choisie. Par contre, en mode tSIM, le spectre de masse résultant ne contient que les ions avec un rapport m/z défini.

g. Avantages et inconvénients de l'utilisation d'un spectromètre de masse Orbitrap Q-exactive pour l'analyse des produits d'oxydation

L'Orbitrap Q-exactive, comme indiqué précédemment, présente de nombreux avantages comme une meilleure détection et séparation des divers produits d'oxydation (haute résolution et précision de masse) :

- Utilisation des sources d'ionisation douces et à pression atmosphérique limitant la fragmentation des molécules dans la source et leur dégradation.
- Sélectivité très élevée permettant la distinction entre deux ions ayant une masse nominale identique mais une masse mono-isotopique différente, tels que $C_7H_{13}O^+$ (m/z 113.09609) et $C_6H_9O_2^+$ (m/z 113.05971).
- Haute sensibilité permettant la détection des intermédiaires d'oxydation présents à une concentration très faible.

Cependant, en ce qui concerne l'identification de nos molécules d'intérêt, nous avons constaté des limites techniques :

- Certaines espèces pourraient ne pas subir d'ionisation ou pourraient être difficilement ionisées par les sources d'ionisation employées. Cela sera notamment le cas pour les alcanes.
- Incapacité d'analyser directement des produits d'oxydation ayant un rapport m/z inférieur à 50 sans suivre un adduit.
- Absence d'une base de données permettant une identification simple et directe des espèces détectées.

3. Evaluation de la stabilité des produits d'oxydation à -15 °C

Comme mentionné préalablement, les échantillons ont été conservés à -15 °C. Afin de vérifier l'efficacité de cette méthode de stockage, nous avons comparé la stabilité du signal pendant plusieurs semaines. Cette comparaison a démontré que les intermédiaires d'oxydation demeurent stables pendant plusieurs semaines et que ce dispositif de conservation est efficace à relativement long terme. Des exemples sont présentés dans la Figure S.1, en Annexe.

4. Evaluation des incertitudes

Les divers systèmes utilisés peuvent présenter quelques limitations qui entraînent des erreurs dans les résultats obtenus. Chaque stade de l'expérience comporte plusieurs sources d'erreur. Ces erreurs varient en fonction des techniques mises en œuvre. Par exemple, lors de l'oxydation dans le réacteur, nous avons des incertitudes associées à la température des gaz dans le réacteur qui sont de l'ordre de 5 K. De même, des erreurs au niveau des débits appliqués sont de quelques pourcents. Durant l'échantillonnage, il peut y avoir des erreurs liées à la perte de quelques produits d'oxydation qui peuvent demeurer collés sur la paroi de la ligne d'échantillonnage. Pendant le barbotage, on a le risque de perdre les espèces très volatiles ou les espèces insolubles dans l'acétonitrile, ce qui est également considéré comme une source d'erreur. Les dispositifs analytiques, comme la chromatographie en phase gazeuse et liquide, comportent des incertitudes liées à la co-élution et à la qualité de la séparation des produits d'oxydation, causant une mauvaise intégration de l'aire des pics, ce qui entraîne une erreur lors du calcul des aires des pics en GC ou en UHPLC. A cela s'ajoutent des erreurs humaines telles que des erreurs de lecture et de manipulation. Donc, la quantification des erreurs totales est difficile, c'est pourquoi une valeur de 10-15 % a été estimée pour les analyses FTIR, TCD, GC-MS/FID ainsi qu'une valeur de 40 % pour les résultats obtenus par barbotage et analyses UHPLC-MS.

5. Conclusion

Les carburants étudiés dans le cadre de cette thèse ont été oxydés dans un réacteur à jet gazeux qui est un dispositif simple et efficace pour l'étude de la cinétique d'oxydation des carburants. Les produits d'oxydation obtenus ont été analysés grâce à diverses techniques analytiques : FTIR, TCD, GC-FID et GC-MS ainsi que l'UHPLC-MS/MS. Ce dispositif expérimental et analytique est un moyen idéal pour l'identification et la quantification des différents produits d'oxydation formés dans une large gamme de températures.

6. Références bibliographiques

1. Dagaut, P.; Cathonnet, M.; Rouan, J. P.; Foulatier, R.; Quilgars, A.; Boettner, J. C.; Gaillard, F.; James, H., A jet-stirred reactor for kinetic studies of homogeneous gas-phase reactions at pressures up to ten atmospheres (≈ 1 MPa). *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **1986**, 19 (3), 207.
2. Osmalek, T.; Froelich, A.; Tasarek, S., Application of gellan gum in pharmacy and medicine. *International Journal of Pharmaceutics* **2014**, 466 (1), 328-340.
3. Belhadj, N., Caractérisation d'intermédiaires de combustion, de polluants et de produits hautement oxygénés par chromatographie liquide et spectrométrie de masse Orbitrap pour la compréhension des mécanismes réactionnels d'oxydation de biocarburants. **2022**.
4. Leppard, W. R.; Engineers, S. o. A., *The Autoignition Chemistries of Primary Reference Fuels, Olefin/paraffin Binary Mixtures, and Non-linear Octane Blending*. Society of Automotive Engineers: 1992.
5. Sahetchian, K. A.; Rigny, R.; Circan, S., Identification of the hydroperoxide formed by isomerization reactions during the oxidation of n-heptane in a reactor and CFR engine. *Combustion and Flame* **1991**, 85 (3), 511-514.
6. Sahetchian, K.; Rigny, R.; Blin, N., Evaluation of Hydroperoxide Concentrations During the Delay of Autoignition in an Experimental Four Stroke Engine: Comparison with Cool Flame Studies in a Flow System. *Combustion Science and Technology* **1988**, 60 (1-3), 117-124.
7. Blin-Simiand, N.; Rigny, R.; Viossat, V.; Circan, S.; Sahetchian, K., Autoignition of Hydrocarbon/Air Mixtures in a CFR Engine: Experimental and Modeling Study. *Combustion Science and Technology* **1993**, 88 (5-6), 329-348.
8. Wang, Z.; Chen, B.; Moshhammer, K.; Popolan-Vaida, D. M.; Sioud, S.; Shankar, V. S. B.; Vuilleumier, D.; Tao, T.; Ruwe, L.; Bräuer, E.; Hansen, N.; Dagaut, P.; Kohse-Höinghaus, K.; Raji, M. A.; Sarathy, S. M., n-Heptane cool flame chemistry: Unraveling intermediate species measured in a stirred reactor and motored engine. *Combustion and Flame* **2018**, 187, 199-216.
9. Reimers, J. R.; Hall, L. E., The solvation of acetonitrile. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121 (15), 3730-3744.
10. Blin-Simiand, N.; Jorand, F.; Sahetchian, K.; Brun, M.; Kerhoas, L.; Malosse, C.; Einhorn, J., Hydroperoxides with zero, one, two or more carbonyl groups formed during the oxidation of n-dodecane. *Combustion and Flame* **2001**, 126 (1), 1524-1532.
11. Bateman, A. P.; Walser, M. L.; Desyaterik, Y.; Laskin, J.; Laskin, A.; Nizkorodov, S. A., The Effect of Solvent on the Analysis of Secondary Organic Aerosol Using Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology* **2008**, 42 (19), 7341-7346.
12. Kundu, S.; Fisseha, R.; Putman, A. L.; Rahn, T. A.; Mazzoleni, L. R., High molecular weight SOA formation during limonene ozonolysis: insights from ultrahigh-resolution FT-ICR mass spectrometry characterization. *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, 12 (12), 5523-5536.
13. Walser, M. L.; Desyaterik, Y.; Laskin, J.; Laskin, A.; Nizkorodov, S. A., High-resolution mass spectrometric analysis of secondary organic aerosol produced by ozonation of limonene. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, 10 (7), 1009-1022.
14. Belhadj, N.; Lailliau, M.; Benoit, R.; Dagaut, P., Experimental and kinetic modeling study of n-pentane oxidation at 10 atm, Detection of complex low-temperature products by Q-Exactive Orbitrap. *Combustion and Flame* **2022**, 235, 111723.
15. Collet, T., La spectroscopie infrarouge. *Photoniques* **2016**, (82), 39-42.
16. Schofield, K., The enigmatic mechanism of the flame ionization detector: Its overlooked implications for fossil fuel combustion modeling. *Progress in Energy and Combustion Science* **2008**, 34 (3), 330-350.
17. Rastrello, F.; Placidi, P.; Scorzoni, A.; Cozzani, E.; Messina, M.; Elmi, I.; Zampolli, S.; Cardinali, G. C., Thermal Conductivity Detector for Gas Chromatography: Very Wide Gain Range Acquisition System and Experimental Measurements. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* **2013**, 62 (5), 974-981.
18. Worsfold, P.; Townshend, A.; Poole, C. F.; Miró, M., Encyclopedia of analytical science. Third edition ed.; Elsevier: Amsterdam, 2019.
19. Jacob, P.; Byrd, G. D., Chapter 6 - Use of gas chromatographic and mass spectrometric techniques for the determination of nicotine and its metabolites. In *Analytical Determination of Nicotine and Related Compounds and their Metabolites*, Gorrod, J. W.; Jacob, P., Eds. Elsevier Science: Amsterdam, 1999; pp 191-224.

20. Herbert Júnior, D.; Nathalya Isabel de, M.; Antônio Eduardo Miller, C., Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry as a Tool for the Structural Elucidation and Dereplication of Natural Products: An Overview. In *Tandem Mass Spectrometry*, Jeevan, K. P., Ed. IntechOpen: Rijeka, 2012; p Ch. 26.
21. Jensen, R. K.; Zinbo, M.; Korcek, S., HPLC Determination of Hydroperoxidic Products Formed in the Autoxidation of n-Hexadecane at Elevated Temperatures. *Journal of Chromatographic Science* **1983**, 21 (9), 394-397.
22. Cornish, L. A.; Ferrie, R.; Paterson, J. E., High Pressure Liquid Chromatography of Some Organic Peroxides. *Journal of Chromatographic Science* **1981**, 19 (2), 85-87.
23. Van Tilborg, W. J. M., Qualitative and quantitative determination of hydroperoxides by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* **1975**, 115 (2), 616-620.
24. Igarashi, J.; Jensen, R. K.; Lusztyk, J.; Korcek, S.; Ingold, K. U., Autoxidation of alkyl naphthalenes. 2. Inhibition of the autoxidation of n-hexadecane at 160.degree.C. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114 (20), 7727-7736.
25. Sahetchian, K.; Champoussin, J. C.; Brun, M.; Levy, N.; Blin-Simiand, N.; Aligrot, C.; Jorand, F.; Socoliuc, M.; Heiss, A.; Guerassi, N., Experimental study and modeling of dodecane ignition in a diesel engine. *Combustion and Flame* **1995**, 103 (3), 207-220.
26. Belhadj, N.; Benoit, R.; Dagaut, P.; Lailliau, M.; Serinyel, Z.; Dayma, G., Oxidation of di-n-propyl ether: Characterization of low-temperature products. *Proceedings of the Combustion Institute* **2021**, 38 (1), 337-344.
27. Belhadj, N.; Benoit, R.; Dagaut, P.; Lailliau, M., Experimental characterization of n-heptane low-temperature oxidation products including keto-hydroperoxides and highly oxygenated organic molecules (HOMs). *Combustion and Flame* **2021**, 224, 83-93.
28. Belhadj, N.; Benoit, R.; Dagaut, P.; Lailliau, M.; Serinyel, Z.; Dayma, G.; Khaled, F.; Moreau, B.; Foucher, F., Oxidation of di-n-butyl ether: Experimental characterization of low-temperature products in JSR and RCM. *Combustion and Flame* **2020**, 222, 133-144.
29. Belhadj, N.; Benoit, R.; Dagaut, P.; Lailliau, M., Experimental Characterization of Tetrahydrofuran Low-Temperature Oxidation Products Including Ketohydroperoxides and Highly Oxygenated Molecules. *Energy & Fuels* **2021**, 35 (9), 7242-7252.
30. Belhadj, N.; Benoit, R.; Dagaut, P.; Lailliau, M.; Moreau, B.; Foucher, F., Low-temperature oxidation of a gasoline surrogate: Experimental investigation in JSR and RCM using high-resolution mass spectrometry. *Combustion and Flame* **2021**, 228, 128-141.
31. Benoit, R.; Belhadj, N.; Lailliau, M.; Dagaut, P., On the similarities and differences between the products of oxidation of hydrocarbons under simulated atmospheric conditions and cool flames. *Atmos. Chem. Phys.* **2021**, 21 (10), 7845-7862.
32. Belhadj, N.; Lailliau, M.; Dbouk, Z.; Benoit, R.; Moreau, B.; Foucher, F.; Dagaut, P., Gasoline Surrogate Oxidation in a Motored Engine, a JSR, and an RCM: Characterization of Cool-Flame Products by High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2022**, 36 (7), 3893-3908.
33. Nováková, L.; Svoboda, P.; Pavlík, J., Chapter 29 - Ultra-high performance liquid chromatography. In *Liquid Chromatography (Second Edition)*, Fanali, S.; Haddad, P. R.; Poole, C. F.; Riekkola, M.-L., Eds. Elsevier: 2017; pp 719-769.
34. Deemter, J. J. v., Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography: J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg and A. Klinkenberg, *Chem. Engng Sci.* 5 271-289, 1956. *Chemical Engineering Science* **1995**, 50, 3867.
35. de Villiers, A.; Lestremau, F.; Szucs, R.; Gélébart, S.; David, F.; Sandra, P., Evaluation of ultra performance liquid chromatography: Part I. Possibilities and limitations. *Journal of Chromatography A* **2006**, 1127 (1), 60-69.
36. Thompson, J. W.; Kaiser, T. J.; Jorgenson, J. W., Viscosity measurements of methanol-water and acetonitrile-water mixtures at pressures up to 3500 bar using a novel capillary time-of-flight viscometer. *Journal of Chromatography A* **2006**, 1134 (1), 201-209.
37. Fowles, J.; Boatman, R.; Bootman, J.; Lewis, C.; Morgott, D.; Rushton, E.; van Rooij, J.; Banton, M., A review of the toxicological and environmental hazards and risks of tetrahydrofuran. *Critical Reviews in Toxicology* **2013**, 43 (10), 811-828.
38. Front Matter. In *Breathborne Biomarkers and the Human Volatilome (Second Edition)*, Beauchamp, J.; Davis, C.; Pleil, J., Eds. Elsevier: Boston, 2020; p iii.

39. Geer Wallace, M. A.; McCord, J. P., Chapter 16 - High-resolution mass spectrometry. In *Breathborne Biomarkers and the Human Volatilome (Second Edition)*, Beauchamp, J.; Davis, C.; Pleil, J., Eds. Elsevier: Boston, 2020; pp 253-270.
40. Weber, M.; Wolf, J.-C.; Haisch, C., Effect of Dopants and Gas-Phase Composition on Ionization Behavior and Efficiency in Dielectric Barrier Discharge Ionization. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2023**.
41. Stock, N. L., Introducing Graduate Students to High-Resolution Mass Spectrometry (HRMS) Using a Hands-On Approach. *Journal of Chemical Education* **2017**, *94* (12), 1978-1982.
42. Menet, M.-C., Principes de la spectrométrie de masse. *Revue Francophone des Laboratoires* **2011**, *2011* (437), 41-53.
43. Demarque, D. P.; Crotti, A. E. M.; Vessecchi, R.; Lopes, J. L. C.; Lopes, N. P., Fragmentation reactions using electrospray ionization mass spectrometry: an important tool for the structural elucidation and characterization of synthetic and natural products. *Natural Product Reports* **2016**, *33* (3), 432-455.
44. Kebarle, P.; Verkerk, U. H., Electrospray: from ions in solution to ions in the gas phase, what we know now. *Mass spectrometry reviews* **2009**, *28* (6), 898-917.
45. Domon, B.; Aebersold, R., Mass spectrometry and protein analysis. *Science (New York, N.Y.)* **2006**, *312* (5771), 212-7.
46. Dias, H. J.; de Melo, N. I.; Crotti, A. E. M., *Electrospray ionization tandem mass spectrometry as a tool for the structural elucidation and dereplication of natural products: an overview*. IntechOpen: 2012.
47. Ranković, M. In *Photon and electron action spectroscopy of trapped biomolecular ions - from isolated to nanosolvated species*, 2016.
48. Wilm, M., Principles of Electrospray Ionization. *Molecular & Cellular Proteomics* **2011**, *10* (7), M111.009407.
49. Kebarle, P., A brief overview of the present status of the mechanisms involved in electrospray mass spectrometry. *Journal of mass spectrometry : JMS* **2000**, *35* (7), 804-17.
50. Byrdwell, W. C., Atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for analysis of lipids. *Lipids* **2001**, *36* (4), 327-46.
51. Saito-Shida, S.; Nagata, M.; Nemoto, S.; Akiyama, H., Quantitative analysis of pesticide residues in tea by gas chromatography–tandem mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization. *Journal of Chromatography B* **2020**, *1143*, 122057.
52. Chu, L.; Wu, Y.; Duan, C.; Yang, J.; Yang, H.; Xie, Y.; Zhang, Q.; Qiao, S.; Li, X.; Shen, Z.; Deng, H., Simultaneous quantitation of zidovudine, efavirenz, lopinavir and ritonavir in human hair by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B* **2018**, *1097-1098*, 54-63.
53. Rebane, R.; Krueve, A.; Liigand, P.; Liigand, J.; Herodes, K.; Leito, I., Establishing Atmospheric Pressure Chemical Ionization Efficiency Scale. *Analytical Chemistry* **2016**, *88* (7), 3435-3439.
54. Verplaetse, R.; Tytgat, J., LC-MS/MS in forensic toxicology: what about matrix effects? *TIAFT Bulletin* **2011**, *41*, 8-16.
55. Michalski, A.; Damoc, E.; Hauschild, J. P.; Lange, O.; Wieghaus, A.; Makarov, A.; Nagaraj, N.; Cox, J.; Mann, M.; Horning, S., Mass spectrometry-based proteomics using Q Exactive, a high-performance benchtop quadrupole Orbitrap mass spectrometer. *Molecular & cellular proteomics : MCP* **2011**, *10* (9), M111.011015.
56. Thomas, S. N., Chapter 10 - Mass spectrometry. In *Contemporary Practice in Clinical Chemistry (Fourth Edition)*, Clarke, W.; Marzinke, M. A., Eds. Academic Press: 2019; pp 171-185.
57. Mellon, F. A., MASS SPECTROMETRY | Principles and Instrumentation. In *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*, Caballero, B., Ed. Academic Press: Oxford, 2003; pp 3739-3749.
58. Domingues, P.; Garcia, A.; Skrzydlewska, E.; Łuczaj, W.; Gęgotek, A.; Bielawska, K.; Barbas, C.; Dudzik, D.; Rey-Stolle, F.; Rupérez, F.; Maciel, E.; Alves, E.; Domingues, M. R.; Melo, T.; Ferreira, R., *AACLifeSci Course Companion Manual Advanced Analytical Chemistry for Life Sciences*. 2018.
59. Zubarev, R. A.; Makarov, A., Orbitrap Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **2013**, *85* (11), 5288-5296.

-
60. Scheltema, R. A.; Hauschild, J. P.; Lange, O.; Hornburg, D.; Denisov, E.; Damoc, E.; Kuehn, A.; Makarov, A.; Mann, M., The Q Exactive HF, a Benchtop mass spectrometer with a pre-filter, high-performance quadrupole and an ultra-high-field Orbitrap analyzer. *Molecular & cellular proteomics : MCP* **2014**, *13* (12), 3698-708.
 61. Olsen, J. V.; de Godoy, L. M.; Li, G.; Macek, B.; Mortensen, P.; Pesch, R.; Makarov, A.; Lange, O.; Horning, S.; Mann, M., Parts per million mass accuracy on an Orbitrap mass spectrometer via lock mass injection into a C-trap. *Molecular & cellular proteomics : MCP* **2005**, *4* (12), 2010-21.
 62. Makarov, A.; Denisov, E.; Kholomeev, A.; Balschun, W.; Lange, O.; Strupat, K.; Horning, S., Performance Evaluation of a Hybrid Linear Ion Trap/Orbitrap Mass Spectrometer. *Analytical Chemistry* **2006**, *78* (7), 2113-2120.
 63. Xian, F.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G., High Resolution Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **2012**, *84* (2), 708-719.
 64. Savaryn, J.; Toby, T.; Kelleher, N., A researcher's guide to mass spectrometry-based proteomics. *PROTEOMICS* **2016**, *16*.
 65. March, R. E., Ion Trap Mass Spectrometers☆. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*, Lindon, J. C.; Tranter, G. E.; Koppenaal, D. W., Eds. Academic

Chapitre III

Méthodologie et procédés physico-chimiques de caractérisation des intermédiaires d'oxydation

Le mélange de produits résultant de l'oxydation des alcènes cycliques est complexe, avec plusieurs isomères pour chaque molécule. Les standards de nos produits d'oxydation sont rarement disponibles commercialement. Toutefois, on a eu recours à des processus physico-chimiques pour caractériser partiellement ou complètement les intermédiaires d'oxydation formés.

1. Dérivation à la DNPH

1.1. Principe

La dérivation à la 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH) ($C_6H_6O_4N_4$, autrement nommée réactif de Brady¹) formant le 2,4-dinitrophenylhydrazone correspondant est une méthode qualitative et quantitative utilisée afin de caractériser une fonction carbonyle dans une molécule ². Elle est employée dans diverses applications, notamment pour quantifier les cétones et les aldéhydes présents dans des échantillons biologiques tels que le plasma ³⁻⁵ et l'urine ⁶⁻⁷, ainsi que dans l'air ⁸⁻¹⁰ et dans l'eau ¹¹⁻¹². De plus, cette méthode de caractérisation a été également employée dans la détection et la distinction des composés carbonyles produits pendant l'oxydation des hydrocarbures dans un JSR ou dans une machine à compression rapide comme les cétohydroperoxydes et les produits hautement oxygénés ¹³⁻¹⁸.

La réaction des composés carbonyles avec la 2,4-DNPH se produit dans un milieu acide pour favoriser la protonation de la fonction carbonyle du composé cible. Elle débute par l'attaque nucléophile de la fonction carbonyle protonée par le groupe amine de la DNPH, suivie d'une perte de H_2O , ce qui entraîne la formation d'un dérivé stable : une 2,4-dinitrophenylhydrazone, comme illustré dans le Schéma III. 1. Ce dérivé peut être identifié à l'aide de méthodes analytiques telles que la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse.

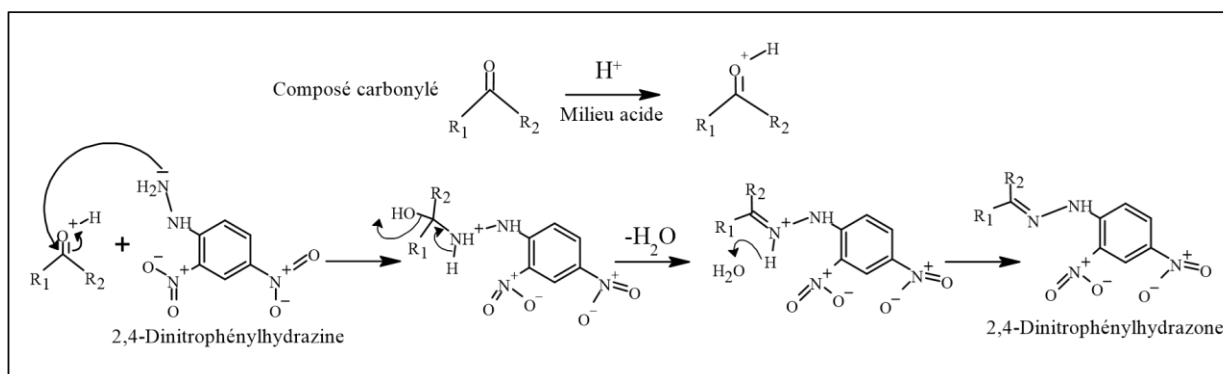


Schéma III. 1. Mécanisme réactionnel de la dérivation d'un composé carbonyle à la 2,4-DNPH

1.2. Préparation des échantillons

Pour préparer une solution concentrée de DNPH, le mode opératoire publié par Uchiyama et al. ¹⁹ a été utilisé. Ainsi, 2 g de 2,4-DNPH (Sigma Aldrich®) ont été dissout dans 100 ml d'ACN. La solution préparée est stockée à $-17^{\circ}C$.

La préparation des échantillons dérivés a été menée par l'ajout de 30 μl d'acide phosphorique (0.1 M) pour chaque millilitre d'échantillon afin d'acidifier la solution, suivie de l'addition de la solution de

2,4-DNPH préalablement préparée ($V = 300\text{--}500\ \mu\text{l}$). On laisse ensuite réagir pendant plusieurs heures la solution finale obtenue.

Il a été mentionné que le temps et l'efficacité de réaction dépend de la complexité du mélange aussi bien que de la taille et du nombre d'atomes qui composent la molécule cible ².

Après plusieurs heures, les échantillons sont analysés par RP-UHPLC-APCI-HRMS.

2. Echange hydrogène/ deutérium

2.1. Principe

L'échange H/D est utilisé afin d'obtenir des informations structurales sur un composé. Pendant cet échange, un hydrogène labile est remplacé par un atome de deutérium entraînant un gain de masse de neutrons. L'échange éventuel de l'atome d'hydrogène dépend du type de liaison. Les atomes d'hydrogène liés à des hétéroatomes tels que l'oxygène sont plus facilement échangeables avec le deutérium que ceux qui sont liés aux atomes de carbone en raison de leurs propriétés acides ²⁰.

L'échange H/D avec des protons liés à un atome de carbone est connu comme un échange relativement long qui exige l'ajout d'un catalyseur ainsi que des températures élevées. Cependant, si les protons sont en position β par rapport à un groupement carbonyle, cet échange se fait plus rapidement. Cela est dû au fort effet inductif de la liaison $\text{C}=\text{O}$, ce qui provoque l'augmentation des propriétés acides de la liaison C-H , d'où la facilité d'échange H/D ²¹. Afin de valider cette hypothèse, on a procédé à un essai en ajoutant de l'eau lourde sur un standard de 3-méthyl-2-cyclohexène-1-one (Figure III. 1). Des ions deutérés ont été détectés suite à une analyse en mode FIA par l'APCI-HRMS.

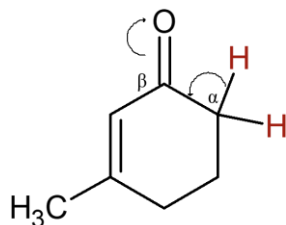


Figure III. 1. Structure de la 3-méthyl-2-cyclohexène-1-one. Les protons en rouge peuvent faire l'objet d'un échange H/D. La présence d'une fonction $\text{C}=\text{O}$ en position α par rapport à la liaison C-H fournit une interaction $\sigma \rightarrow \pi$ augmentant ainsi l'acidité de la liaison C-H et facilitant l'échange H/D.

L'échange H/D est fréquemment employé pour caractériser les impuretés pharmaceutiques ²², et pour étudier la dynamique et la structure des protéines ²³⁻²⁴. En outre, il a servi à la caractérisation des fonctions hydroxyles et hydroperoxydes présentes dans les produits d'oxydation formés au cours de la combustion à basse température d'hydrocarbures dans un JSR ^{16, 25-28}. Ce procédé permet de confirmer la formation et la présence des hydroperoxydes, cétohydroperoxydes et des produits hautement oxygénés.

Dans le cadre de cette thèse, l'échange H/D a permis de mettre en valeur les fonctions « OOH » des hydroperoxydes, cétohydroperoxydes, dihydroperoxydes et de molécules hautement oxygénées comme les céto-dihydroperoxydes.

2.2. Préparation des échantillons

Pour la préparation des échantillons, 300 μl de D_2O (Sigma Aldrich®) ont été ajoutés pour chaque millilitre d'échantillon d'oxydation. L'échantillon a réagi pendant environ 10 min avant d'être analysé en mode FIA par APCI/HESI-HRMS.

3. Analyse MS/MS

Comme mentionné dans le Chapitre II, la MS/MS est une technique qui fournit des renseignements structuraux pour caractériser partiellement ou totalement une espèce chimique. Elle est particulièrement utile pour l'analyse des mélanges complexes et implique deux étapes. Dans la première étape de MS/MS, une série prédéterminée d'ions m/z est isolée du reste des ions provenant de la source d'ions et fragmentée dans la cellule HCD, comme décrit dans le Chapitre II. Dans un second temps, des spectres de masse MS^2 sont produits pour les fragments générés²⁹. Cependant, comme il a été mentionné précédemment, les mécanismes de fragmentation par HCD demeurent très peu connus, et dans certains cas, la fragmentation des isomères des produits d'oxydation en HCD engendre des fragments communs. Par ailleurs, il est possible d'avoir dans la cellule HCD une co-fragmentation de deux ou plusieurs ions ayant des masses exactes très proches, comme par exemple les ions $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}^+$ (m/z 111.0806) et $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2^+$ (m/z 111.0440). Cela signifie que, dans le même spectre MS/MS, on obtient des fragments provenant de plusieurs ions parents. Ces fragments peuvent être difficiles à distinguer les uns des autres, ce qui complique l'interprétation des données. En conséquence, il devient complexe de caractériser précisément les isomères.

La bibliographie révèle un manque de références détaillant les mécanismes de fragmentation des molécules similaires à nos produits d'oxydation. Cependant, quelques études portent sur d'autres familles de produits.

Dans ce contexte, Neta et al.³⁰ ont mentionné qu'il est possible que certains aldéhydes protonés perdent un groupe CO $[\text{M}+\text{H}-\text{CO}]^+$ ainsi qu'un groupe H_2 à partir de l'ion parent. En parallèle, le fragment $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2]^+$ formé suite à cette perte de H_2 peut réagir avec une molécule d'eau, engendrant ainsi la formation d'un autre ion $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}]^+$. Selon cette étude, la présence d'au moins l'un de ces fragments dans un spectre MS/MS indique la présence d'un aldéhyde. Par ailleurs, Reinnig et al.³¹ ont identifié les ROOH en utilisant la spectrométrie de masse en ligne avec un piège à ions (ion trap mass spectrometry), en proposant que la perte neutre de 34 Da (perte de H_2O_2) à partir des ions moléculaires protonés est une route de fragmentation caractéristique pour les ROOH. À l'aide de cette technique, les auteurs ont identifié des molécules de ROOH à partir des aérosols organiques secondaires générés par la réaction de l' α -pinène et de l'ozone.

D'autre part, afin de mieux comprendre les mécanismes de fragmentation, les spectres MS/MS obtenus avec une énergie de 10 eV à partir de plusieurs standards ont été étudiés, ce qui a permis de déduire certaines informations :

- Tous les composés oxygénés ont la capacité de perdre une molécule d' H_2O à partir de l'ion parent dans l'HCD, cependant, les cétones ont une tendance plus marquée à perdre H_2O à partir de l'ion parent que les autres espèces (Figure S.2, en Annexe)
- Les acides carboxyliques perdent CH_2O_2 en mode positif à partir de l'ion protoné $[\text{M}+\text{H}]^+$, tandis qu'en mode négatif, ils perdent CO_2 à partir de l'ion déprotoné $[\text{M}-\text{H}]^-$ (voir Annexe du Chapitre

III, Figure S.3). Cette observation a également été rapportée par Liang et al.³² et Demarque et al.³³.

- Il a été remarqué qu'à 10 eV, la fragmentation des molécules cycliques non ramifiées ou légèrement ramifiées n'est pas importante ; l'intensité de l'ion parent est nettement plus élevée que celle des fragments, au contraire des espèces linéaires (Figure S.4, Annexe).
- A 10 eV, les cycles aromatiques ne se fragmentent pas dans l'HCD comme c'est le cas pour les crésols (Figure S.5 (a), Annexe).
- Les aldéhydes en mode négatif, par la déprotonation de l'hydrogène aldéhydique, subissent la perte de CO depuis l'ion parent, formant ainsi le fragment $[M-H-CO]^-$ (Figure S.5 (b), en Annexe).

Le tableau III.1 résume l'ensemble des informations précédemment présentées.

Tableau III. 1. Confirmation des fonctions chimiques obtenus par fragmentation HCD à 10 eV, pour les intermédiaires d'oxydation

Fonction ou famille chimique	Confirmation de présence par MS/MS, mode positif	Confirmation de présence par MS/MS, mode négatif
Fonction Hydroperoxyl (-OOH)	Détection d'un fragment $[M+H-H_2O_2]^+$	-
Fonction aldéhyde R-COH	Détection des fragments $[M+H-CO]^+$, $[M+H-H_2]^+$, et $[M+H-H_2+H_2O]^+$	Détection d'un fragment $[M-H-CO]^-$
Fonction cétone R-CO-R'	Détection d'un fragment intense $[M+H-H_2O]^+$	-
Fonction acide carboxylique R-COOH	Détection d'un fragment $[M+H-CH_2O_2]^+$	Détection d'un fragment $[M-H-CO_2]^-$
Composé aromatique	Aucun fragment détecté	Aucun fragment détecté
Composé cyclique	Fragmentation faible de l'ion parent	Fragmentation faible de l'ion parent
Composé linéaire	Fragmentation importante de l'ion parent	Fragmentation importante de l'ion parent

4. Analyse GC- (FID, TCD, MS) et FTIR

Les analyses en GC- (FID, TCD, MS) et en FTIR effectuées sur des échantillons d'oxydation sous forme gazeuse permettent d'identifier ainsi que de quantifier les petites espèces non détectées en HRMS telles que les espèces dont le rapport m/z est inférieur à 50 (O_2 , H_2 , CO , CO_2 , H_2O , H_2O_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6) et les hydrocarbures non ionisés à l'aide des sources d'ionisation à pression atmosphérique, comme les alcanes.

5. Prédiction de l'énergie de dissociation de liaison (EDL) en utilisant l'intelligence artificielle

L'EDL, également connue en anglais sous le nom de BDE (bond dissociation energy), est une propriété essentielle pour évaluer la stabilité des molécules, leur réactivité chimique et la facilité avec laquelle les réactions de rupture de liaison peuvent se produire ³⁴.

Pour évaluer la BDE des carburants et des produits d'oxydation, un site web spécifique a été utilisé : le "Bond Dissociation Energy Estimator" (<https://bde.ml.nrel.gov/>)³⁴. Grâce à un modèle d'apprentissage automatique (machine learning), ce site est capable de prédire avec précision les BDE pour les molécules organiques en une fraction de seconde. Cette prédiction s'est avérée très utile pour différencier les voies réactionnelles favorables des moins favorables. De plus, elle nous a aidé dans certains cas à élaborer les mécanismes de fragmentation des différents isomères détectés par RP-UHPLC-HRMS. Nous constatons que l'hydrogène de la liaison C-H la moins énergétique a tendance à se déprotoner en mode APCI(-), tandis que la liaison C-C la moins forte a une propension à se dissocier dans la cellule de collision HCD.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé la méthodologie ainsi que la stratégie employée pour caractériser les produits d'oxydation collectés lors de nos expériences en réacteur auto-agité par jets gazeux. Les diverses techniques physico-chimiques que nous avons utilisées se complètent mutuellement et sont indispensables pour l'identification d'intermédiaires d'oxydation peu explorés, voire n'ayant jamais fait l'objet d'études précédentes.

- La dérivation à la 2,4-DNPH nous permet de confirmer la présence de la fonction C=O dans une espèce chimique donnée, tout en permettant également de distinguer les isomères carbonylés et non carbonylés.
- L'échange H/D nous apporte des informations sur la présence des groupes fonctionnels possédant un atome d'hydrogène labile (tels que les intermédiaires hydroxydes, hydroperoxydes et les acides carboxyliques).
- L'analyse MS/MS révèle les fragments constitutifs d'une espèce chimique, permettant ainsi la caractérisation partielle ou totale des produits d'oxydation.
- Les analyses GC et FTIR sont utilisées pour l'identification et la quantification des petites espèces qui ne sont pas détectées en HRMS.
- Un site web spécialisé "Bond Dissociation Energy Estimator" a permis de prédire les BDE des molécules organiques grâce à un modèle d'apprentissage automatique. Cette prédiction a aidé à distinguer les voies réactionnelles favorables et à élaborer les mécanismes de fragmentation des isomères détectés par RP-UHPLC-HRMS.

Les résultats de l'utilisation de ces méthodes sont présentés dans les chapitres suivants.

7. Références bibliographiques

1. Brady, O. L., CIII.—The use of 2 : 4-dinitrophenylhydrazine as a reagent for carbonyl compounds. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1931**, (0), 756-759.
2. Uchiyama, S.; Inaba, Y.; Kunugita, N., Derivatization of carbonyl compounds with 2, 4-dinitrophenylhydrazine and their subsequent determination by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography B* **2011**, 879 (17-18), 1282-1289.
3. Pilz, J.; Meineke, I.; Gleiter, C. H., Measurement of free and bound malondialdehyde in plasma by high-performance liquid chromatography as the 2,4-dinitrophenylhydrazine derivative. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications* **2000**, 742 (2), 315-325.
4. Bujok, J.; Gąsior-Głogowska, M.; Marszałek, M.; Trochanowska-Pauk, N.; Zigo, F.; Pavl'ak, A.; Komorowska, M.; Walski, T., Applicability of FTIR-ATR method to measure carbonyls in blood plasma after physical and mental stress. *BioMed Research International* **2019**, 2019.
5. Weber, D.; Davies, M. J.; Grune, T., Determination of protein carbonyls in plasma, cell extracts, tissue homogenates, isolated proteins: Focus on sample preparation and derivatization conditions. *Redox biology* **2015**, 5, 367-380.
6. Liu, J.-F.; Yuan, B.-F.; Feng, Y.-Q., Determination of hexanal and heptanal in human urine using magnetic solid phase extraction coupled with in-situ derivatization by high performance liquid chromatography. *Talanta* **2015**, 136, 54-59.
7. Oenning, A. L.; Morés, L.; Dias, A. N.; Carasek, E., A new configuration for bar adsorptive microextraction (BA μ E) for the quantification of biomarkers (hexanal and heptanal) in human urine by HPLC providing an alternative for early lung cancer diagnosis. *Analytica Chimica Acta* **2017**, 965, 54-62.
8. Rosenberger, W.; Beckmann, B.; Wrbitzky, R., Airborne aldehydes in cabin-air of commercial aircraft: Measurement by HPLC with UV absorbance detection of 2, 4-dinitrophenylhydrazones. *Journal of Chromatography B* **2016**, 1019, 117-127.
9. Jin, X.; Ballentine, R.; Gardner, W.; Melvin, M.; Pithawalla, Y.; Wagner, K.; Avery, K.; Sharifi, M., Determination of Formaldehyde Yields in E-Cigarette Aerosols: An Evaluation of the Efficiency of the DNPH Derivatization Method. *Separations* **2021**, 8, 151.
10. Szulejko, J. E.; Kim, K.-H., Derivatization techniques for determination of carbonyls in air. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2015**, 64, 29-41.
11. Safari, M.; Yamini, Y.; Tahmasebi, E.; Latifeh, F., Extraction and preconcentration of formaldehyde in water by polypyrrole-coated magnetic nanoparticles and determination by high-performance liquid chromatography. *Journal of Separation Science* **2015**, 38 (19), 3421-3427.
12. He, J.; Liu, J.; Liu, Y.; Liyin, Z.; Wu, X.; Song, G.; Hou, Y.; Wang, R.; Zhao, W.; Sun, H., Trace carbonyl analysis in water samples by integrating magnetic molecular imprinting and capillary electrophoresis. *RSC advances* **2021**, 11 (52), 32841-32851.
13. Belhadj, N.; Lailliau, M.; Benoit, R.; Dagaut, P., Experimental and kinetic modeling study of n-pentane oxidation at 10 bar, Detection of complex low-temperature products by Q-Exactive Orbitrap. *Combustion and Flame* **2022**, 235, 111723.
14. Belhadj, N.; Benoit, R.; Dagaut, P.; Lailliau, M.; Moreau, B.; Foucher, F., Low-temperature oxidation of a gasoline surrogate: Experimental investigation in JSR and RCM using high-resolution mass spectrometry. *Combustion and Flame* **2021**, 228, 128-141.
15. Benoit, R.; Belhadj, N.; Lailliau, M.; Dagaut, P., On the similarities and differences between the products of oxidation of hydrocarbons under simulated atmospheric conditions and cool flames. *Atmos. Chem. Phys.* **2021**, 21 (10), 7845-7862.

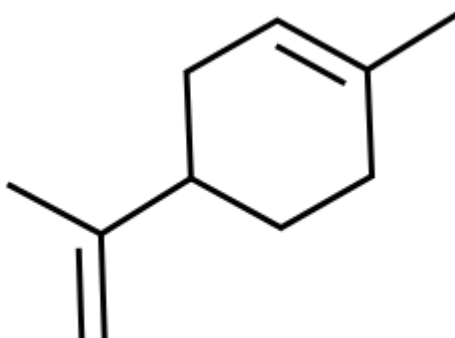
16. Belhadj, N.; Benoit, R.; Dagaut, P.; Lailliau, M.; Serinyel, Z.; Dayma, G.; Khaled, F.; Moreau, B.; Foucher, F., Oxidation of di-n-butyl ether: Experimental characterization of low-temperature products in JSR and RCM. *Combustion and Flame* **2020**, *222*, 133-144.
17. Belhadj, N.; Lailliau, M.; Benoit, R.; Dagaut, P., Experimental and kinetic modeling study of n-hexane oxidation. Detection of complex low-temperature products using high-resolution mass spectrometry. *Combustion and Flame* **2021**, *233*, 111581.
18. Belhadj, N.; Benoit, R.; Lailliau, M.; Glasziou, V.; Dagaut, P., Oxidation of diethyl ether: Extensive characterization of products formed at low temperature using high resolution mass spectrometry. *Combustion and Flame* **2021**, *228*, 340-350.
19. Uchiyama, S.; Noguchi, M.; Takagi, N.; Hayashida, H.; Inaba, Y.; Ogura, H.; Kunugita, N., Simple Determination of Gaseous and Particulate Compounds Generated from Heated Tobacco Products. *Chemical Research in Toxicology* **2018**, *31* (7), 585-593.
20. Kostyukevich, Y.; Kononikhin, A.; Popov, I.; Nikolaev, E., Analytical Description of the H/D Exchange Kinetic of Macromolecule. *Analytical Chemistry* **2018**, *90* (8), 5116-5121.
21. Ives, D. J. G., 20. Isotopic exchange reactions of organic compounds. Part II. A survey of the monocarboxylic acid series. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1938**, (0), 81-91.
22. Liu, D. Q.; Wu, L.; Sun, M.; MacGregor, P. A., On-line H/D exchange LC-MS strategy for structural elucidation of pharmaceutical impurities. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2007**, *44* (2), 320-329.
23. James, E. I.; Murphree, T. A.; Vorauer, C.; Engen, J. R.; Guttman, M., Advances in Hydrogen/Deuterium Exchange Mass Spectrometry and the Pursuit of Challenging Biological Systems. *Chemical Reviews* **2022**, *122* (8), 7562-7623.
24. Deng, B.; Lento, C.; Wilson, D. J., Hydrogen deuterium exchange mass spectrometry in biopharmaceutical discovery and development – A review. *Analytica Chimica Acta* **2016**, *940*, 8-20.
25. Belhadj, N.; Benoit, R.; Dagaut, P.; Lailliau, M., Experimental Characterization of Tetrahydrofuran Low-Temperature Oxidation Products Including Ketohydroperoxides and Highly Oxygenated Molecules. *Energy & Fuels* **2021**, *35* (9), 7242-7252.
26. Belhadj, N.; Benoit, R.; Dagaut, P.; Lailliau, M., Experimental characterization of n-heptane low-temperature oxidation products including keto-hydroperoxides and highly oxygenated organic molecules (HOMs). *Combustion and Flame* **2021**, *224*, 83-93.
27. Belhadj, N.; Benoit, R.; Dagaut, P.; Lailliau, M.; Serinyel, Z.; Dayma, G., Oxidation of di-n-propyl ether: Characterization of low-temperature products. *Proceedings of the Combustion Institute* **2021**, *38* (1), 337-344.
28. Dagaut, P.; Belhadj, N.; Benoit, R.; Dayma, G.; Lailliau, M.; Serinyel, Z. In *Ketohydroperoxides and Korcek mechanism identified during the oxidation of dipropyl ether in a JSR by high-resolution mass spectrometry*, MCS11 11th Mediterranean Combustion Symposium, 2019.
29. Büyükköroğlu, G.; Dora, D. D.; Özdemir, F.; Hızal, C., Chapter 15 - Techniques for Protein Analysis. In *Omics Technologies and Bio-Engineering*, Barh, D.; Azevedo, V., Eds. Academic Press: 2018; pp 317-351.
30. Neta, P.; Simón-Manso, Y.; Liang, Y.; Stein, S. E., Loss of H₂ and CO from protonated aldehydes in electrospray ionization mass spectrometry. *Rapid communications in mass spectrometry: RCM* **2014**, *28* 17, 1871-82.
31. Reinnig, M. C.; Warnke, J.; Hoffmann, T., Identification of organic hydroperoxides and hydroperoxy acids in secondary organic aerosol formed during the ozonolysis of different monoterpenes and sesquiterpenes by on-line analysis using atmospheric pressure chemical ionization ion trap mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2009**, *23* (11), 1735.

-
32. Liang, Y.; Simón-Manso, Y.; Neta, P.; Stein, S. E., Unexpected Gas-Phase Nitrogen–Oxygen Smiles Rearrangement: Collision-Induced Dissociation of Deprotonated 2-(N-Methylanilino)ethanol and Morpholinylbenzoic Acid Derivatives. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2022**, 33 (11), 2120-2128.
33. Demarque, D. P.; Crotti, A. E. M.; Vessecchi, R.; Lopes, J. L. C.; Lopes, N. P., Fragmentation reactions using electrospray ionization mass spectrometry: an important tool for the structural elucidation and characterization of synthetic and natural products. *Natural Product Reports* **2016**, 33 (3), 432-455.
34. St. John, P. C.; Guan, Y.; Kim, Y.; Kim, S.; Paton, R. S., Prediction of organic homolytic bond dissociation enthalpies at near chemical accuracy with sub-second computational cost. *Nature Communications* **2020**, 11 (1), 2328.

Chapitre IV

Résultats et discussion

Etude des intermédiaires d'oxydation du Limonène $C_{10}H_{16}$



Ce chapitre est consacré à la présentation des intermédiaires d'oxydation formés lors du processus d'oxydation d'un monoterpène, le limonène ($C_{10}H_{16}$), étudié durant cette thèse.

Dans le but d'observer l'oxydation du limonène, un composé relativement peu réactif dans le régime de flamme froide, une quantité de 1 % de limonène a été oxydée à une pression de 1 bar en présence d'un excès d'oxygène ($\phi = 0,5$, avec 28 % d' O_2 et 71 % de N_2), avec un temps de passage de 1,5 s, et à des températures variant de 520 à 800 K.

Les produits d'oxydation ont été analysés à l'aide de différentes techniques, notamment la FTIR, la FIA (HRMS), et la RP-UHPLC-HRMS. Les analyses effectuées par cette dernière méthode ont été réalisées en utilisant une colonne analytique C18 (Phenomenex Luna, 1,6 μm , 100 Å, 100 $\times$ 2,1 mm). La colonne était placée dans un four à température contrôlée maintenue à 40 °C. Les échantillons (3 μL) ont été élués en utilisant un mélange eau-ACN (acétonitrile) avec un débit de 250 $\mu L/min$, en suivant un gradient de 5 à 90 % d'ACN sur une durée de 33 minutes (Figure S.6, en Annexe).

Les profils expérimentaux obtenus par les techniques FTIR et HRMS sont présentés. Conformément aux indications du Chapitre II, les incertitudes expérimentales pour les analyses FTIR ont été estimées à un niveau compris entre 10 et 15 %, tandis que celles pour les analyses HRMS s'élèvent à 40 %.

L'ionisation des espèces séparées par RP-UHPLC a été effectuée à l'aide de la source d'ionisation APCI, tandis que celle des espèces injectées directement dans l'Orbitrap (mode FIA) a été réalisée avec la source HESI.

Les résultats de la caractérisation par échange H/D et la dérivation à la 2,4-DNPH, sont présentés dans le Tableau S.3, en Annexe.

1. Analyse des intermédiaires d'oxydation par FTIR

Bien que la conversion du combustible fût modérée dans les conditions citées ci-dessus, la production de produits de la flamme froide a pu être observée. La *Figure IV. 1* montre la variation des fractions molaires des produits simples mesurés par FTIR. Comme on peut le voir sur cette figure, les fractions molaires de plusieurs produits (CO , CO_2 , H_2O , $HCOOH$, CH_3COOH et C_2H_4) augmentent modérément jusqu'à environ 700 K. Le formaldéhyde commence à s'accumuler à une température bien plus basse en raison de la chimie à basse température. Au-delà de cette température, les taux de formation augmentent très significativement. En dessous de 700 K, aucune zone distincte de flamme froide avec un coefficient négatif de température n'a pu être observée dans nos conditions, probablement en raison du faible indice de cétane du combustible ($CN \sim 20$).

L'acide formique et l'acide acétique ont été générés en quantités similaires (production maximale de 400 ppm à environ 780-800 K), tandis que leur production a été moindre en dessous d'environ 700 K (20-50 ppm). Les fractions molaires d'éthylène et de propène ont été mesurées et ont présenté une variation similaire en fonction de la température, quoique celles de l'éthylène atteignent des valeurs environ 5 fois supérieures à celles du propène sur la gamme de température de 520 à 800 K.

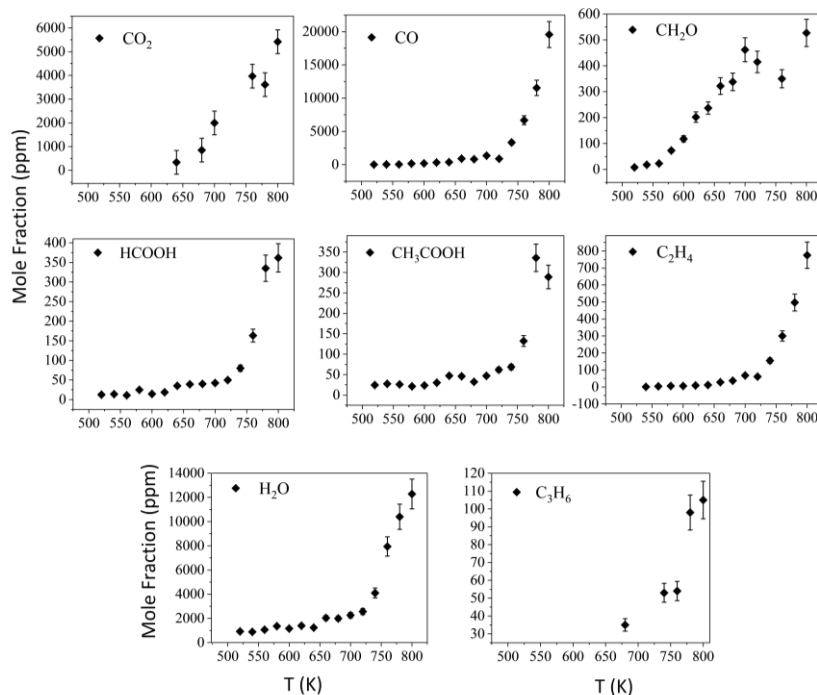


Figure IV. 1. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du limonène mesurées en ligne par FTIR.

2. Analyse des intermédiaires d'oxydation par HRMS

Des produits d'oxydation à basse température allant des hydroperoxydes aux produits poly-oxygénés ont été collectés par barbotage dans l'acétonitrile froid (273 K) comme expliqué dans le Chapitre II. Ensuite, ils ont été analysés par HRMS.

Le profil de signal HRMS du limonène, en fonction de la température du réacteur, est présenté dans la *Figure IV. 2*. Le carburant commence à réagir à des températures supérieures à 560 K. Sa consommation augmente significativement entre 560 et 600 K, puis ralentit à des températures plus élevées.

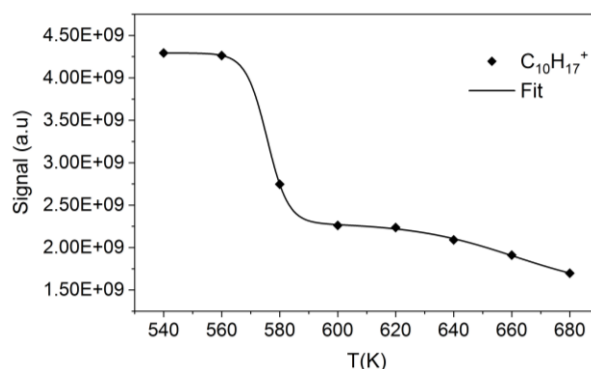


Figure IV. 2. Profil du signal HRMS du limonène en fonction de la température du JSR. Les données ont été obtenues après l'intégration du signal APCI (+) RP-UHPLC-HRMS. Une erreur d'environ 40 % est estimée pour ces mesures (15 % pour les expériences JSR et 25 % pour la collecte et les mesures HRMS).

2.1. Les diols et hydroperoxides ($C_{10}H_{16}O_2$)

Les hydroperoxydes se forment suite à la première addition d'oxygène sur le radical du carburant ($C_{10}H_{15}^{\bullet}$), comme décrit dans le Chapitre I, tandis que les diols résultent de la seconde addition d'oxygène sur le même radical. Ces espèces sont plus facilement ionisées en mode négatif. Les analyses LC-HRMS (APCI négatif) révèlent la présence d'au moins 8 isomères $C_{10}H_{15}O_2^-$ (m/z 167,1077) (Figure S.7, en Annexe), pouvant correspondre à des isomères ROOH, à des diols ou à des composés carbonylés (obtenus par l'ouverture du cycle du limonène). La confirmation de la présence des dernières espèces a été obtenue par réaction avec la DNPH (Figure IV. 3). Quelques isomères minoritaires (isomères élués à $t_r = 6,82, 8,25, 11,46$ et $12,66$ min) n'ont pas réagi avec la DNPH, pouvant également correspondre à des diols ou à des ROOH. Par ailleurs, l'observation d'un premier et d'un deuxième échange H/D confirme respectivement la présence des hydroperoxydes et des diols, comme le montre le Tableau S.2.

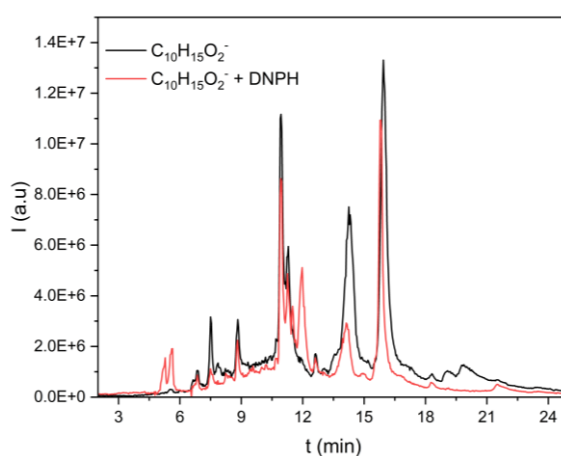


Figure IV. 3. Signal RP-UHPLC-HRMS (APCI négatif) des isomères $C_{10}H_{15}O_2^-$ (m/z 167,1077) avant (noir) et après (rouge) une réaction avec la 2,4-DNPH. L'intensité des isomères élués à $t_r = 6,82 ; 8,25 ; 11,46$ et $12,66$ min reste inchangée suite à l'addition de la DNPH suggérant ainsi que ces isomères peuvent correspondre à des diols ou à des hydroperoxydes formés lors de l'oxydation de limonène dans le JSR (10000 ppm, 1 bar ; $T = 640$ K ; $\phi = 0,5$; $\tau = 1,5$ s). Les autres isomères réagissant avec la DNPH peuvent correspondre à des composés carbonylés obtenus par l'ouverture du cycle du limonène.

2.2. Les produits issus du mécanisme de réaction de Waddington

Le mécanisme de Waddington consiste à oxyder une liaison $C=C$ par addition de $OH^{\bullet}$, puis de O_2 . Après transfert de l'atome H du groupement hydroxyle sur le peroxyde et décomposition, le radical hydroxyle est régénéré et deux composés carbonylés sont formés. Dans le cas de limonène, on trouve un groupe $C=C$ endo-cyclique et un autre exo-cyclique. Les deux groupes peuvent s'oxyder selon le mécanisme de Waddington. Le groupe exo-cyclique conduit à la formation d'une cétone, la 4-acetyl-1-methylcyclohexene, également désigné sous le nom de limonacétone ($C_9H_{14}O$) et de formaldéhyde alors que la réaction sur le groupe endo-cyclique abouti à la formation d'un isomère des hydroperoxydes et des diols, appelé isoprenyl-6-oxoheptanal, aussi connu sous le nom de limonaldéhyde ($C_{10}H_{16}O_2$). Le Schéma IV. 1 illustre les mécanismes d'oxydation des deux groupes $C=C$ du limonène.

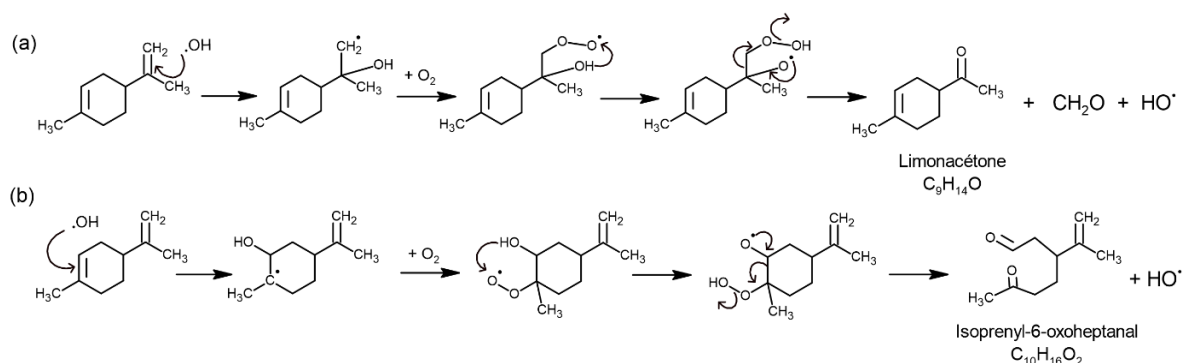


Schéma IV. 1. Oxydation de la double liaison exo-cyclique (a) et de la double liaison endo-cyclique (b) du limonène via le mécanisme de Waddington. L'oxydation du groupe $C=C$ exo-cyclique conduit à la formation de 4-acetyl-1-méthylcyclohexène ($C_9H_{14}O$) et de formaldéhyde alors que l'oxydation du groupe $C=C$ endo-cyclique abouti à la formation d'isoprényl-6-oxoheptanal ($C_{10}H_{16}O_2$).

Plusieurs isomères $C_9H_{14}O$ et $C_{10}H_{16}O_2$ ont été détectés par RP-UHPLC-HRMS ($C_9H_{15}O^+$, m/z 139,1117 et $C_{10}H_{17}O_2^+$, m/z 169,1223 respectivement), comme illustré dans la Figure IV. 4. Parmi les isomères $C_{10}H_{17}O_2^+$, l'isoprényle-6-oxoheptanal a été détecté à 13,79 minutes suite à l'injection d'un standard (Figure S.8 (a), en Annexe). Le spectre MS/MS obtenu à partir de la fragmentation des produits élués à 13,79 minutes correspond exactement à celui de l'isoprényle-6-oxoheptanal, ce qui confirme la présence de cette espèce parmi les produits d'oxydation du limonène (Figure S.8 (b), en Annexe). Le profil de son signal HRMS a été tracé en fonction de la température du réacteur (Figure IV. 5). Sa formation atteint son maximum à environ 640 K.

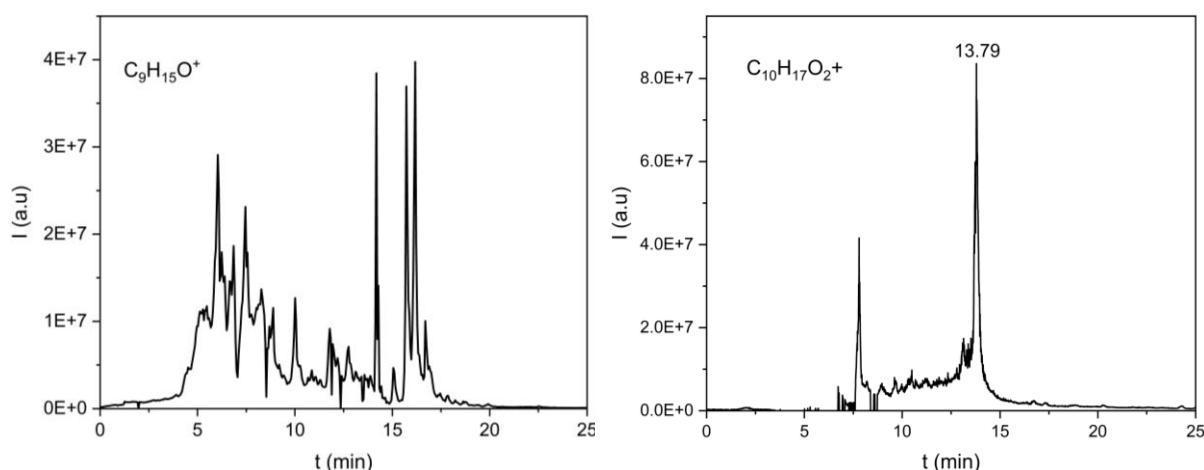


Figure IV. 4. Chromatogrammes des isomères $C_9H_{14}O$ ($C_9H_{15}O^+$, m/z 139,1117) (à gauche) et des isomères $C_{10}H_{16}O_2$ ($C_{10}H_{17}O_2^+$, m/z 169,1223) formés durant l'oxydation du limonène dans le JSR (10000 ppm, 1,013 bar, $T = 620$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 1,5$ s). Les analyses ont été réalisées par RP-UHPLC-APCI (+).

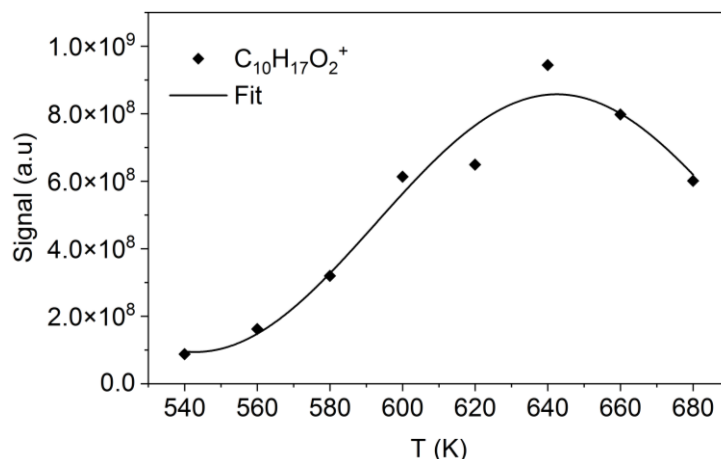


Figure IV. 5. Profil du signal HRMS de l'isoprenyl-6-oxoheptanal en fonction de la température du JSR. Les données ont été obtenues après l'intégration du signal APCI (+) RP-UHPLC-HRMS. Une erreur de 40 % est estimée pour ces mesures (15 % pour les expériences JSR et 25 % pour la collecte et les mesures MS).

Le composé 4-acetyl-1-methylcyclohexene ($C_9H_{14}O$), formé par l'oxydation de la liaison $C=C$ exo-cyclique (**Schéma IV. 1** (a)) a été identifié par l'étude des spectres MS/MS des isomères élués. La présence de la fonction $C=O$ a été confirmée par la dérivation à la 2,4-DNPH. Presque tous les isomères $C_9H_{15}O^+$ (m/z 139,1117) ont réagi avec la DNPH, comme le montre la Figure S.9 dans l'Annexe. Un mécanisme de fragmentation pour le limonacétone a été proposé et est présenté dans l'Annexe, Schéma S.1. Les fragments obtenus conformément à ce mécanisme sont dominants à un temps de rétention de 15,89 minutes, comme illustré dans la Figure S.10 de l'Annexe. C'est pourquoi nous avons supposé que la limonacétone est élue à un temps de rétention de 15,89 minutes.

Dans les récentes modélisations cinétiques du mécanisme de Waddington ¹, il a été constaté que les structures chimiques exercent une influence sur les barrières d'énergie associées à l'étape de dissociation. Les auteurs ont relevé que cette influence est renforcée par le degré de substitution de l'atome de carbone portant le groupe $-OH$; cela semble concorder avec le signal plus élevé détecté pour $C_{10}H_{16}O_2$, qui possède l'atome de carbone le plus substitué portant un groupe peroxy. De plus, il a été précédemment démontré que la double liaison endo est plus réactive que le $C=C$ exo ².

On notera que l'isoprényl-6-oxoheptanal et le 4-acetyl-1-methylcyclohexene sont signalés comme produits d'oxydation du limonène dans des conditions troposphériques dans la littérature ³⁻⁵.

2.3. Les hydroperoxydes oléfiniques, hydroxy-carbonylés et leurs isomères ($C_{10}H_{14}O_2$)

Les analyses LC-HRMS (APCI positif) ont révélé la présence d'au moins 10 isomères $C_{10}H_{15}O_2^+$ (m/z 167,1066) (Figure IV. 6). Ces isomères pourraient représenter une variété de composés, notamment des hydroperoxydes oléfiniques, des hydroxy-carbonylés, des acides carboxyliques, ainsi que des composés carbonylés tels que des dicarbonylés. Ces derniers pourraient résulter de l'ouverture du cycle du limonène grâce à des mécanismes réactionnels spécifiques.

Grâce à la dérivation à la DNPH, il a été possible de distinguer les hydroperoxydes oléfiniques des autres isomères possédant une fonction $C=O$. Les isomères élués à $t_r = 6,10, 6,28, 6,62, 8,07, 8,15$ et

13,78 minutes ont réagi avec la DNPH, ce qui suggère qu'ils pourraient être des hydroxy-carbonylés, des acides carboxyliques ou des composés dicarbonylés.

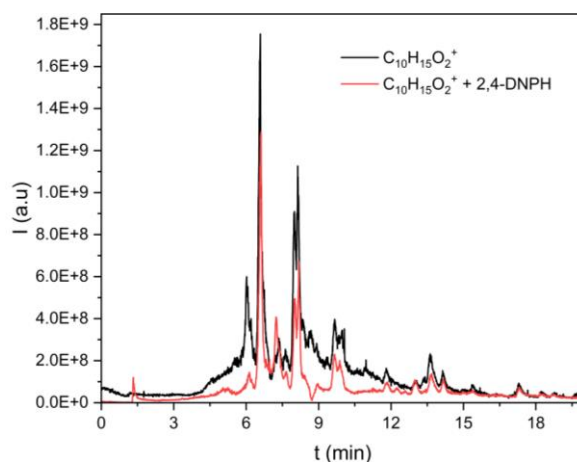


Figure IV. 6. Chromatogrammes des isomères $C_{10}H_{15}O_2^+$ (m/z 167,1066) formés lors de l'oxydation du limonène dans le JSR (10000 ppm, 1,013 bar, $T = 640$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 1,5$ s), avant (noir) et après (rouge) une réaction avec la 2,4-DNPH.

Un exemple des acides carboxyliques est l'acide périllique $C_{10}H_{14}O_2$ qui pourrait résulter de l'arrachage d'un atome d'hydrogène sur le groupe méthyle du limonène, suivie d'une peroxydation, de la réaction avec un radical peroxy ($ROO^\bullet + ROO^\bullet \rightarrow RO^\bullet + RO^\bullet + O_2$) et de la réaction avec O_2 , aboutissant à l'aldéhyde correspondant comme le montre le *Schéma IV. 2*. Ensuite, cet aldéhyde pourrait s'oxyder à son tour pour donner l'acide carboxylique correspondant selon un mécanisme similaire à celui proposé par Madronich et al.⁶ pour la formation de l'acide acétique à partir de l'acétaldéhyde. Nous avons suivi l'acide périllique dans nos échantillons à l'aide d'un standard et avons détecté des traces de ce produit co-élué avec un isomère. Nos résultats indiquent que cette voie d'oxydation est d'importance mineure dans nos conditions expérimentales. Toutefois, le spectre MS/MS des autres isomères qui ont réagi avec la DNPH ne montre aucun fragment correspondant à la présence d'une fonction acide (perte de CO_2 à partir de l'ion parent), ce qui les classe plutôt comme des céto-hydroxydes ou des produits dicarbonylés.

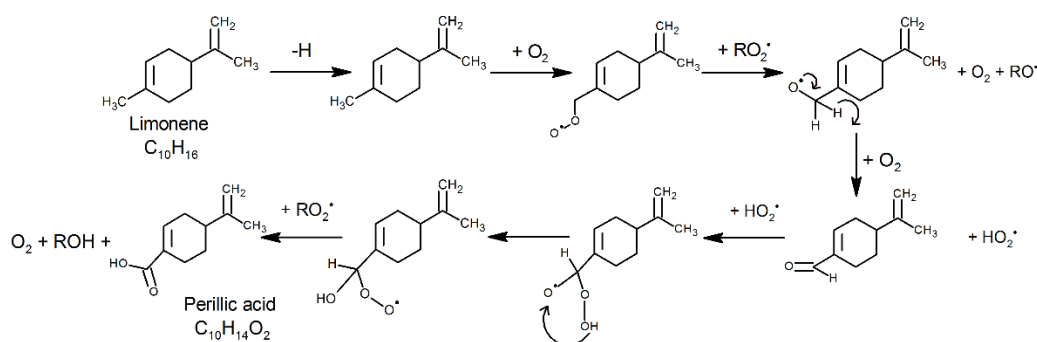
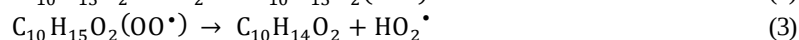
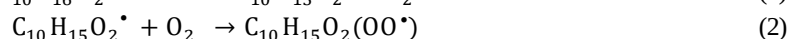
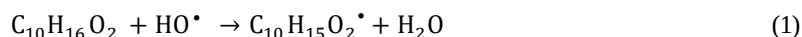


Schéma IV. 2. Voie de formation proposée pour l'acide périllique $C_{10}H_{14}O_2$ lors de l'oxydation du limonène.

De plus, les isomères $C_{10}H_{16}O_2$ ont la capacité de subir une oxydation suivie de la perte d' $HO_2^\bullet$, entraînant ainsi la formation d'isomères $C_{10}H_{14}O_2$ selon les équations suivantes :



Par exemple, l'oxydation de l'isoprényl-6-oxo-heptanal peut mener à la formation de trois isomères $C_{10}H_{14}O_2$. En calculant l'énergie de dissociation des liaisons C-H de ce composé à l'aide du site "BDE estimator" (cf. Chapitre III), nous constatons que l'isomère le plus susceptible de se former est l'isomère A (Figure IV. 7), en raison de la faiblesse d'énergie de dissociation de la liaison C-H_a et C-H_b. En utilisant également le site "BDE estimator", les énergies de dissociation des liaisons C-H et C-C de l'isomère A ont été calculées pour obtenir des indications sur le mécanisme de fragmentation qui s'est produit dans la cellule de collision. L'énergie de dissociation de liaison la plus faible correspondait à la liaison entre le carbone en position α par rapport à la fonction cétone et celle qui est en position α du groupe C=C, comme le montre la Figure S.11, en Annexe ($BDE_{C-C} = 69,8$ Kcal/mol). La dissociation de cette liaison dans la HCD entraîne la formation du fragment $C_7H_9O^+$, qui est l'un des fragments principaux dans le spectre MS/MS en mode positif de l'isomère élué à $t_r=6,62$ min, comme c'est illustré dans la Figure IV. 8. De plus, pour confirmer la présence de cette espèce dans notre échantillon, le spectre MS/MS en mode négatif à $t_r=6,62$ min a été étudié. Selon les calculs des énergies de dissociation, la liaison C-H la plus faible correspond à la perte de l'hydrogène allylique porté par le carbone secondaire ($BDE_{C-H} = 83,8$ Kcal/mol). Dans ce contexte, nous avons estimé que, en mode APCI (-), la déprotonation se produit par l'arrachement de ce proton. En conséquence, nous avons proposé un mécanisme de fragmentation pour l'isomère $C_{10}H_{14}O_2$ (A) déprotoné, tel qu'illustré dans le Schéma IV. 3. Les deux fragments résultant de ce mécanisme sont identiques à ceux observés dans le spectre MS/MS en mode négatif de l'isomère $C_{10}H_{14}O_2$ élué à $t_r=6,62$ min, comme présenté dans la Figure IV. 9. Cela confirme la présence de cette espèce dans l'échantillon du limonène oxydé.

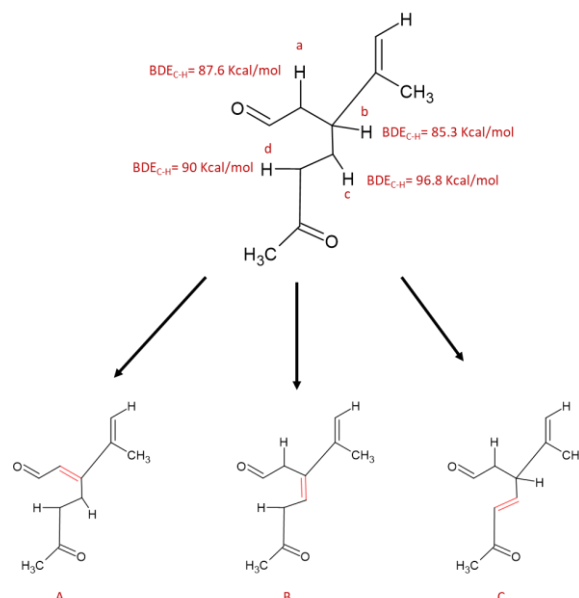


Figure IV. 7. Les énergies de liaison C-H de l'isomère isoprényl-6-oxo-heptanal $C_{10}H_{16}O_2$ et les différents isomères $C_{10}H_{14}O_2$ qui peuvent se former à partir de cette espèce. L'isomère A est le plus susceptible de se former en raison de la faible énergie de dissociation des liaisons C-H_a et C-H_b par rapport à d'autres liaisons C-H.

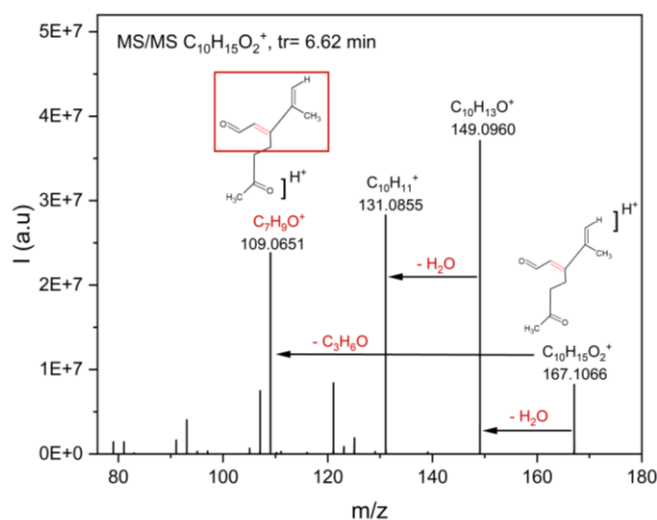


Figure IV. 8. Spectre MS/MS en mode positif de l'isomère $C_{10}H_{14}O_2$ élué à un $tr= 6,62$ min.

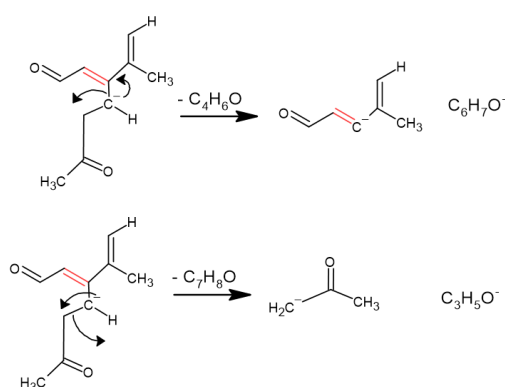


Schéma IV. 3. Mécanisme de fragmentation proposé pour l'isomère $C_{10}H_{14}O_2$ (A) déprotoné.

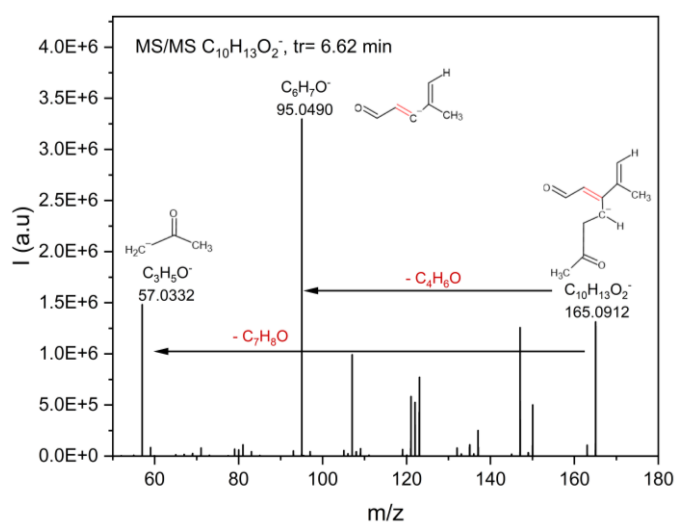


Figure IV. 9. Spectre MS/MS en mode négatif de l'isomère $C_{10}H_{14}O_2$ élué à un $tr= 6,62$ min.

2.4. Les éthers cycliques et composés carbonylés ($C_{10}H_{14}O$)

L'oxydation du limonène peut produire divers isomères d'éthers cycliques et de composés carbonylés ($C_{10}H_{14}O$). Les analyses RP-HPLC-HRMS en mode positif ont révélé la présence d'une dizaine d'espèces $C_{10}H_{15}O^+$ (m/z 151,1116). La dérivation à la DNPH a permis de distinguer les isomères dotés d'une fonction carbonyle (cétones ou aldéhydes) de ceux qui en sont dépourvus (éthers cycliques), comme illustré dans la *Figure IV. 10*. Durant l'oxydation du limonène dans le JSR, on trouve que les carbonylés prédominent par rapport aux éthers cycliques.

Parmi les isomères élués, trois pics intenses sont observés, correspondant à des produits carbonylés (temps de rétention : 11,46, 13,54 et 20,14 minutes). Conformément à ce qui est mentionné dans le Chapitre III, il est établi que les aldéhydes fragmentés dans une HCD perdent un groupe CO à partir de l'ion parent ($C_{10}H_{15}O^+$ dans notre cas). Le fragment correspondant à $[M+H-CO]^+$ est prédominant à 13,54 et 20,14 minutes (voir Annexe, Figure S.12), suggérant ainsi que les isomères élués à ces temps sont probablement des aldéhydes, tandis que les autres produits carbonylés pourraient correspondre à des cétones, comme par exemple l'isomère élué à 16,40 minutes. L'étude du spectre MS/MS de ce dernier a permis de confirmer son identification en tant que 6-isopropényl-3-méthyl-2-cyclohexèn-1-one, également connu sous le nom d'isopipériténone. Comme le montre la *Figure IV. 11*, le fragment $C_7H_9O^+$ résultant de la perte d'un groupement C_3H_6 à partir de l'ion parent prédomine nettement. La présence conjointe de ce dernier et du fragment $C_6H_7O^+$ indique que la fonction C=O est localisée sur le cycle à 6 atomes de carbone du limonène. En outre, la présence de la double liaison exo-cyclique en position β par rapport à la fonction cétone facilite la dissociation de la liaison entre le groupement propenyl et le cycle, rendant cette réaction plus aisée ($BDE_{C-C} = 89.5$ kcal/mol). Par conséquent, cela conduit à la formation plus facile du fragment $C_7H_9O^+$ par rapport à d'autres isomères, tels que le 5-isopropényl-2-méthyl-2-cyclohexèn-1-one ($BDE_{C-C} = 94.3$ kcal/mol).

Il convient de mentionner que la caractérisation complète de la structure des autres isomères s'est révélée irréalisable, en raison de la co-fragmentation des ions des isomères $C_{10}H_{15}O^+$ (m/z 151,1116) avec ceux des ions des isomères $C_9H_{11}O_2^+$ (m/z 151,0752).

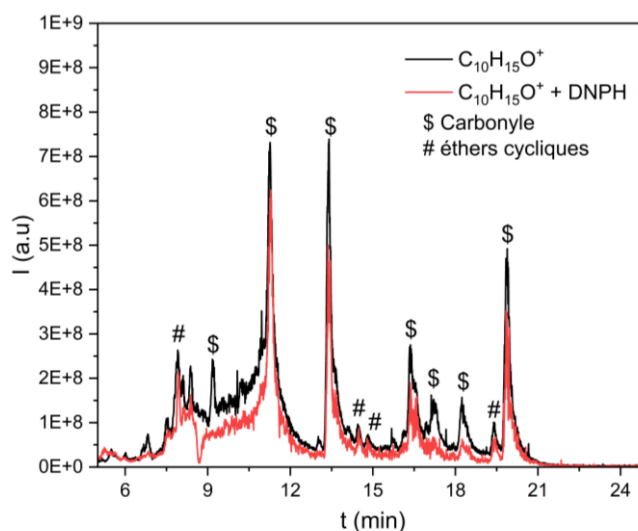


Figure IV. 10. Chromatogramme des isomères $C_{10}H_{14}O$ ionisés en mode positif ($C_{10}H_{15}O^+$, m/z 151,1116) et formé durant l'oxydation du limonène dans le JSR (10000 ppm, 1,013 bar, $T = 640$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 1,5$ s). Comparaison du signal avant (noir) et après (rouge) dérivation à la DNPH.

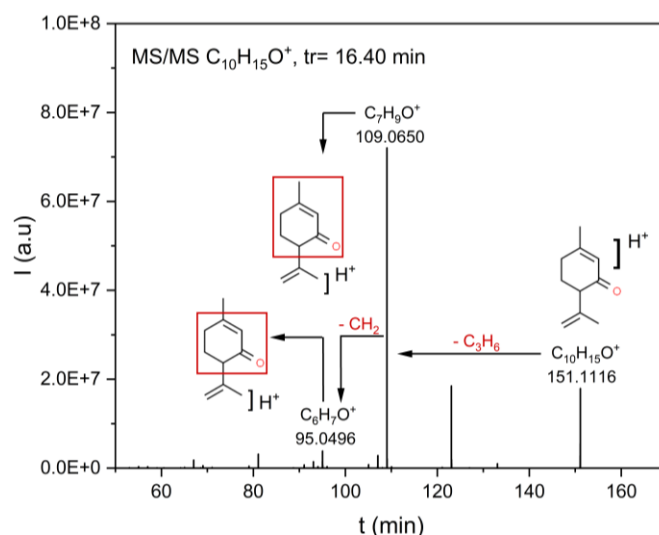


Figure IV. 11. Spectre MS/MS de l'isomère $C_{10}H_{15}O^+$ élué à $t_r = 16,40$ min, formé dans le JSR (10000 ppm, 1,013 bar, $T = 620$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 1,5$ s).

2.5. Les cétohydroperoxydes (CHPs) et leurs isomères ($C_{10}H_{14}O_3$)

Les CHPs sont obtenus grâce à la deuxième addition d'oxygène au radical du carburant, conformément à l'explication présentée dans le Chapitre 1. Un sous-ensemble des voies de formation des CHPs est présenté dans le Schéma S.2. Les analyses RP-UHPLC-HRMS ont révélé la présence d'au moins une quinzaine d'isomères $C_{10}H_{15}O_3^+$ (m/z 183,1016) comme le montre la Figure IV. 12. La présence du groupe OOH a été vérifiée en utilisant l'échange H/D avec D_2O . Les résultats de cet échange sont présentés dans le Tableau S.2, en Annexe. Cependant, un second échange H/D plus faible, qui pourrait être dû à la présence de deux groupes OH dans les isomères, a été observé. Par ailleurs, la confirmation de la présence de la fonction C=O a été obtenue grâce à une dérivation à la DNPH. Il est à noter que tous les isomères $C_{10}H_{15}O_3^+$ ont réagi avec la DNPH, à l'exception de celui élué à environ 8,55 minutes, tel qu'illustré dans la Figure S.13, en Annexe. Cette observation suggère que cet isomère pourrait correspondre à un hydroxy-hydroperoxyde oléfinique.

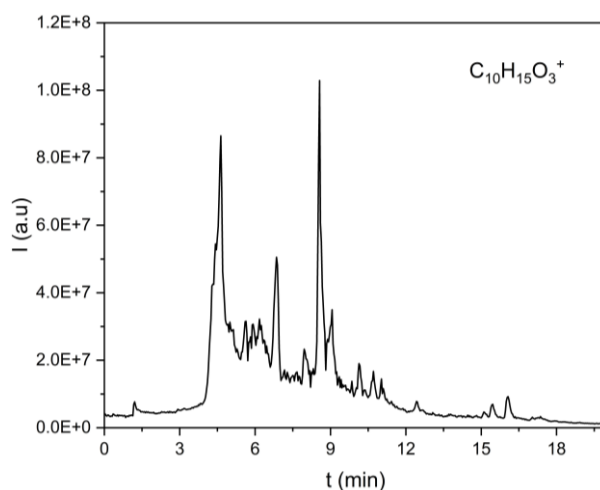


Figure IV. 12. Chromatogramme des isomères $C_{10}H_{15}O_3^+$ (m/z 183,1016) correspondant au CHPs et leurs isomères formés lors de l'oxydation du limonène dans le JSR (10000 ppm, 1,013 bar, $T = 640$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 1,5$ s). Les analyses ont été réalisées par RP-UHPLC-APCI-HRMS.

Grâce à l'analyse des spectres MS/MS des isomères élués à environ 4,6 minutes, nous avons pu confirmer la structure chimique de l'isomère #6 des CHPs (Figure S.14, Annexe). Le spectre MS/MS ainsi que le mécanisme de fragmentation de cet isomère sont illustrés dans la Figure IV. 13. De plus, le chromatogramme correspondant à $C_{10}H_{15}O_3^+$ et le profil du fragment principal $C_7H_9O^+$ sont présentés dans la Figure IV. 14, démontrant une concordance parfaite entre ces deux ions à $t_r \sim 4.6$ min. La formation de cet isomère est favorisée par un transfert d'hydrogène de type 1,6, conduisant ainsi à la production du CHP #6 (Figure S.15, Annexe). Néanmoins, tel qu'évoqué antérieurement au Chapitre III, il est à noter que la perte d'un neutre de 34 Da (correspondant à la perte de H_2O_2) à partir des ions moléculaires protonés représente une voie de fragmentation caractéristique pour les ROOH⁷. Lors de l'analyse des produits d'oxydation du limonène, un signal MS significatif ($1,09E8$) a été enregistré pour les CHPs et les isomères ($C_{10}H_{15}O_3^+$), tandis qu'un fragment de moindre intensité ($C_{10}H_{13}O^+$, m/z 135,08018) correspondant à la perte de H_2O_2 (signal MS de $1,79E5$) a été observé aux alentours de 4,65 minutes. La présence de ce fragment atteste la présence de la fonction OOH dans l'isomère élué à $t_r=4,6$ min, et sa réaction avec la DNPH (Figure S.13, en Annexe) confirme la présence de la fonction $C=O$.

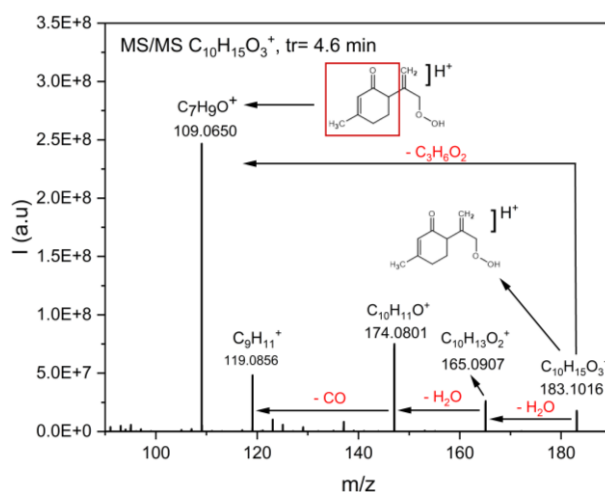


Figure IV. 13. Spectre MS/MS de l'isomère $C_{10}H_{15}O_3^+$ (m/z 183,1016) élué à $t_r = 4,6$ min.

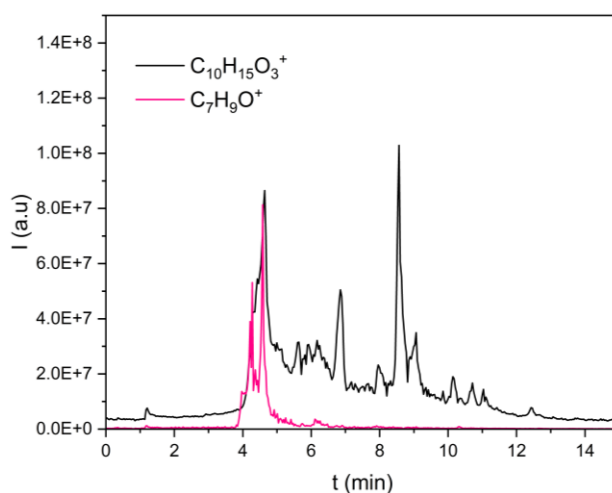


Figure IV. 14. Chromatogramme des isomères $C_{10}H_{15}O_3^+$ (m/z 183,1016) et le profil du fragment $C_7H_9O^+$ (m/z 109,0650). Le fragment se forme de manière significative à $t_r=4,65$ min indiquant que c'est un fragment spécifique à l'isomère élué à ce temps de rétention.

Les CHPs présentent une certaine instabilité et subissent une décomposition via divers mécanismes. Parmi ces mécanismes, le mécanisme de Korcek se distingue, générant des composés carbonylés (aldéhydes ou cétones) ainsi que des acides carboxyliques suite à la décomposition des γ -CHPs, comme décrit dans le Chapitre I. Parmi les 18 CHPs proposés (voir Figure S.14, en Annexe), cinq isomères (#4, #5, #15 et #18) pourraient subir une décomposition selon le mécanisme de Korcek. Cependant, seule l'isomérisation de l'isomère #4 pourrait conduire à la formation d'un intermédiaire organique cyclique peroxydé, s'établissant entre les groupes carbonyle et hydroperoxyde. À la suite de l'ouverture du cycle, les trois autres isomères généreraient des isomères $C_{10}H_{14}O_3$.

En étudiant les spectres MS/MS des isomères $C_{10}H_{14}O_3$ dans les deux modes positif et négatif, nous avons confirmé la présence d'un produit résultant du mécanisme de Korcek pour l'isomère #18 à $t_r=6,9$ min. Le Schéma IV. 4 présente son mécanisme de formation, tandis que la Figure IV. 15 illustre son spectre MS/MS en mode positif et le mécanisme de fragmentation.

Conformément aux détails exposés dans le Chapitre III, la perte de CO_2 en mode négatif à partir de l'ion parent, ainsi que la perte de CO à partir du même ion, confirme respectivement la présence d'une fonction acide et d'un groupe aldéhyde dans la molécule. À un $t_r=6,9$ min, en plus des fragments détectés en mode positif et présentés dans la Figure IV. 15, un fragment correspondant à $[M-H-CO_2]^-$ ($C_9H_{13}O^-$, m/z 137,0961) et un autre $[M-H-CO]^-$ ($C_9H_{13}O_2^-$, m/z 153,0909) ont été observés en mode négatif (Figure S.16, Annexe). Ces observations indiquent clairement la présence des fonctions acide et aldéhydique dans l'isomère élué.

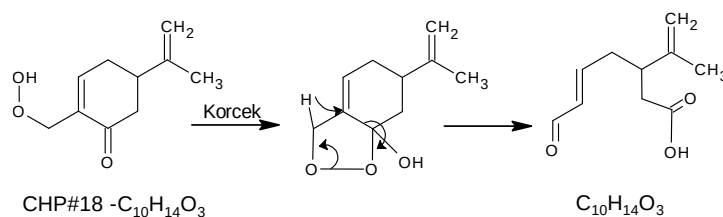


Schéma IV. 4. Décomposition du CHPs #18 selon le mécanisme de Korcek. Un autre isomère du $C_{10}H_{14}O_3$ possédant une fonction acide et un aldéhyde, a été formé.

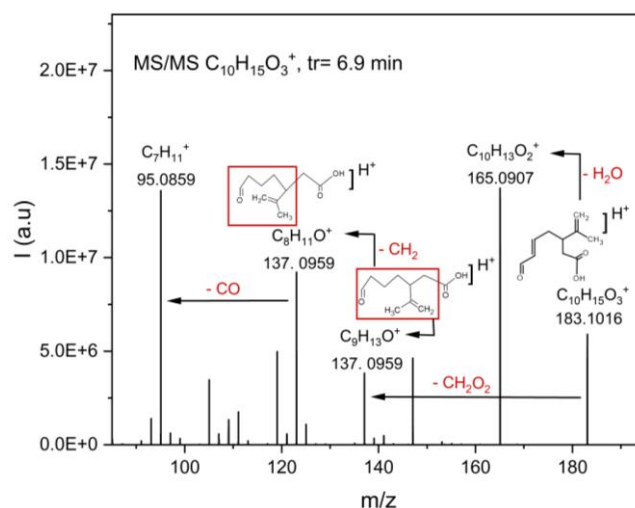


Figure IV. 15. Spectre MS/MS de l'isomère $C_{10}H_{15}O_3^+$ (m/z 183,1016) élué à un $t_r=6,9$ min et ses mécanismes de fragmentation. La perte de CH_2O_2 (fragment $C_9H_{13}O^+$) à partir l'ion parent $C_{10}H_{15}O_3^+$ confirme la présence de la fonction acide, et la perte de CH_2 à partir du fragment $C_9H_{13}O^+$ (fragment $C_8H_{11}O^+$) suggère que la fonction acide est liée à un méthylène.

Pour l'isomère #4 des CHPs, le mécanisme de Korcek produit un composé carbonylé ($C_9H_{12}O$) et de l'acide formique (CH_2O_2) (Schéma IV. 5). Les deux produits ont été détectés dans notre étude. Les analyses RP-UHPLC-HRMS ont mis en évidence la présence d'environ 8 isomères $C_9H_{13}O^+$ (m/z 137,0958), parmi lesquels un unique isomère a réagi avec la 2,4-DNPH (isomère à $tr = 7$ min) comme illustré dans la Figure IV. 16. Son spectre MS/MS met en évidence un seul fragment majoritaire, $C_7H_9^+$ (m/z 93,0702) (Figure IV. 17), ce qui suggère que la fonction $C=O$ ne se localise pas sur le cycle du limonène. Enfin, suite à la dérivation à la DNPH et à l'étude du spectre MS/MS à $tr = 7$ min présenté dans la Figure IV. 17, il a été possible d'identifier que l'isomère élué à ce temps est l'isomère $C_9H_{12}O$ obtenu par décomposition du CHP #4 via le mécanisme de Korcek.

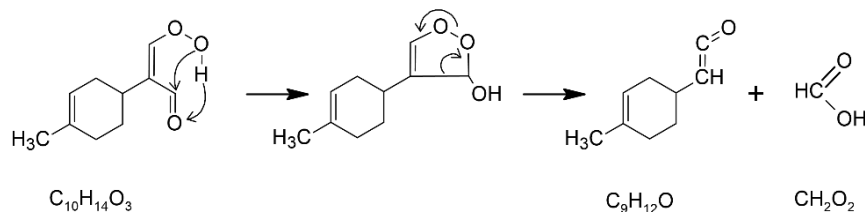


Schéma IV. 5. Décomposition de l'isomère $C_{10}H_{14}O_3$ #4 selon le mécanisme de Korcek. Un composé carbonylé ($C_9H_{12}O$) et de l'acide formique (CH_2O_2) sont produits.

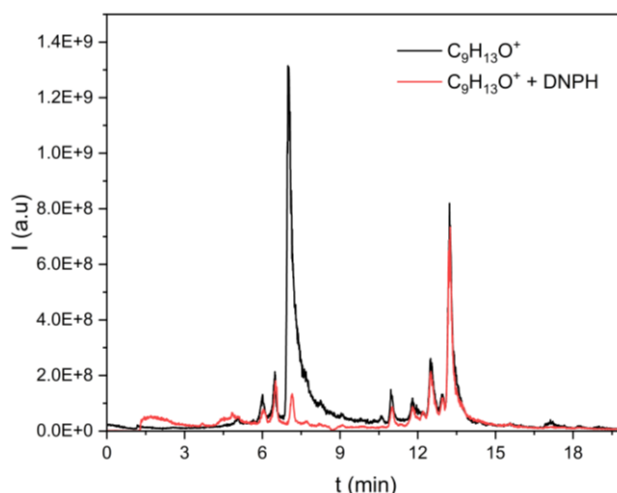


Figure IV. 16. Chromatogrammes des isomères $C_9H_{12}O$ ionisés par APCI (+) ($C_9H_{13}O^+$, m/z 137,0958) formés lors de l'oxydation du limonène dans le JSR (10000 ppm, 1,013 bar, $T = 640$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 1,5$ s). Comparaison du signal avant (noir) et après (rouge) dérivation à la DNPH.

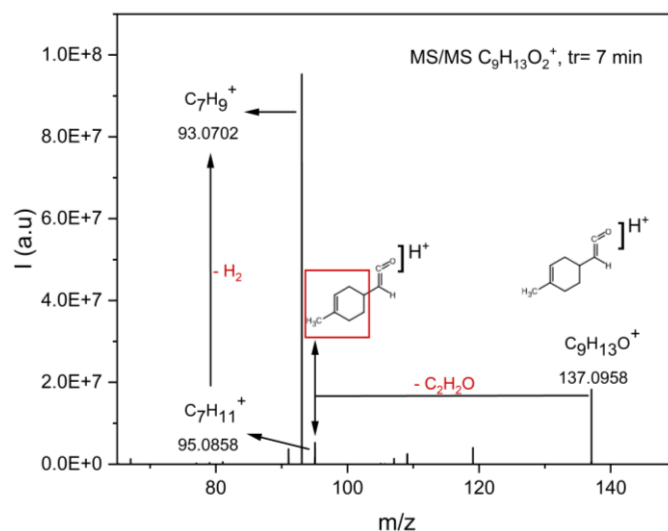


Figure IV. 17. Spectre MS/MS de l'isomère $C_9H_{13}O^+$ élué à $tr= 7$ min et son mécanisme de fragmentation. Le fragment $C_7H_9^+$ suggère que la fonction cétone ne se situe pas sur le cycle à 6 atomes de carbone.

Le profil du signal HRMS des divers isomères $C_{10}H_{15}O_3^+$ en fonction de la température du réacteur a été tracé et est présenté dans la *Figure IV. 18*. Le taux de formation de ces isomères atteint son maximum à environ 620 K.

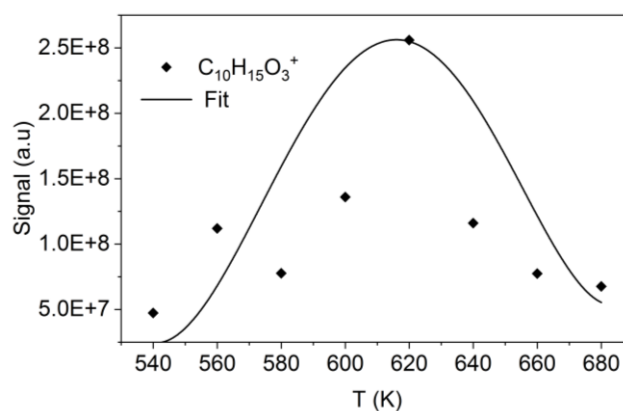


Figure IV. 18. Profil du signal HRMS des CHPs et leurs isomères en fonction de la température du JSR. Les données ont été obtenues suite à une FIA et à l'aide de l'HESI (+). Une erreur de 40 % est estimée pour ces mesures (15 % pour les expériences JSR et 25 % pour la collecte et les mesures HRMS).

2.6. Les dicétones et leurs isomères ($C_{10}H_{12}O_2$)

Comme mentionné précédemment, les CHPs subissent une décomposition via divers mécanismes. En plus de la décomposition selon le mécanisme de Korcek, on trouve d'autres mécanismes décrits dans la littérature tels que la réaction de déshydratation spontanée conduisant à la formation de dicétones⁸.

Les analyses RP-UHPLC-HRMS ont mis en évidence la présence d'au moins 7 isomères $C_{10}H_{13}O_2^+$ (m/z 165,0910). Les dicétones ont été différenciées des autres isomères suite à leur dérivation à la DNPH

comme le montre la *Figure IV. 19*. Les isomères ayant des temps de rétention de 8,54, 10,02, 11,5 et 12,05 minutes correspondent à des dicétones, tandis que les autres isomères pourraient être attribués à d'autres composés ne contenant pas de fonction C=O, tels que les diols di-oléfiniques. Le profil de signal HRMS des dicétones et leurs isomères a été tracé en fonction de la température du réacteur et il est illustré dans la *Figure IV. 20*. Leur taux de formation atteint son maximum à environ 620 K comme c'était le cas pour les CHPs.

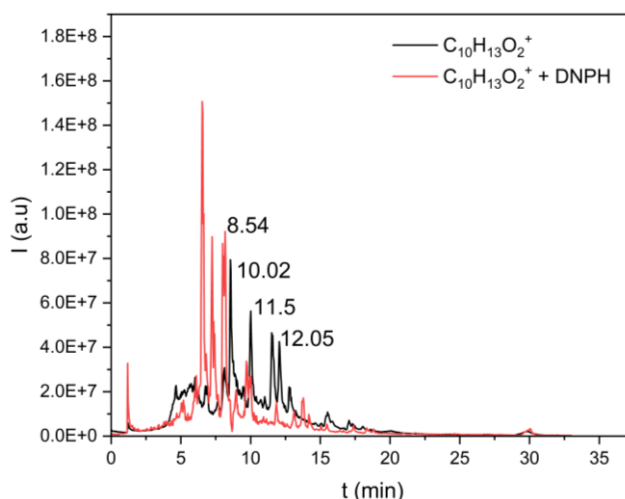


Figure IV. 19. Chromatogrammes des isomères $C_{10}H_{12}O_2$ ionisés en mode positif ($C_{10}H_{13}O_2^+$, m/z 165,0910) et formés durant l'oxydation du limonène dans le JSR (10000 ppm, 1,013 bar, $T=640$ K, $\phi=0,5$, $\tau=1,5$ s). Comparaison du signal avant (noir) et après (rouge) dérivation à la 2,4-DNPH.

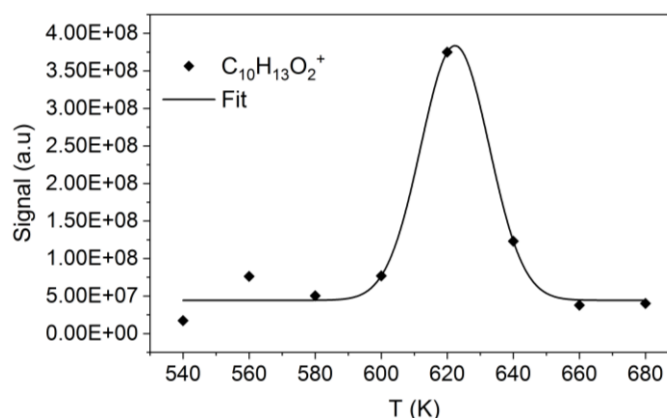


Figure IV. 20. Profil du signal HRMS des dicétones et leurs isomères en fonction de la température du JSR. Les données ont été obtenues suite à une FIA et à l'aide de l'HESI (+). Une erreur de 40 % est estimée pour ces mesures (15 % pour les expériences JSR et 25 % pour la collecte et les mesures HRMS).

2.7. Les acides carboxyliques $C_{10}H_{16}O_3$ et leurs isomères

Dans le cadre de cette étude, des isomères $C_{10}H_{16}O_3$ ont été détectés. L'oxydation de l'isoprényl-6-oxoheptanal pourrait être à l'origine de l'un des isomères de $C_{10}H_{16}O_3$, résultant d'une séquence

réactionnelle impliquant l'addition de $\text{HO}_2^\bullet$ sur le groupe aldéhyde $\text{C}=\text{O}$, suivie d'une réaction avec $\text{RO}_2^\bullet$ pour former deux radicaux $\text{RO}^\bullet$ qui, à leur tour peuvent réagir avec O_2 ($\text{RO}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{RH}(\text{O}) + \text{HO}^\bullet$), comme illustré dans le *Schéma IV. 6*. Cette voie réactionnelle peut conduire à la formation de l'acide limononique ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$), qui a été détecté dans cette étude et signalé comme produit d'oxydation du limonène dans des conditions troposphériques^{3-5,9-12}.

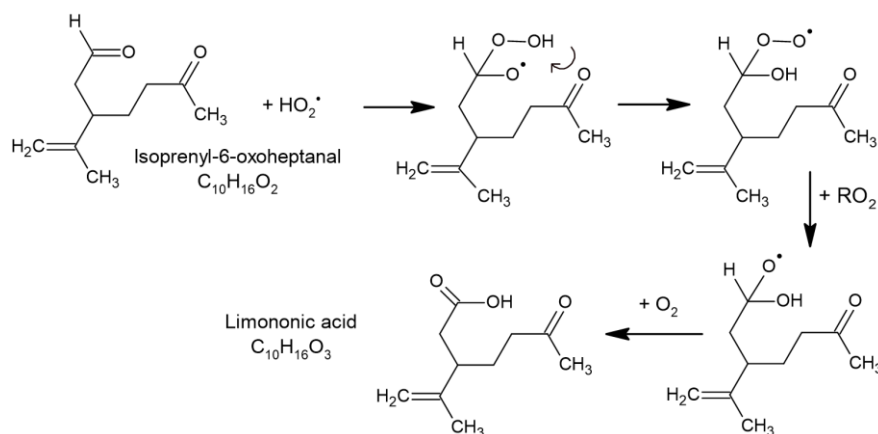


Schéma IV. 6. Mécanisme suggéré pour l'oxydation de l'isoprényl-6-oxoheptanal en acide limononique, basée sur la voie d'oxydation des aldéhydes décrite dans la littérature⁶.

L'identification de l'acide limononique est basée sur l'analyse des spectres de fragmentation en mode négatif et positif ainsi que sur la dérivation avec la 2,4-DNPH. Comme le montre la *Figure IV. 21* (a), presque tous les isomères ont réagi avec la DNPH.

A noter que les cétones sont ionisées uniquement en mode positif. En ce qui concerne les acides carboxyliques, ils subissent une ionisation dans les deux modes. Par conséquent, l'acide limononique devrait être ionisé à la fois en mode positif et en mode négatif. L'isomère élué à un temps de rétention de 6,76 minutes montre une ionisation en mode positif ($I=6,8\text{E}7$) et en mode négatif ($1,7\text{E}8$) (voir *Figure IV. 21* (b)). Son spectre MS/MS en mode négatif révèle un fragment intense correspondant à la perte de CO_2 à partir de l'ion $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3^-$ (m/z 183,1023), confirmant ainsi la présence de la fonction acide (*Figure S.17*, en Annexe). D'autre part, dans le cas du spectre MS/MS en mode positif, les fragments de l'isomère élué à un temps de rétention de 6,7 minutes correspondent parfaitement à la structure chimique de l'acide limononique. Cette correspondance est illustrée dans la *Figure IV. 22*, accompagnée du mécanisme de fragmentation.

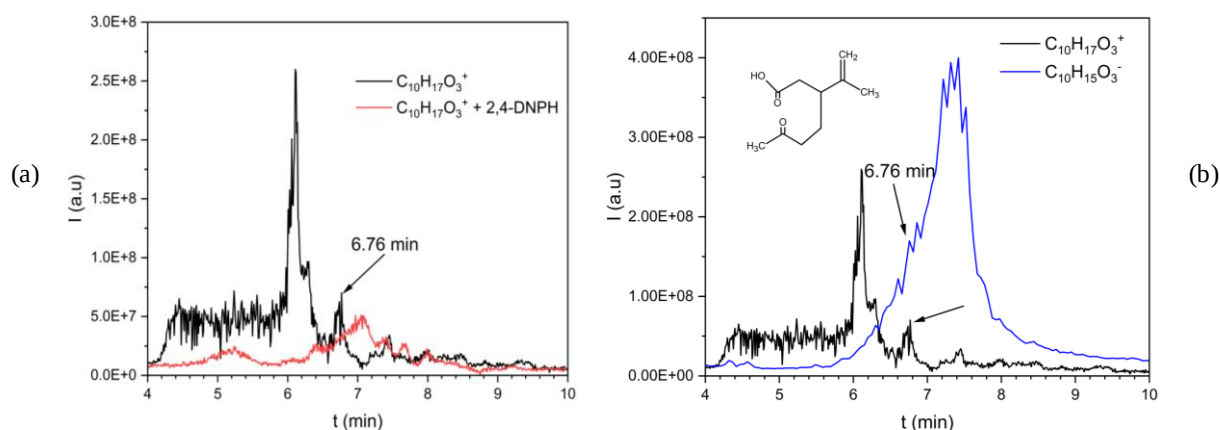


Figure IV. 21. (a) Chromatogrammes des isomères $C_{10}H_{17}O_3$ ionisés en mode positif ($C_{10}H_{17}O_3^+$, m/z 185,1169) avant (noir) et après (rouge) une réaction avec la 2,4-DNPH. L'intensité de presque tous les isomères diminue significativement après la réaction avec la 2,4-DNPH, ce qui indique la présence de la fonction $C=O$. (b) Chromatogrammes d'isomères $C_{10}H_{16}O_3$ ionisés en mode positif (noir) et en mode négatif (bleu) ($C_{10}H_{15}O_3^-$, m/z 183,1023). L'isomère élué à 6,76 minutes est détecté dans les deux modes d'ionisation.

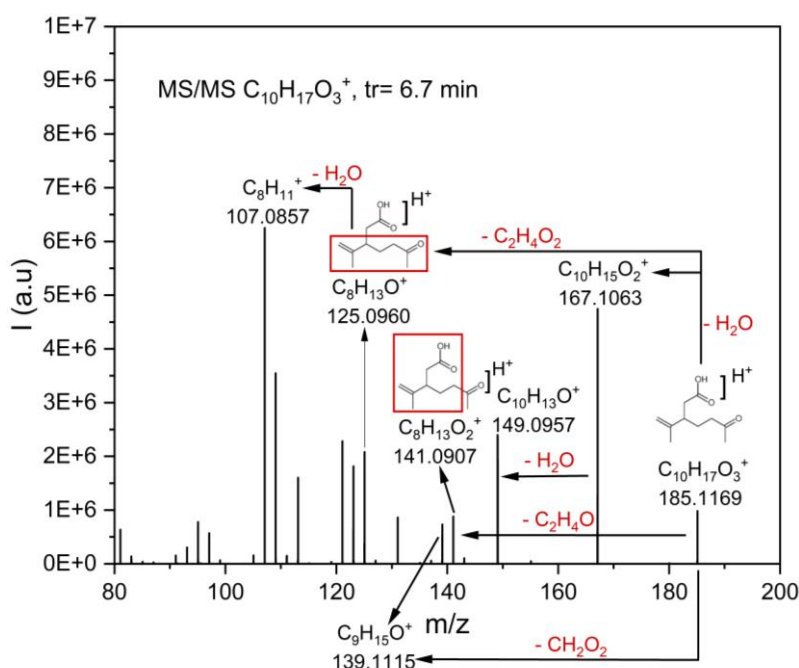


Figure IV. 22. Spectre MS/MS de l'ion $C_{10}H_{17}O_3^+$ (m/z 185,1169) élué à $tr = 6,76$ minutes présentant des fragments confirmant la présence de l'acide limonique à 6,76 minutes.

Le profil du signal HRMS en fonction de la température de JSR de l'acide limonique et ses isomères $C_{10}H_{16}O_3$ a également été tracé. Il est présenté dans la Figure IV. 23. Leurs taux de formation atteignent un maximum à environ 640 K, comme c'était le cas pour l'isoprenyl-6-oxoheptanal $C_{10}H_{16}O_2$.

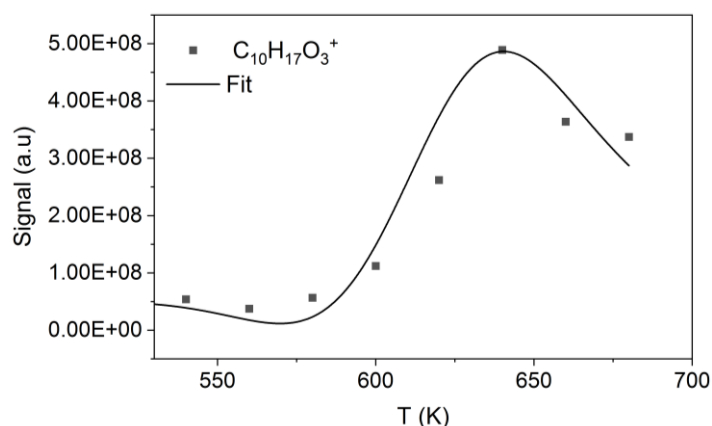


Figure IV. 23. Profile du signal HRMS d'acide limononique et ses isomères en fonction de la température du JSR. Les données ont été obtenues suite à une FIA et à l'aide de l'HESI (+). Une erreur de 40 % est estimée pour ces mesures (15 % pour les expériences JSR et 25 % pour la collecte et les mesures HRMS).

2.8. Formation de produits poly-oxygénés

Comme mentionné précédemment dans le Chapitre I, après la seconde addition d'oxygène au radical du combustible ($C_{10}H_{15}^{\cdot}$), en l'absence de la réaction de transfert d'hydrogène sur l'atome de carbone porteur du groupe hydroperoxyde ($CH-OOH$), une troisième addition d' O_2 pourrait intervenir (voir Schéma S.3 en Annexe). Par ailleurs, si cette voie d'oxydation se répète, elle pourrait éventuellement mener à la formation de produits hautement oxygénés contenant cinq atomes d'oxygène ou plus.

Afin de suivre leur formation au cours des expériences d'oxydation, diverses méthodes ont été envisagées. Étant donné les difficultés de séparation des isomères par RP-UHPLC et la faiblesse des signaux ioniques, la FIA a été choisie. En plus des CHPs $C_{10}H_{14}O_3$ ($C_{10}H_{15}O_3^+$, m/z 183,1016), d'autres espèces renfermant un nombre impair d'atomes d'oxygène ont été détectés par FIA-HESI-HRMS, notamment $C_{10}H_{14}O_5$ ($C_{10}H_{13}O_5^-$, m/z 213,0768), $C_{10}H_{14}O_7$ ($C_{10}H_{13}O_7^-$, m/z 245,0666) et $C_{10}H_{14}O_9$ ($C_{10}H_{13}O_9^-$, m/z 277,0565). Par ailleurs, des produits contenant un nombre pair d'atomes d'oxygène, tels que les isomères $C_{10}H_{14}O_4$, susceptibles de correspondre à des dihydroperoxydes insaturés et des hydroxy-céto-hydroperoxydes, ont été détectés ($C_{10}H_{15}O_4^+$, m/z 199,0964 et $C_{10}H_{13}O_4^-$, m/z 197,0819). La présence de groupes carbonyle au sein des espèces $C_{10}H_{14}O_4$ a été confirmée grâce à la dérivation à la 2,4-DNPH ($C_{16}H_{17}N_4O_7^-$, m/z 377,1102). De plus, lors de l'oxydation du limonène, des isomères de $C_{10}H_{14}O_6$ ont également été observés ($C_{10}H_{13}O_6^-$, m/z 229,0717).

Nous avons observé une diminution du signal ionique à mesure que le nombre d'atomes d'oxygène augmentait dans les produits d'oxydation. Les espèces $C_{10}H_{14}O_{3,5,7,9}$ (~ 5 ordres de grandeur) et $C_{10}H_{14}O_{2,4,6}$ (~ 5 ordres de grandeur) illustrent cette tendance.

En outre, l'oxydation de l'isoprényl-6-oxoheptanal, formé via le mécanisme de Waddington, peut également impliquer un arrachage d'atome d'hydrogène sur le groupe aldéhydique, suivie d'une troisième addition d' O_2 et de réarrangements, aboutissant à la formation du composé $C_{10}H_{14}O_7$ (Schéma IV. 7). Ce dernier a été détecté au cours de la présente étude.

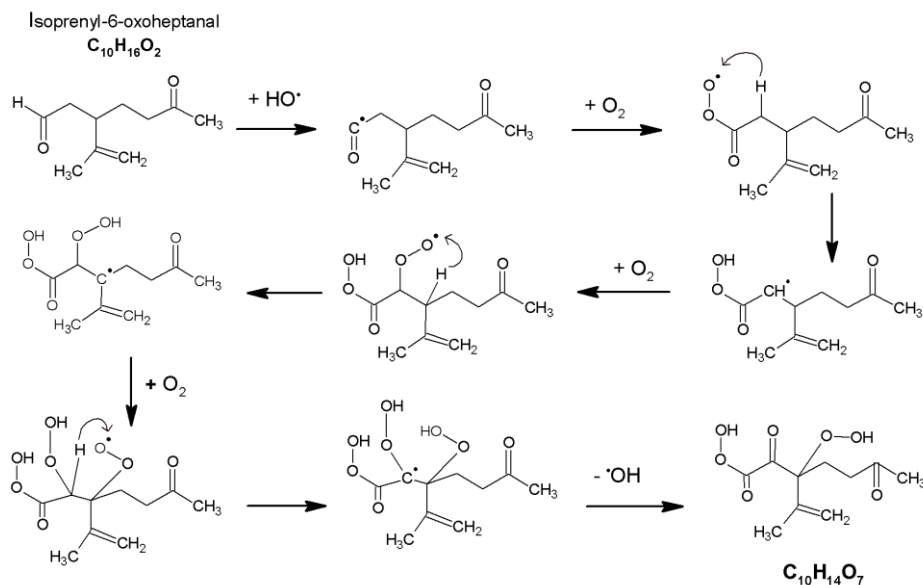


Schéma IV. 7. Formation de C₁₀H₁₄O₇ à partir de l'oxydation d'isoprenyl-6-oxoheptanal
C₁₀H₁₆O₂.

Un large ensemble de produits d'oxydation, présentant des masses moléculaires comprises entre 136 et 234 g/mol, ont été formés lors de l'oxydation du limonène et détectés à l'aide des analyses RP-UHPLC-APCI-HRMS (+ ou -), comme indiqué dans le Tableau S.2 (Annexe). Parmi ces produits figurent $C_8H_{12}O_2$, $C_8H_{12}O_4$, $C_8H_{14}O_2$, $C_8H_{14}O_4$, $C_9H_{14}O_3$, $C_9H_{14}O_4$, $C_9H_{14}O_5$, $C_{10}H_{12}O$, $C_{10}H_{14}O$, $C_{10}H_{16}O_4$, $C_{10}H_{16}O_5$ et $C_{10}H_{18}O_6$.

Parmi les autres produits d'oxydation, nous avons observé des produits contenant une insaturation additionnelle ($C_{10}H_{14}$). En effet, plusieurs isomères ont été détectés grâce à une analyse RP-UHPLC-APCI(+)-HRMS (voir Annexe, Figure S.18). Ils pourraient être formés via un déplacement d'atome d'hydrogène suivi d'une élimination de $HO_2^{\cdot}$.

3. Conclusion

Dans ce Chapitre, nous avons mis en évidence les différents produits d'oxydation du limonène dans un JSR (10000 ppm, 1,013 bar, T= 520-800 K, $\phi = 0,5$, $\tau = 1,5$ s). Nous avons employé plusieurs techniques analytiques pour caractériser les échantillons des mélanges réactionnels. Ces approches comprenaient la quantification par FTIR ainsi que l'analyse HRMS hors ligne des échantillons collectés dans de l'acétonitrile par barbotage.

Nous avons employé la méthode d'échange H/D ainsi que des réactions avec la 2,4-DNPH pour confirmer la présence de groupes OH ou OOH et de groupes C=O, respectivement. En outre, des analyses MS/MS à une énergie de collision de 10 eV ont été utilisées pour caractériser certains intermédiaires d'oxydation en étudiant leurs fragments. L'ensemble de ces analyses a démontré la formation d'une vaste gamme de produits d'oxydation. Ces produits variaient de l'eau à des produits hautement oxygénés contenant cinq atomes d'oxygène ou plus : $C_7H_{10}O_4$, $C_7H_{10}O_5$, $C_8H_{12}O_2$, $C_8H_{12}O_4$, $C_8H_{14}O_2$, $C_8H_{14}O_4$, $C_9H_{12}O$, $C_9H_{14}O$, $C_9H_{14}O_3$, $C_9H_{14}O_4$, $C_9H_{14}O_5$, $C_{10}H_{14}O$, $C_{10}H_{12}O_2$, $C_{10}H_{16}O_2$, $C_{10}H_{16}O_3$, $C_{10}H_{14}O_2$, $C_{10}H_{14}O_3$, $C_{10}H_{14}O_4$, $C_{10}H_{14}O_5$, $C_{10}H_{14}O_6$, $C_{10}H_{14}O_7$, $C_{10}H_{14}O_9$, $C_{10}H_{16}O_4$, $C_{10}H_{16}O_5$, et $C_{10}H_{18}O_6$.

Nous avons exposé des chemins réactionnels pour expliquer la formation des produits oxydés, notamment le mécanisme de Korcek et le mécanisme de Waddington sur les doubles liaisons exo- et endo- ($C=C$). La réactivité plus élevée de la double liaison endo par rapport à celle de la double liaison exo, précédemment rapportée, semble être corroborée ici par le signal ionique plus élevé obtenu pour l'isoprényl-6-oxoheptanal ($C_{10}H_{17}O_2^+$) par rapport à celui de la limonacétone ($C_9H_{15}O^+$).

Ce travail a démontré la complexité des voies d'oxydation et des produits dans le système chimique actuel. Nos résultats devraient apporter une contribution précieuse à l'élaboration de schémas cinétiques réactionnels détaillés pour l'oxydation des terpènes utilisés comme carburant. Pour offrir des données plus significatives en vue d'une modélisation cinétique future, il est nécessaire de quantifier les produits détectés par FIA/UHPLC-Orbitrap. Cependant, cette tâche se révèle extrêmement complexe étant donné que ces produits ne sont pas disponibles commercialement. Il est également essentiel de calculer la thermochimie de ces espèces ainsi que les constantes de vitesse de réaction pour leur formation, leur consommation ou leur isomérisation.

Les produits d'oxydation observés dans cette étude sont susceptibles d'être libérés dans la troposphère, ce qui pourrait potentiellement augmenter la concentration de composés organiques volatils (COV), et ainsi contribuer à la formation de particules. Les méthodes analytiques et les techniques physico-chimiques de caractérisation utilisées ici pourraient être appliquées à la caractérisation de l'oxydation d'autres terpènes et de carburants modèles plus simples.

Les terpènes, comme le limonène, sont des composés complexes. L'étude de l'oxydation de composés-modèles plus simples devrait aider à la compréhension des mécanismes cinétiques d'oxydation. C'est pourquoi nous avons mené une étude de l'oxydation de trois isomères de méthylcyclohexène dans un réacteur auto-agité par jets gazeux. Les résultats obtenus sont présentés dans les Chapitres suivants.

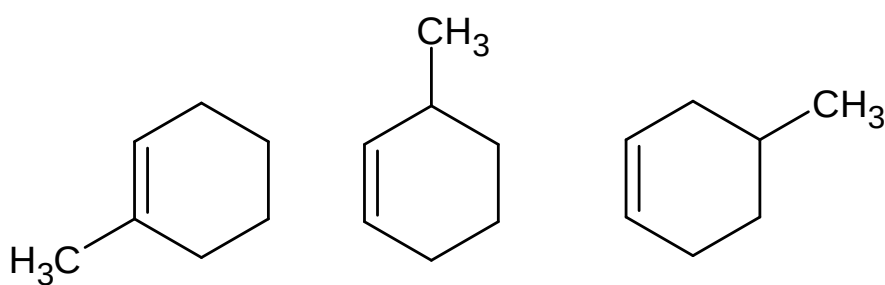
4. Références bibliographiques

1. Lizardo-Huerta, J. C.; Sirjean, B.; Bounaceur, R.; Fournet, R., Intramolecular effects on the kinetics of unimolecular reactions of β -HORO $\cdot$ and HOQ'OOH radicals. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (17), 12231-12251.
2. Witkowski, B.; Al-Sharafi, M.; Gierczak, T., Kinetics of Limonene Secondary Organic Aerosol Oxidation in the Aqueous Phase. *Environ Sci Technol* **2018**, *52* (20), 11583-11590.
3. Bateman, A. P.; Nizkorodov, S. A.; Laskin, J.; Laskin, A., Time-resolved molecular characterization of limonene/ozone aerosol using high-resolution electrospray ionization mass spectrometry. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11* (36), 7931-7942.
4. Pathak, R. K.; Salo, K.; Emanuelsson, E. U.; Cai, C.; Lutz, A.; Hallquist, Å. M.; Hallquist, M., Influence of Ozone and Radical Chemistry on Limonene Organic Aerosol Production and Thermal Characteristics. *Environmental Science & Technology* **2012**, *46* (21), 11660-11669.
5. Fang, W.; Gong, L.; Sheng, L., Online analysis of secondary organic aerosols from OH-initiated photooxidation and ozonolysis of α -pinene, β -pinene, Δ^3 -carene and d-limonene by thermal desorption-photoionisation aerosol mass spectrometry. *Environmental Chemistry* **2017**, *14* (2), 75-90.
6. Madronich, S.; Chatfield, R.; Calvert, J.; Moortgat, G.; Veyret, R.; Lesclaux, R., A photochemical origin of acetic acid in the troposphere. *Geophysical Research Letters* **1990**, *17*, 2361-2364.

-
7. Reinnig, M. C.; Warnke, J.; Hoffmann, T., Identification of organic hydroperoxides and hydroperoxy acids in secondary organic aerosol formed during the ozonolysis of different monoterpenes and sesquiterpenes by on-line analysis using atmospheric pressure chemical ionization ion trap mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2009**, *23* (11), 1735.
 8. Herbinet, O.; Husson, B.; Serinyel, Z.; Cord, M.; Warth, V.; Fournet, R.; Glaude, P. A.; Sirjean, B.; Battin-Leclerc, F.; Wang, Z.; Xie, M.; Cheng, Z.; Qi, F., Experimental and modeling investigation of the low-temperature oxidation of n-heptane. *Combust Flame* **2012**, *159* (12), 3455-3471.
 9. Tomaz, S.; Wang, D.; Zabalegui, N.; Li, D.; Lamkaddam, H.; Bachmeier, F.; Vogel, A.; Monge, M. E.; Perrier, S.; Baltensperger, U.; George, C.; Rissanen, M.; Ehn, M.; El Haddad, I.; Riva, M., Structures and reactivity of peroxy radicals and dimeric products revealed by online tandem mass spectrometry. *Nature Communications* **2021**, *12* (1), 300.
 10. Walser, M. L.; Desyaterik, Y.; Laskin, J.; Laskin, A.; Nizkorodov, S. A., High-resolution mass spectrometric analysis of secondary organic aerosol produced by ozonation of limonene. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10* (7), 1009-1022.
 11. Witkowski, B.; Al-sharafi, M.; Gierczak, T., Kinetics of Limonene Secondary Organic Aerosol Oxidation in the Aqueous Phase. *Environmental Science & Technology* **2018**, *52* (20), 11583-11590.
 12. Warscheid, B.; Hoffmann, T., Structural elucidation of monoterpene oxidation products by ion trap fragmentation using on-line atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry in the negative ion mode. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2001**, *15* (23), 2259-2272.

Chapitre V

Etude des intermédiaires d'oxydation des isomères de Méthyl-Cyclohexène (MCHX) C_7H_{12}



Ce chapitre est dédié à l'étude et l'identification des produits formés lors de l'oxydation des isomères de MCHX C_7H_{12} , le 1M1CHX, le 3M1CHX et le 4M1CHX considérés dans le cadre de cette thèse.

L'oxydation a eu lieu dans un JSR, où 3000 ppm de carburant ont été introduits sous une pression de 10 bar en présence d'un excès d'oxygène ($\phi=0.5$). Le temps de passage était de 2 s, et les températures variaient de 500 à 1150 K.

Diverses techniques ont été employées pour l'analyse des intermédiaires d'oxydation des MCHX, notamment la FTIR, la GC-FID/TCD/MS et la RP-UHPLC-HRMS. Pour cette dernière méthode, deux échantillons étaient disponibles, l'un obtenu après oxydation à une température de 620 K et l'autre à 680 K. Ils ont été élués en utilisant un mélange d'eau-ACN avec un débit de 300 $\mu\text{l/min}$, en suivant un gradient allant de 5 à 90 % d'ACN sur une durée de 45 min (Figure S.19, en Annexe).

Lors de l'oxydation des isomères de MCHX, nous avons pu identifier de nombreuses espèces. Les profils expérimentaux obtenus grâce aux techniques FTIR et GC-FID/TCD/MS seront exposés. Comme précisé dans les chapitres précédents, les incertitudes expérimentales pour FTIR et GC ont été estimées à un niveau compris entre 10 et 15 %. De plus, ce chapitre présentera les chromatogrammes RP-UHPLC-HRMS, les spectres MS/MS illustrant les mécanismes de fragmentation, ainsi que les mécanismes de formation des isomères des différents produits d'oxydation.

L'échange H/D a été utilisé pour confirmer la présence des fonctions OH ou OOH, tandis que la dérivation à la 2,4-DNPH a été employée pour confirmer la présence des fonctions C=O dans les espèces. Les résultats de caractérisation obtenus par ces outils pour les trois isomères de MCHX seront exposés en Annexe (Tableau S.3, S.4 et S.5).

Partie 1

Le 1-Methyl-1-Cyclohexène (1M1CHX)

1. Le 1-Methyl-1-Cyclohexène (1M1CHX)

1.1. Analyse des produits d'oxydation par FTIR, TCD et GC-FID/MS

La fraction molaire du 1M1CHX lors de son oxydation dans le JSR a été mesurée par GC-FID. Le profil de sa variation en fonction de la température a été tracé ; il est présenté dans la *Figure V.1. 1*. On remarque qu'à faibles températures (500-580 K) le carburant n'est pas très réactif. En revanche, à des températures moyennes (580-640 K), il est fortement consommé. La zone de coefficient négatif de température (NTC) est très étroite et se situe entre 660 et 680 K. A des températures élevées, le 1M1CHX présente une zone de réactivité significative entre environ 720 et 900 K.

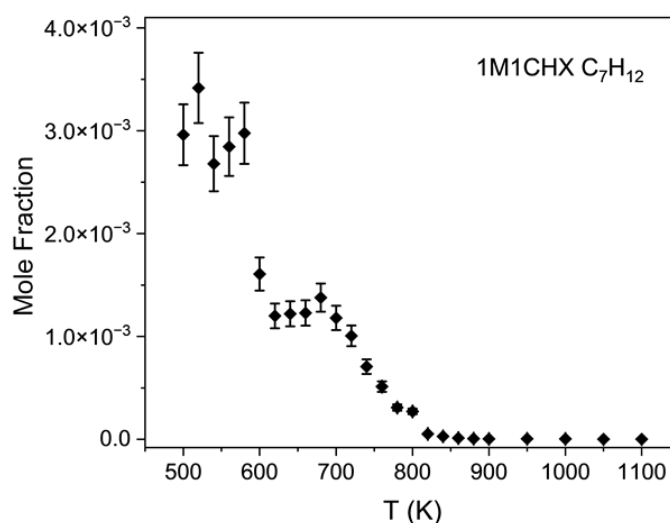


Figure V.1. 1. Profil des fractions molaires de 1M1CHX en fonction de la température du réacteur. Les données ont été obtenue suite à une analyse GC-FID.

De plus, les produits formés lors du processus d'oxydation du 1M1CHX ont été analysés en ligne par FTIR. Plusieurs espèces ont été identifiées, notamment le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO₂), l'eau (H₂O), l'acide formique (HCOOH) et l'acide acétique (CH₃COOH).

La *Figure V.1. 2* illustre la variation des fractions molaires de ces espèces en fonction de la température du réacteur. On observe que dans la région de la flamme froide, leurs fractions molaires augmentent de manière modérée avec l'augmentation de la température. D'après la variation de la fraction molaire du formaldéhyde, on peut déduire que le 1M1CHX présente deux zones de réactivité distinctes : l'une dans la région de la flamme froide et l'autre dans le domaine de températures élevées. Cette dernière se révèle plus significative. Les quantités de CO₂ et H₂O générées sont sensiblement similaires (fraction molaire $\sim 2 \times 10^{-2}$). En ce qui concerne l'acide formique, sa formation excède celle de l'acide acétique d'un facteur deux. Toutefois, la formation de ces deux acides est plus importante dans la région de températures élevées (760-840 K). C'est également le cas pour le CO, dont la fraction molaire atteint son maximum à T= 820 K.

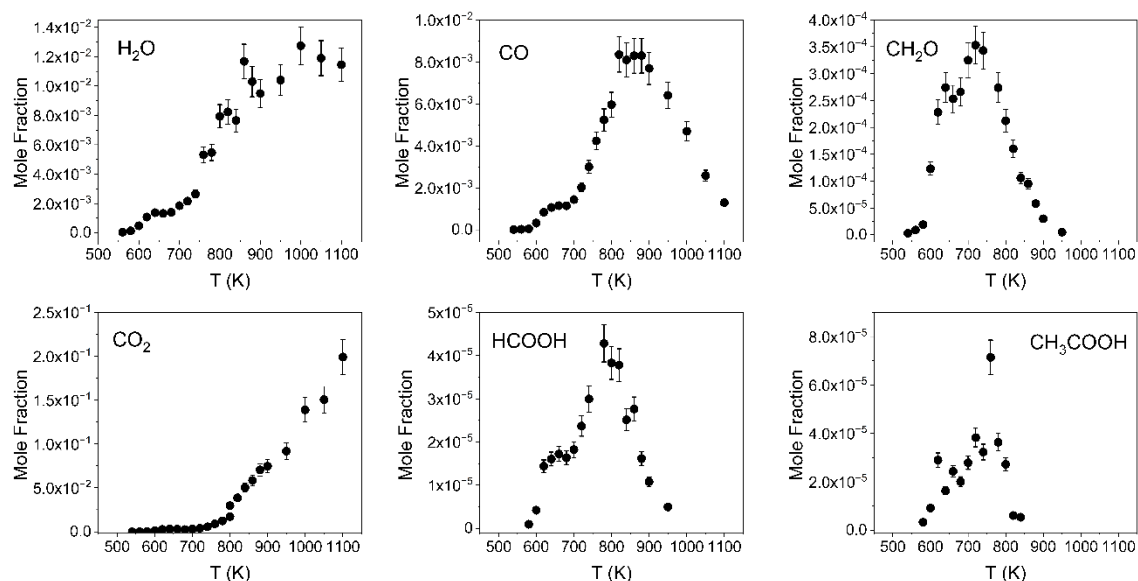


Figure V.1. 2. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 1M1CHX mesurées en ligne par FTIR.

La GC-TCD a été employée pour déterminer les fractions molaires de H₂. La *Figure V.1. 3* présente la variation de ces fractions molaires en fonction de la température du réacteur. L'accumulation de H₂ débute au-delà de 640 K, la température à laquelle le carburant commence à bien réagir avec l'oxygène. Ensuite, aux alentours de 780 K, l'H₂ atteint son maximum. L'origine de cette valeur maximale pourrait résulter des réactions de déshydrogénation, ou des réactions de métathèse ($RH + H \cdot \rightarrow R \cdot + H_2$) qui dans ce cas, pourraient être parmi les réactions majoritaires se produisant à cette température.

A hautes températures, la fraction molaire de H₂ diminue avec la température ce qui résulte des processus d'oxydation.

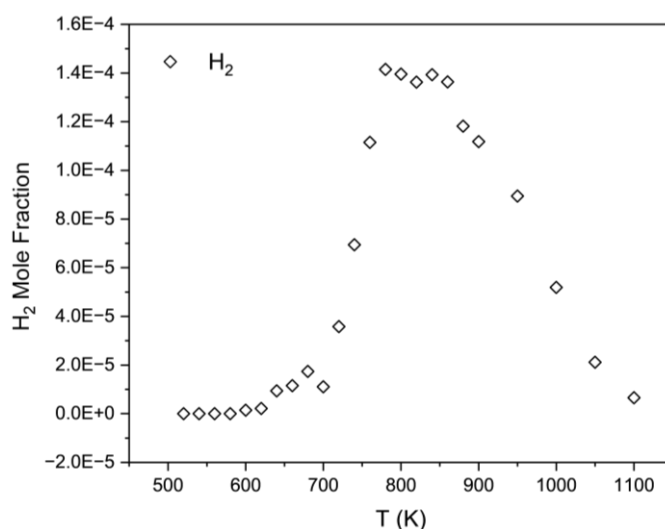


Figure V.1. 3. Variation des fractions molaires d'H₂ mesurées en GC-TCD en fonction de la température du réacteur JSR lors de l'oxydation du 1M1CHX. Les incertitudes expérimentales pour la GC-TCD ont été estimées à environ 10-15 %.

Grâce à l'analyse par GC-FID/MS, nous avons pu identifier plusieurs espèces qui se forment lors de l'oxydation du 1M1CHX. Elles sont de tailles et de familles chimiques diverses. Parmi ces espèces, on peut noter la présence notable de petits alcanes tels que le méthane (CH_4) et l'éthane (C_2H_6), produits en quantités importantes, surtout à des températures comprises entre 780-860 K. De plus, on observe des alcènes légers comme l'éthylène (C_2H_4), le propène (C_3H_6), les butènes (C_4H_8) et les butadiènes (C_4H_6), ainsi que le cyclopentène (C_5H_8) et le cyclopentadiène (C_4H_6). L'éthylène est l'alcène majoritaire. Leur formation maximale est comprise entre 760 et 800 K. Quelques alcynes ont été identifiés comme l'acétylène (C_2H_2) et le propyne (C_3H_4). Pendant l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR, la formation de ce dernier n'était pas significative. Des espèces aromatiques comme le benzène (C_6H_6) et le toluène (C_7H_8) ont également été observées. Contrairement au toluène, le benzène est peu formé dans la région de la flamme froide et plus formé entre 760 et 880 K. D'ailleurs, certains aldéhydes comme l'acétaldéhyde ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), l'acroléine ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$), la méthacroleine ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$), le butanal ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) et le benzaldéhyde ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$) ont également été identifiés. L'acétaldéhyde est l'aldéhyde le plus formé après le formaldéhyde. En outre, des cétones de petites et moyennes tailles ont été détectées, notamment l'acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), la méthyl-vinyl-cétone (MVK, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$), la 4-pentène-2-one ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$), la cyclopenten-2-one ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$) et la cyclohexène-2-one ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$). L'acétone, la MVK, et la cyclohexène-2-one ont été produits dans des quantités proches. Les éthers cycliques de petites tailles ont été également formés lors de l'oxydation de 1M1CHX, mais en quantités modérées. Parmi ceux-ci figurent le furane ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$), l'oxirane ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), le 2,5-dihydrofurane ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$), le 2-méthyl-furane ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$), et le 3-méthyl-furane ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$). Par ailleurs, des composés supplémentaires ont été trouvés, même s'ils étaient présents en quantités inférieures. Il convient de mentionner quelques alcènes lourds, notamment le cyclohexène (C_6H_{10}), le 1,3-cyclohexadiène (C_6H_8), le 1,4-cyclohexadiène (C_6H_8), ainsi que le 3-méthylène-cyclohexène (C_7H_{10}) qui est plus produit dans la région de la flamme froide. De même, des cétones, telle que la 3-méthyl-2-cyclohexen-1-one ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$), ont été identifiées, et aussi des éthers cycliques, tels que de l'époxyde 1-méthylcyclohexène ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$).

Les profils de fractions molaires des différentes espèces mentionnées précédemment, en fonction de la température du réacteur, sont présentés dans les *Figures V.1.4, V.1.5 et V.1.6*.

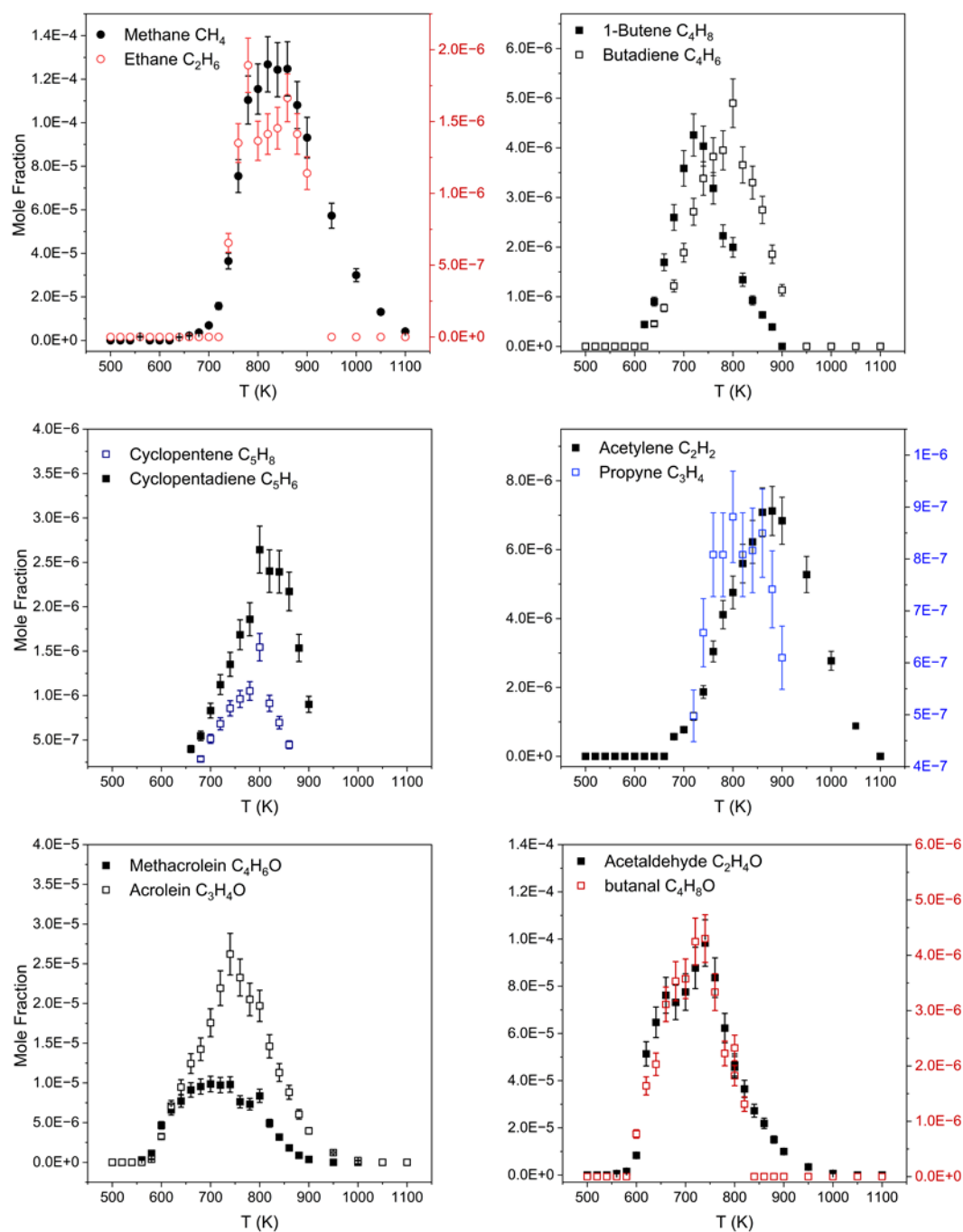


Figure V.1. 4. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 1M1CHX mesurées par GC-FID.

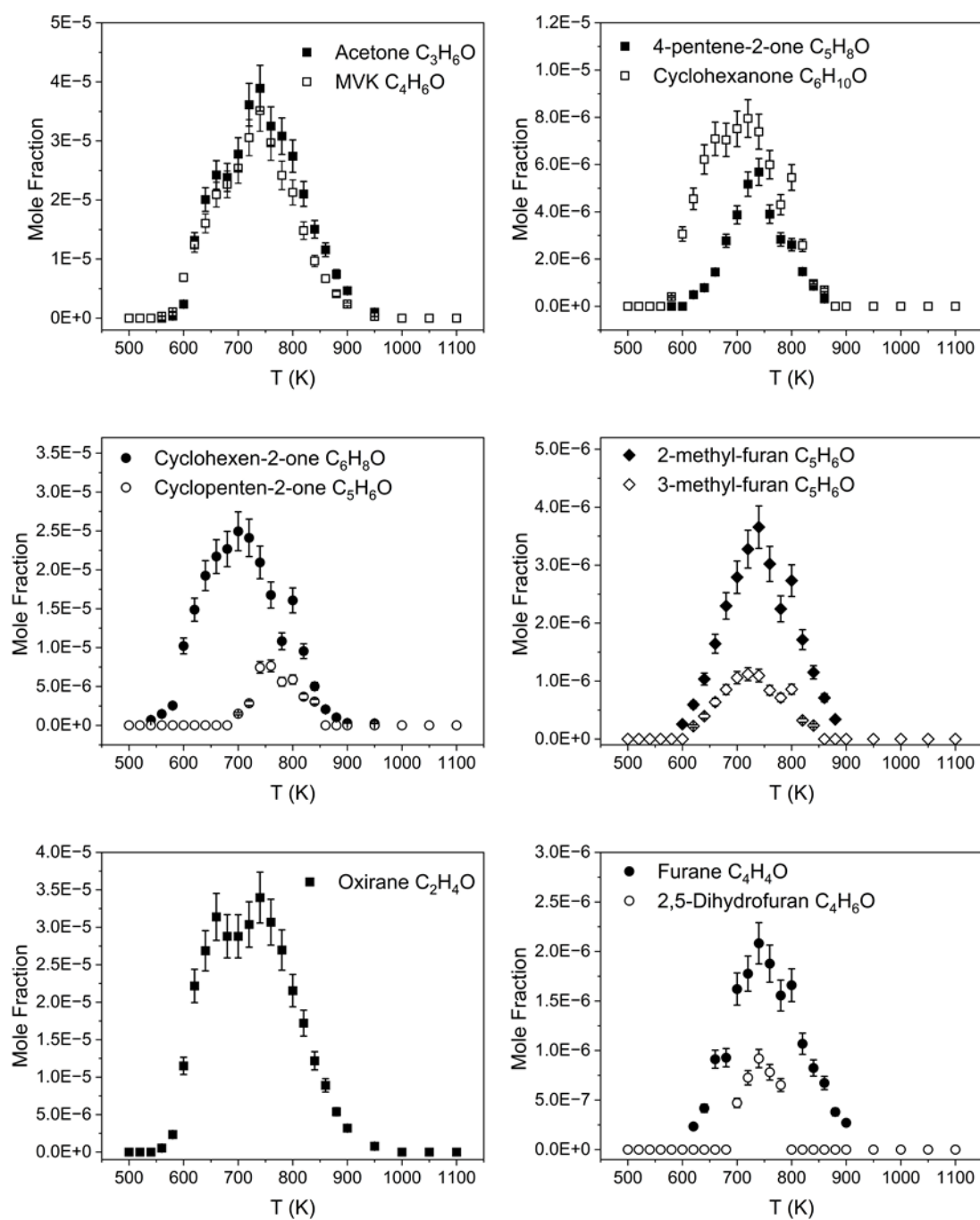


Figure V.1. 5. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 1M1CHX mesurées par GC-FID.

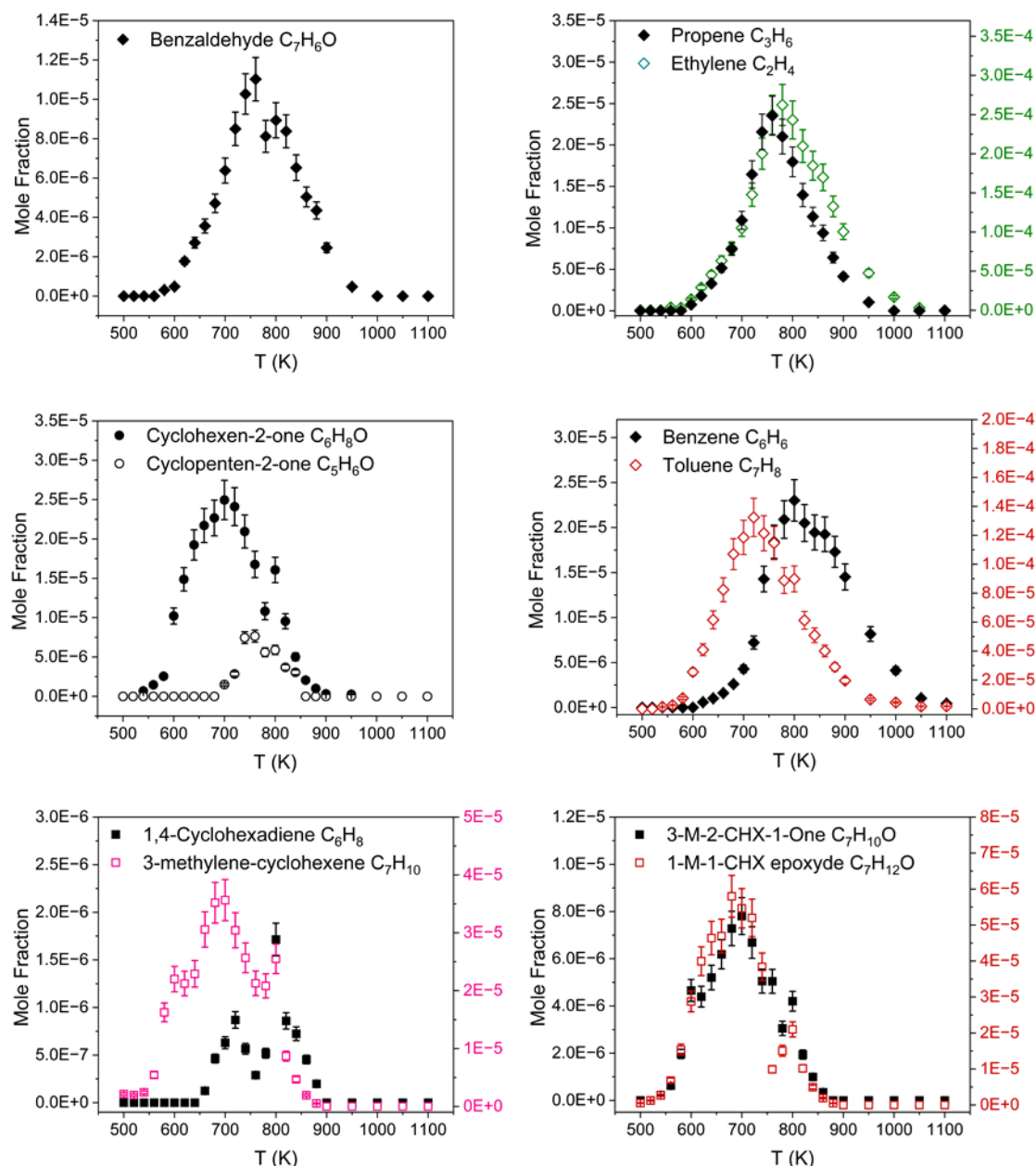


Figure V.1. 6. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 1M1CHX mesurées par GC-FID.

1.2. Analyse des intermédiaires d'oxydation par RP-UHPLC-HRMS

a. Les éthers cycliques, carbonylés et leurs isomères ($C_7H_{10}O$)

Les analyses par RP-UHPLC-HRMS ont mis en évidence la présence de plusieurs isomères $C_7H_{10}O$ qui ont été ionisés en mode positif ($C_7H_{11}O^+$, m/z 111,0806). Parmi eux, un isomère prédomine (intensité significative), alors que les autres sont des isomères minoritaires présentant une intensité notablement plus faible (Figure V.1. 7). La dérivation à la 2,4-DNPH a permis de distinguer les isomères dotés d'une fonction carbonyle (les cétones ou les aldéhydes) de ceux qui en sont dépourvus (les éthers cycliques ou les alcools insaturés), comme illustré dans la Figure V.1. 8. On constate que l'isomère prédominant ($tr=$

6,9 min) et deux autres minoritaires ($t_r = 2,5$ et $8,2$ min) correspondent à des composés carbonylés, tandis que les autres isomères pourraient correspondre à des éthers cycliques ou à des alcools. L'isomère carbonylé majoritaire a été identifié comme étant la 3-méthyl-2-cyclohexène-1-one (3M-1CHX-1-one) en utilisant un standard (voir Figure S.20, en Annexe). Un mécanisme de formation de cet isomère est proposé dans le Schéma V.1. 1.

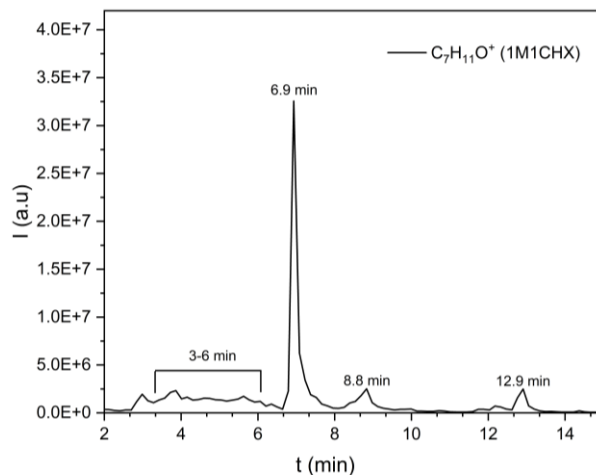


Figure V.1. 7. Chromatogramme des isomères $C_7H_{10}O$ ionisés en APCI (+) ($C_7H_{11}O^+$, m/z 111,0806) et produits lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s).

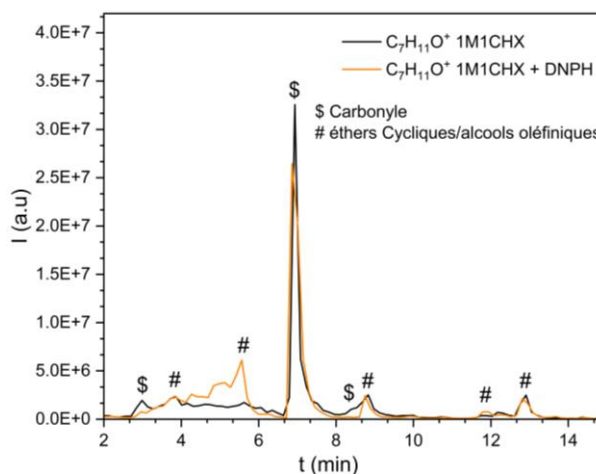


Figure V.1. 8. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O$ du 1M1CHX ionisés en APCI (+) ($C_7H_{11}O^+$, m/z 118,0806) avant (en noir) et après (en orange) la réaction avec la 2,4-DNPH.

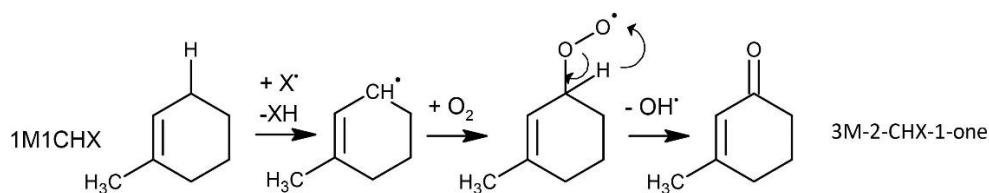


Schéma V.1. 1. Mécanisme proposé pour la formation de l'isomère 3-méthyl-2-cyclohexène-1-one à partir du 1M1CHX.

La confirmation de la présence du groupe hydroxyle (OH) a été réalisée au moyen d'un échange H/D avec D₂O, ce qui suggère la possible présence d'alcools. Les résultats de cet échange sont exposés dans le Tableau S.3. Cependant, comme explicité dans le Chapitre III, les atomes d'hydrogène en position β par rapport à un groupement carbonyle (comme c'est le cas pour les atomes d'hydrogène de l'isomère 3M-2CHX-1-one) peuvent subir un échange H/D facilement. Par conséquent, la présence d'alcools dans ce contexte ne peut être confirmée avec certitude.

D'autre part, les isomères qui ne réagissent pas avec la 2,4-DNPH sont ionisés selon deux modes, positif et négatif (voir Figure S.21 en Annexe). Comparés aux éthers, les alcools ont une probabilité plus élevée de s'ioniser en mode négatif en raison de la facilité avec laquelle le proton de -OH peut être arraché dans la source d'ionisation. Pour cette raison, nous avons conclu que ces isomères sont des alcools insaturés. Un exemple de mécanisme possible de formation de l'un des isomères est présenté dans le Schéma V.1. 2.

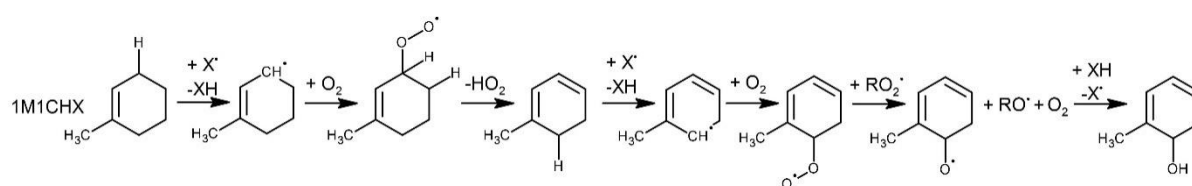


Schéma V.1. 2. Mécanisme proposé pour la formation de l'un des isomères des alcools insaturés lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR à une pression de 10 bar.

La fragmentation des isomères C₇H₁₁O⁺ était modérée à 10 eV dans la cellule HCD comme le présente la Figure S.20 (b), en Annexe. Cette observation suggère que les isomères élués correspondent à des structures cycliques, plus stables. De plus, les spectres de fragmentation MS/MS présentent les mêmes fragments pour l'ensemble des isomères C₇H₁₀O ionisés en APCI (+) (C₇H₁₁O⁺, m/z 111,0806) mais avec des intensités différentes. Par conséquent, il n'a pas été possible d'identifier la structure précise des isomères minoritaires détectés.

b. Les hydroperoxydes et leurs isomères (C₇H₁₂O₂)

La présence d'une quinzaine d'isomères C₇H₁₂O₂ parmi les produits d'oxydation du 1M1CHX a été démontrée grâce à l'analyse RP-UHPLC-HRMS en modes positif (C₇H₁₃O₂⁺, m/z 129,0910) et négatif (C₇H₁₁O₂⁻, m/z 127,0764), comme l'illustre la Figure V.1. 9. Les isomères élués peuvent correspondre à des hydroperoxydes, des diols ou à des composés carbonylés (obtenus par l'ouverture du cycle du 1M1CHX).

Comme le montre la Figure V.1. 10, nous avons pu distinguer les isomères carbonylés des isomères non carbonylés grâce à la dérivation à la 2,4-DNPH. De plus, un premier échange H/D C₇H₁₁D₁O₂ (C₇H₁₂D₁O₂⁺, m/z 130,0972) a été observé après l'ajout de D₂O sur notre échantillon, indiquant la présence d'une fonction hydroxyle (-OH) ou hydroperoxyde (-OOH). Cependant, le deuxième échange H/D C₇H₁₀D₂O₂ n'a pas été détecté, ce qui confirme la présence des hydroperoxydes et l'absence de diols.

Un isomère C₇H₁₂O₂ dicarbonylé peut être obtenu à partir de l'oxydation de la double liaison C=C endo cyclique du 1M1CHX selon le mécanisme de Waddington. Cette réaction induit l'ouverture du cycle, donnant lieu à la formation de l'isomère dicarbonylé, le 6-oxo-heptanal, conformément à ce que montre le Schéma V.1. 3. Néanmoins, l'analyse du standard de ce produit a révélé sa présence sous forme de traces. Il est donc possible que le mécanisme de Waddington soit d'importance mineure lors

de l'oxydation du 1M1CHX, ou que le produit formé réagisse entièrement pour générer d'autres intermédiaires d'oxydation.

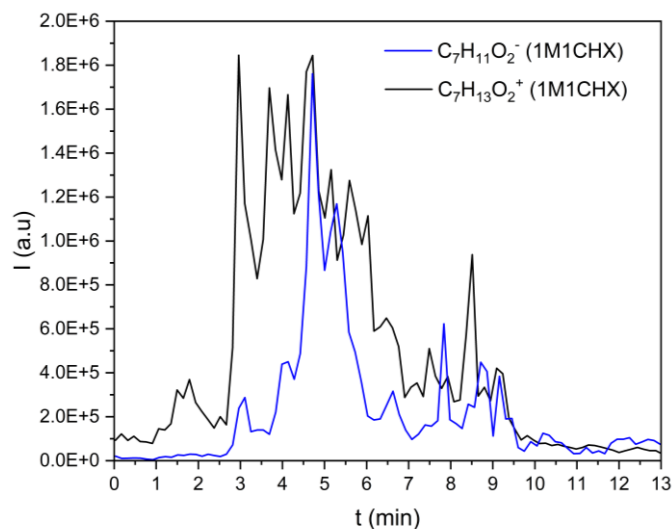


Figure V.1. 9. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{12}O_2$ produits lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680\text{ K}$, $\phi = 0,5$, $\tau = 2\text{ s}$). Les isomères sont ionisés en APCI (+) (chromatogramme en noir) et en APCI (-) (chromatogramme en bleu).

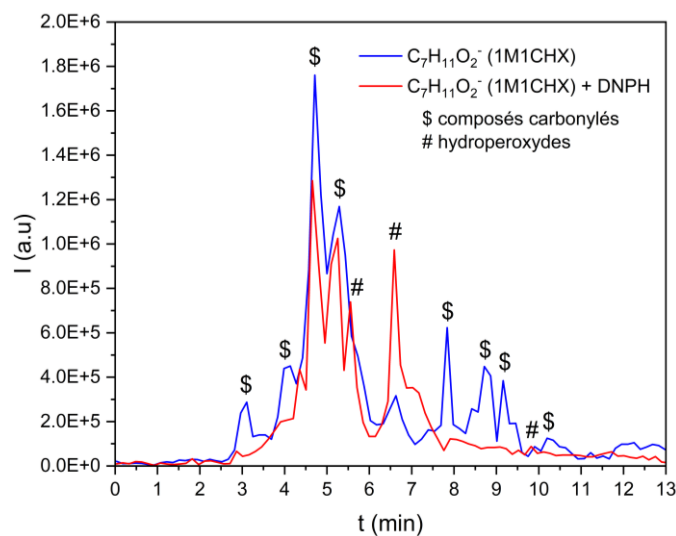


Figure V.1. 10. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{12}O_2$ ionisés en APCI (-) avant (en bleu) et après la réaction avec la 2,4-DNPH (en rouge).

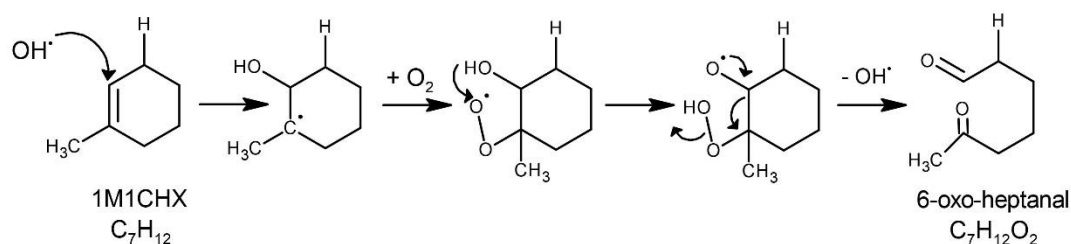


Schéma V.1. 3. Oxydation de la double liaison endo cyclique du 1M1CHX via le mécanisme de Waddington.

c. Les cétohydroperoxydes (CHPs) et leurs produits dérivés ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$)

Comme indiqué précédemment, les cétohydroperoxydes (CHPs) sont les produits résultant de la deuxième addition d'oxygène au radical du carburant. Leur détection par GC-FID/MS n'est pas facile puisqu'ils peuvent se décomposer dans l'injecteur du GC. Toutefois, grâce à la RP-UHPLC-HRMS, nous avons pu détecter plusieurs isomères $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ en utilisant les deux modes d'ionisation, positif et négatif, avec une intensité d'ionisation plus élevée en mode négatif, comme illustré dans la Figure V.1. 11.

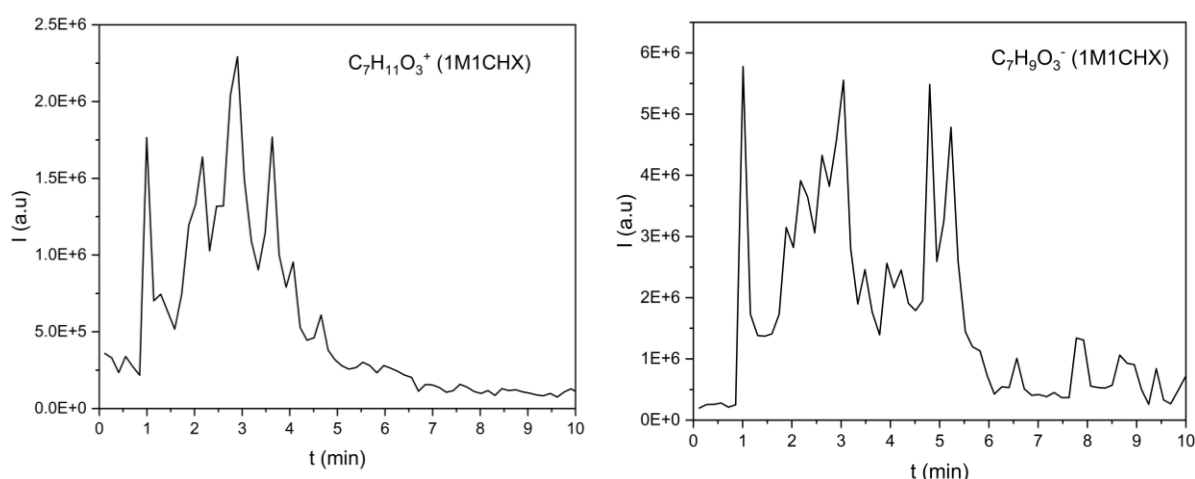


Figure V.1. 11. Chromatogrammes des isomères $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ correspondant au CHPs et leurs isomères produits lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680 \text{ K}$, $\phi = 0,5$, $\tau = 2 \text{ s}$). Les analyses ont été réalisées par RP-UHPLC-APCI(+) -HRMS (à gauche) ($\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3^+$, m/z 143,0699) et par RP-UHPLC-APCI(-) -HRMS (à droite) ($\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3^-$, m/z 141,0546).

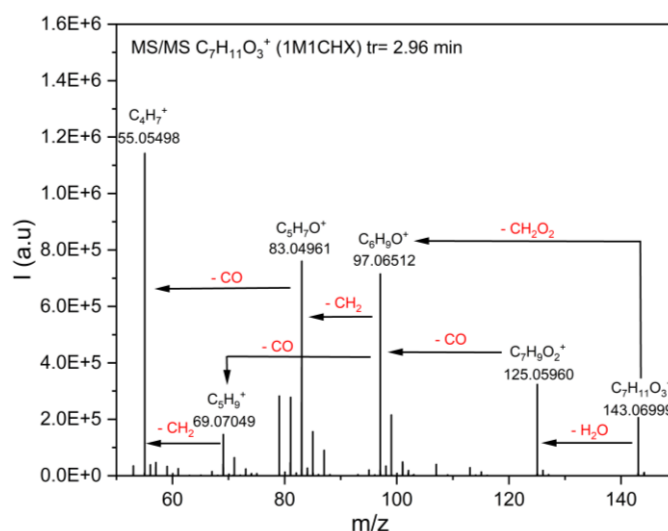
Comme pour les autres espèces, la réaction des isomères avec la 2,4-DNPH nous a permis de distinguer les isomères qui possèdent au moins une fonction carbonyle de ceux qui n'en ont pas. Tous les isomères ont réagi avec la 2,4-DNPH (voir Figure S.22, en Annexe). Par ailleurs, l'observation d'un premier échange H/D (ion $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{D}_1\text{O}_3^+$, m/z 144,0765) avec une intensité significative équivalente à l'ion $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3^+$ (m/z 143,0699) indique la présence de fonctions OH ou OOH. De plus, un deuxième échange H/D a été détecté (ion $\text{C}_7\text{H}_9\text{D}_2\text{O}_3^+$, m/z 145,0828), ce qui pourrait suggérer la présence de céto-diols ou des hydroxy-acides carboxyliques. Les résultats de l'échange H/D sont présentés dans le Tableau S.3 dans l'Annexe.

Afin de caractériser les isomères détectés, les spectres MS/MS ont été étudiés.

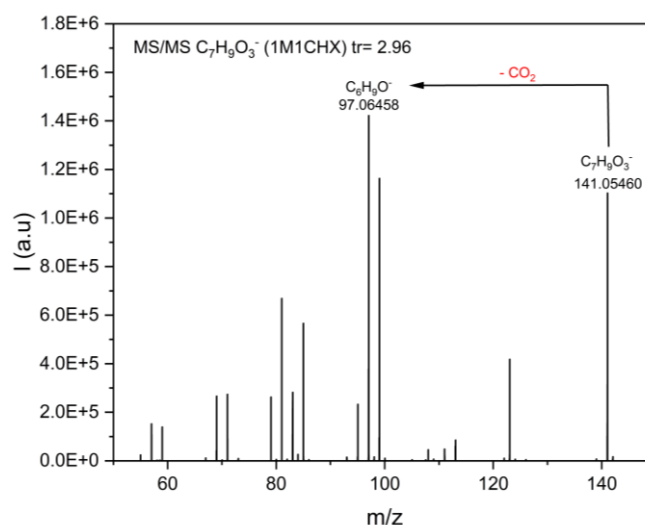
Comme mentionnés précédemment dans le Chapitre III, la perte d'un neutre de 34 Da (correspondant à la perte de H_2O_2) à partir des ions moléculaires protonés représente une voie de fragmentation caractéristique pour les ROOH. Dans le but de tester la présence de cétohydroperoxydes, le fragment $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}^+$ correspondant à la perte de H_2O_2 à partir de l'ion parent $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3^+$ a été suivi dans les spectres MS/MS de tous les isomères ionisés en mode positif. Toutefois, ce fragment n'a pas été détecté au temps de rétention des isomères. Deux hypothèses peuvent être formulées dans ce cas. Tout d'abord, il est possible que les CHPs formés soient présents en quantités minimales, à l'état de traces. Deuxièmement, il est envisageable qu'ils aient subi une transformation directe en dicétones par déshydratation, ou en acides carboxyliques et en carbonyles, conformément à des mécanismes tels que le mécanisme de Korcek présenté dans les chapitres précédents.

En outre, nous avons obtenu les mêmes fragments en mode positif à partir de la fragmentation de tous les isomères dans la cellule HCD, bien que leurs intensités varient. Cela suggère que les isomères détectés sont probablement des isomères de position ayant les mêmes fonctions chimiques. Un exemple de cette similarité est présenté dans la Figure S.23, en Annexe. Le taux de fragmentation important des isomères élués entre 2 et 4,5 min indique que ce sont probablement des isomères linéaires. Dans tous les spectres MS/MS de ces isomères en mode positif, un fragment $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}^+$ (m/z 97,0651) correspondant à la perte de CH_2O_2 à partir de l'ion parent $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3^+$ (m/z 143,0699) a été détecté avec une intensité importante. Un exemple est présenté dans la Figure V.1. 12. Ce fragment peut indiquer la présence d'acide carboxylique, comme nous l'avons détaillé dans le Chapitre III. De même, en mode négatif, un fragment correspondant à la perte de CO_2 à partir de l'ion parent $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3^-$ a été observé dans le spectre MS/MS de tous les isomères, confirmant ainsi la présence d'une fonction acide carboxylique ; un exemple de spectre de masse négatif est illustré dans la Figure V.1. 13.

De plus, dans les mêmes spectres MS/MS, plusieurs pertes de CO ont été observées, comme le montre la Figure V.1. 12 (fragment C_5H_9^+ et C_4H_7^+), ce qui suggère la présence d'une fonction carbonyle, soit une cétone ou un aldéhyde.



**Figure V.1. 12. Spectre MS/MS d'isomère $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ élué à un $\text{tr} = 2,96$ min et ionisé en APCI (+).
Le fragment $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}^+$ formé par perte de CH_2O_2 à partir de l'ion parent suggère la présence d'une fonction acide carboxylique.**



**Figure V.1. 13. Spectre MS/MS d'isomère $C_7H_{10}O_3$ élué à un $t_r = 2,96$ min et ionisé en APCI (-).
La perte de CO_2 à partir d'ion parent $C_7H_9O_3^-$ confirme la présence de la fonction acide carboxylique.**

On notera que les isomères détectés dans l'échantillon de 1M1CHX oxydé à 680K ont été également détectés dans un échantillon oxydé à 620 K, avec une intensité comparable (Figure S.24, en Annexe).

La formation d'acides carboxyliques est rarement observée dans les expériences de combustion d'hydrocarbures à basse température. De plus, comme mentionné précédemment, les mécanismes décrivant leur formation sont peu documentés dans la littérature. Le mécanisme de Korcek est l'un de ces mécanismes qui conduit à la formation d'acides carboxyliques et de carbonyles par la décomposition des γ -CHPs. Parmi les isomères de CHPs proposés (Figure S.25, en Annexe), 6 isomères (1, 7, 10, 11, 15 et 17) pourraient subir une décomposition suivant le mécanisme de Korcek. Cependant seule l'isomérisation du CHP (1) pourrait conduire à la formation d'un intermédiaire organique peroxydé, s'établissant entre le groupe carbonyle et hydroperoxyde. A la suite de l'ouverture du cycle, les cinq autres isomères (7, 10, 11, 15 et 17) génèreraient des isomères $C_7H_{10}O_3$ contenant une fonction acide et

une autre fonction C=O comme l'illustre le *Schéma V.1. 4*. Il est possible que les isomères élués entre 2 et 4,5 min sont les produits obtenus à partir du mécanisme de Korcek.

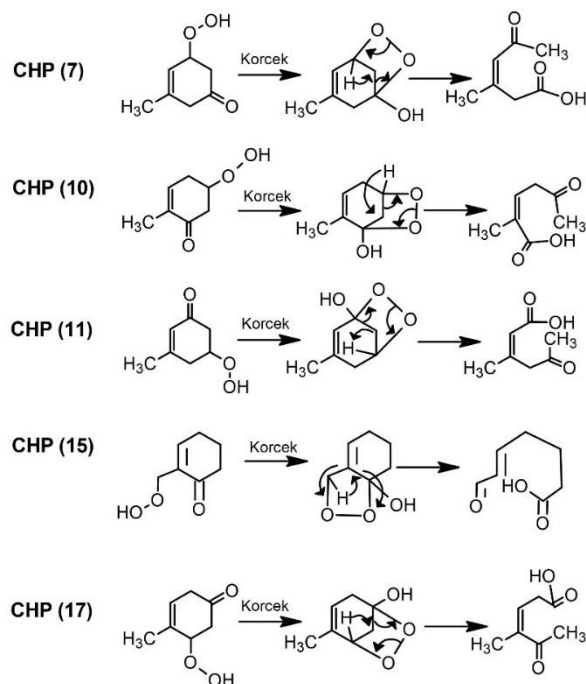


Schéma V.1. 4. Décomposition des isomères de CHPs du 1M1CHX selon le mécanisme de Korcek.

Pendant l'oxydation, les radicaux issus du carburant 1MCHX peuvent être stabilisés par la délocalisation de la double liaison. Cette délocalisation peut conduire à la formation de radicaux correspondant à d'autres isomères du 1-méthyl-cyclohexène, comme les radicaux du méthylène-cyclohexane. Ces radicaux réagissent ensuite avec l'oxygène, donnant naissance à des CHPs, parmi lesquels on trouve des γ -CHPs qui peuvent se décomposer selon le mécanisme de Korcek. Cette décomposition peut conduire à la formation de produits contenant une fonction acide carboxylique ainsi qu'une autre fonction carbonyle. Un exemple est présenté dans le *Schéma V.1. 5*.

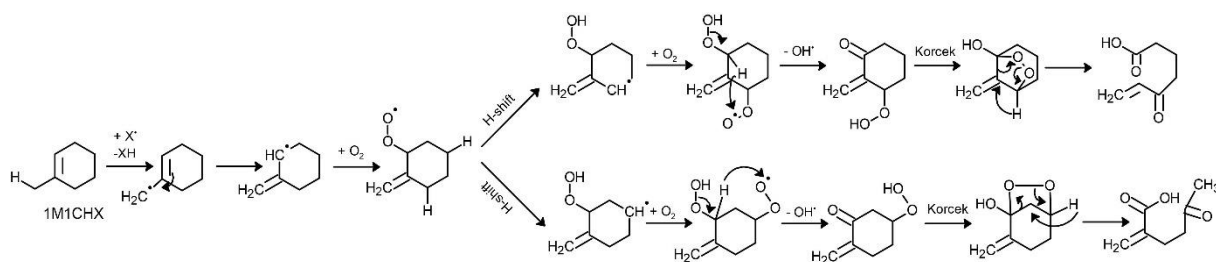


Schéma V.1. 5. Décomposition selon le mécanisme de Korcek des CHPs formés à partir de la délocalisation de la double liaison du radical 1M1CHX $\cdot$.

De plus, Herbinet et al.¹, Goldsmith et al.² ainsi que Jalan et al.³ ont rapporté une autre voie de décomposition des γ -CHPs apparaissant préférentiellement à des températures supérieures à 600 K, impliquant la dissociation unimoléculaire de la liaison O-O de la fonction hydroperoxyde ($HOOP=O \rightarrow \bullet OH + OP=O$). Cette dissociation conduit ensuite à la formation d'un intermédiaire organique oxydé, notamment le cycle à 5 centres qui se forme lors de la décomposition des γ -CHPs selon le mécanisme du Korcek³. Ensuite, cet intermédiaire subit une décomposition similaire à celle observée dans le

mécanisme de Korcek (Schéma V.1. 6). Par conséquent, le produit final résultant de cette décomposition est identique dans les deux cas.

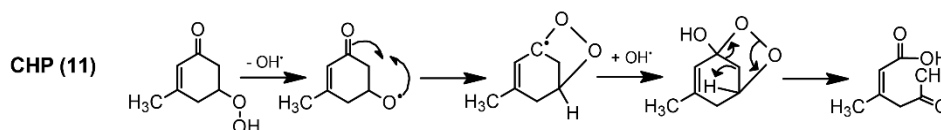


Schéma V.1. 6. Décomposition du ̳-CHP (11) selon le mécanisme décrit par Jalan et al.³, conduisant à la formation d'un intermédiaire organique oxydé à cinq centres, identique à celui généré par la décomposition du ̳-CHP selon le mécanisme de Korcek.

De plus, comme indiqué dans le Chapitre IV, les aldéhydes peuvent perdre leur hydrogène aldéhydique et s'oxyder pour former des acides. Dans ce contexte, des dicarbonyles $C_7H_{10}O_2$ linéaires contenant une fonction aldéhyde peuvent réagir pour former des céto/aldo-acides carboxyliques selon le mécanisme proposé par Battin-Leclerc et al.⁴, Herbinet et al.⁵ ou encore celui proposé par Madronich et al.⁶ ($RCHO + \bullet OH \rightarrow RC(O)OH + \bullet H$) avec $R = C_6H_9O$.

Pour les isomères élués entre 4,5 et 6 min, fortement ionisés en mode négatif, contrairement au mode positif (Figure V.1. 11), leur taux de fragmentation faible indique qu'ils correspondent à des isomères cycliques et non pas linéaires (Figure S.26, en Annexe). Leurs spectres MS/MS en mode négatif présentent un fragment majoritaire $C_6H_9O^-$ (m/z 97.0645) correspondant à la perte de CO_2 à partir de l'ion $C_7H_9O_3^-$ (m/z 141.0546). Cela signale qu'ils comprennent une fonction acide carboxylique (Figure S.26, en Annexe).

L'indice d'insaturation correspond au nombre de liaisons π et de cycles présents dans une molécule⁷. Il est calculé à l'aide de la formule $(nC - (nH/2) + (nN/2) + 1)$, où nC , nH et nN représentent respectivement le nombre d'atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et d'atomes d'azote. L'indice d'insaturation d'un isomère de formule $C_7H_{10}O_3$ est égal à 3. Nous avons considéré que les isomères élués entre 4,5 et 6 min ont le même squelette carboné que le carburant. Le 1M1CHX possède déjà un indice d'insaturation de 2, attribué à la présence d'un cycle et d'une double liaison $C=C$ endo-cyclique. La fonction acide ne peut être située que sur le groupe méthyl dans ce cas, augmentant ainsi l'indice d'insaturation à 3. Dans ce cas, la deuxième fonction portée par le cycle ne peut pas être un carbonyle ($C=O$), car cela ajouterait une insaturation supplémentaire. Par conséquent, il doit s'agir d'un hydroxyle. En outre, comme mentionné avant, un premier et un deuxième échange H/D ont été détectés. Ainsi, nous avons supposé que les isomères qui ont été élués entre 4,5 et 6 minutes sont des hydroxy-acides carboxyliques. Cependant, la détermination de la position du groupe hydroxyle s'avère difficile. Les différents isomères possibles sont présentés dans la Figure V.1. 14.

Un mécanisme de formation a été proposé pour l'un des isomères ; il est présenté dans le Schéma V.1. 7.

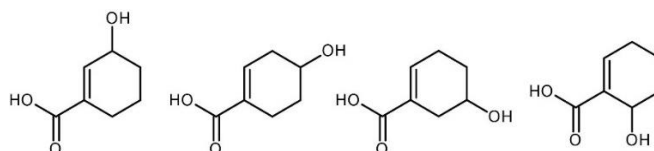


Figure V.1. 14. Les différents isomères hydroxy-acide carboxylique qui peuvent être formés lors de l'oxydation du 1M1CHX.

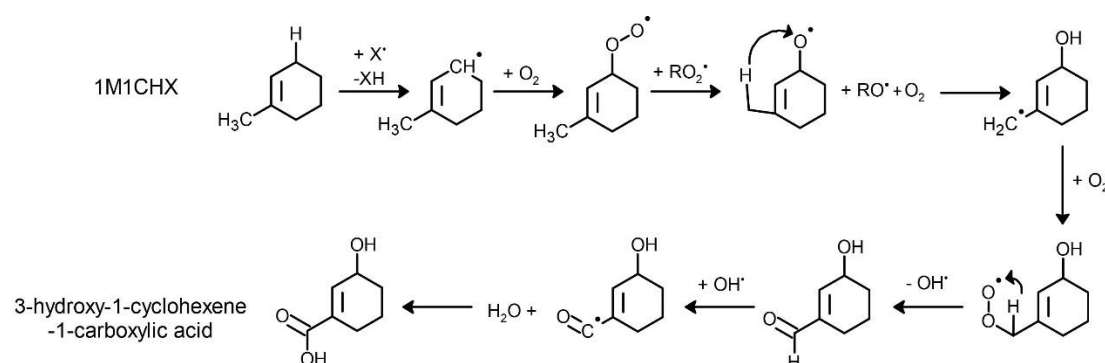


Schéma V.1. 7. Mécanisme proposé pour la formation de l'acide 3-hydroxy-1-cyclohexène-carboxylique $C_7H_{10}O_3$.

Pour l'isomère (1) des CHPs, sa décomposition, qu'elle se fasse selon le mécanisme de Korcek ou par la dissociation unimoléculaire de la liaison O-O de sa fonction hydroperoxyde, conduit à la formation d'un composé carbonylé (la 2-cyclohexène-1-one, C_6H_8O) et de l'acide formique (CH_2O_2) (Schéma V.1. 8) ; les deux composés ont été détectés dans le cadre de cette étude.

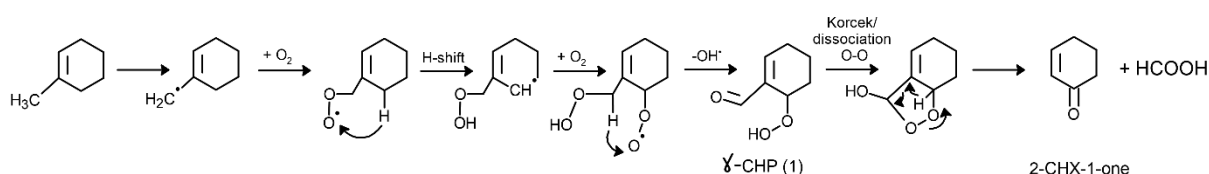


Schéma V.1. 8. Formation de 2-cyclohexène-1-one à partir de la décomposition du CHP (1) du 1M1CHX selon le mécanisme de Korcek.

Les analyses RP-UHPLC-HRMS ont mis en évidence la présence d'environ 4 isomères $C_6H_9O^+$ (m/z 97.0647) dont un est d'intensité importante ($t_r=4,9$ min) et un autre d'intensité moyenne ($t_r=4,46$ min) alors que les autres sont des isomères très minoritaires comme le montre la Figure V.1. 15. D'après les résultats de la dérivation à la 2,4-DNPH illustrés dans la Figure S.27, nous avons conclu que les isomères majoritaires sont des composés carbonylés.

En spectrométrie de masse, il est facile pour les aldéhydes de s'ioniser en mode négatif en déprotonant leur hydrogène aldéhydique pour créer des ions négatifs $[M-H]^-$. Par contre, les cétones n'ont généralement pas d'hydrogène pouvant réagir de cette manière, ce qui les rend moins ionisables en mode négatif via la déprotonation. Les isomères C_6H_8O présentés dans la Figure V.1. 15 ne sont pas ionisés en mode négatif, ce qui indique qu'ils s'agissent probablement de cétones.

Les isomères majoritaires C_6H_8O ($t_r=4,46$ et $t_r=4,9$ min) présentent le même spectre MS/MS comme le montre la Figure S.28, en Annexe, comme c'était le cas pour plusieurs espèces étudiées précédemment dans le cadre de cette thèse. Cependant, cela peut indiquer qu'il s'agit d'isomères de position. D'ailleurs, leurs taux de fragmentation faible indique qu'ils sont des composés cycliques. Dans ce cas, les deux possibilités les plus probables sont la 2-cyclohexène-1-one (2-CHX-1-one) et la 3-cyclohexène-1-one (3-CHX-1-one).

La décomposition de CHP (1) (Figure S.25, en Annexe) conduit à la formation de 2-CHX-1-one. Ce peut être l'isomère élué à $t_r=4,9$ min ou celui qui est élué à $t_r=4,46$ min. La détermination

exacte de temps de rétention de la 2-CHX-1-one n'était pas possible, due à la similarité des spectres MS/MS et à l'absence de standards.

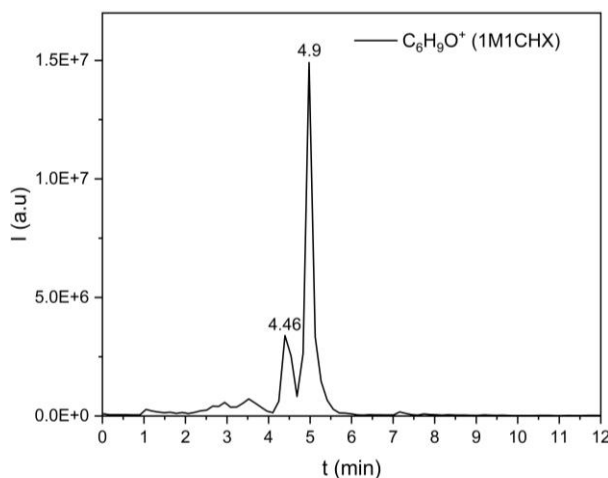


Figure V.1. 15. Chromatogramme des isomères C_6H_8O ($C_6H_9O^+$, m/z 97,0647) produits lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s). Les analyses ont été réalisées par RP-UHPLC-APCI (+) - HRMS.

d. Les isomères C_6H_8O

Comme mentionné ci-dessus, deux isomères de cétones ont été détectés à partir des analyses RP-UHPLC dont un correspond à la 2-CHX-1-one obtenue à partir de la décomposition de l'isomère (1) des CHPs via le mécanisme de Korcek ou par la dissociation unimoléculaire de la liaison O-O de sa fonction hydroperoxyde. Toutefois, deux hypothèses ont été proposées afin d'établir le mécanisme de formation de la 3-CHX-1-one à partir du 1M1CHX.

Koritzke et al. ont détecté la présence de 3-CHX-1-one parmi les produits d'oxydation du cyclohexène (CHX)⁸. Ce dernier a été détecté parmi les produits d'oxydation du 1M1CHX. Par conséquent, nous avons considéré que le cyclohexène formé peut à son tour s'oxyder et produire la 3-CHX-1-one et cela selon le mécanisme présenté dans le Schéma V.1. 9. D'ailleurs, il est possible que la 2-CHX-1-one puisse également se former à partir de l'oxydation du cyclohexène.

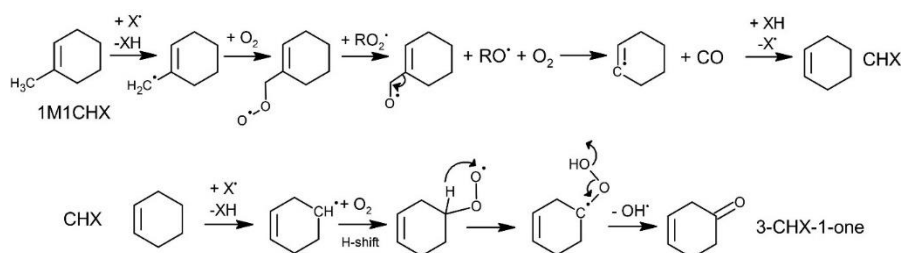


Schéma V.1. 9. Mécanisme proposé pour la formation de 3-cyclohexène-1-one à partir du cyclohexène produit lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR.

D'autre part, comme indiqué ci-dessus, les radicaux produits lors de l'oxydation du 1M1CHX peuvent être stabilisés grâce à la délocalisation de la double liaison. Dans ce contexte, un radical issu de son isomère, le 3M1CHX, peut être généré. Ce dernier est capable de réagir pour former un γ -CHPs

capable de se décomposer. Une fois que la réaction a eu lieu, le 3-cyclohexène-1-one se forme, comme illustré dans le *Schéma V.1. 10*.

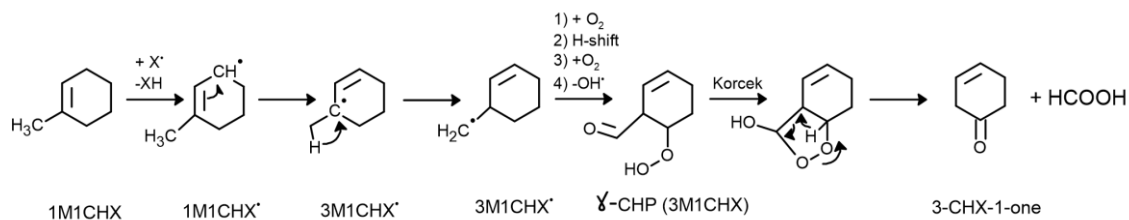


Schéma V.1. 10. Mécanisme suggéré pour la formation de 3-cyclohexène-1-one à partir d'un radical du 3M1CHX, qui est l'isomère du 1M1CHX.

e. Les dicétones et leurs isomères ($C_7H_8O_2$)

En utilisant la RP-HPLC-HRMS pour l'analyse des échantillons d'oxydation, nous avons détecté la présence d'environ dix isomères de $C_7H_8O_2$, dont trois sont fortement ionisés en mode négatif, comme le montre la *Figure V.1. 16*. La présence de fonctions carbonyles dans la plupart des isomères, y compris les isomères majoritaires, a été confirmée par la réaction avec la 2,4-DNPH (*Figure S.29*, en Annexe). Par ailleurs, un premier échange H/D ($C_7H_8D_1O^+$, m/z 126,0659 et $C_7H_7D_1O^-$, m/z 124,0514) d'intensité importante a été détecté. Ainsi, il est possible qu'il y ait des céto-hydroxyles ou des aldo-hydroxyles insaturés parmi les isomères élués, en plus des dicarbonylés. Des isomères de très faible intensité ($tr=7-12$ min) (*Figure S.29*, en Annexe) n'ont pas réagi avec la 2,4-DNPH ; il est possible que ces isomères soient des hydroperoxydes di-oléfiniques, surtout que l'absence de leurs isomères, les diols, a été confirmé par l'absence d'un deuxième échange H/D.

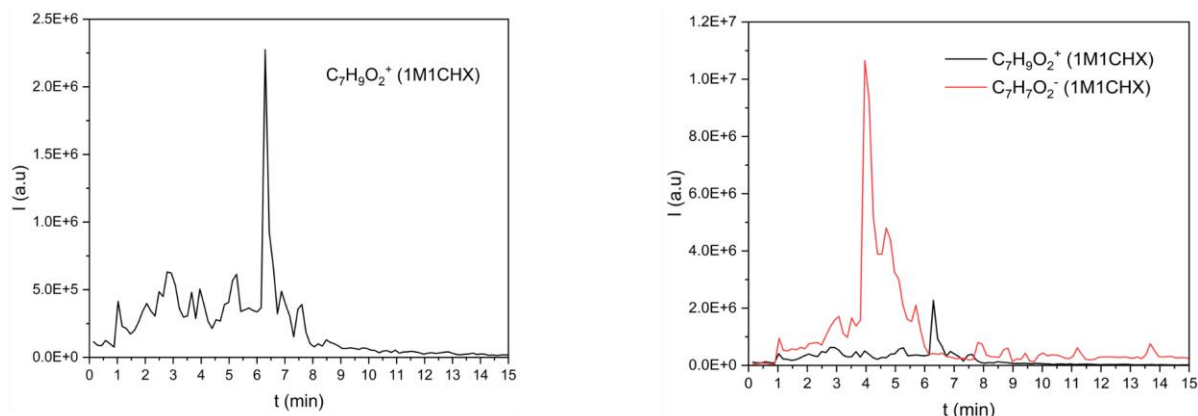


Figure V.1. 16. Chromatogrammes des isomères $C_7H_8O_2$ produits lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T= 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau= 2$ s). L'ionisation des espèces a été réalisée par APCI en mode positif (en noir) ($C_7H_9O_2^+$, m/z 125,0596) et en mode négatif (en rouge) ($C_7H_7O_2^-$, m/z 123,0439).

Le spectre MS/MS d'isomère élué à 4 min a été étudié afin de caractériser sa structure chimique. Il a été considéré comme étant un isomère cyclique en considérant son taux de fragmentation et l'intensité importante d'ion parent par rapport aux fragments, comme le présente la *Figure V.1. 17*. En plus, comme mentionné précédemment dans le Chapitre III, dans une cellule HCD, un aldéhyde protoné est susceptible de perdre H_2 . A son tour, ce fragment $[M+H-H_2]^+$ réagit avec les molécules d'eau pour

former un autre ion $[M+H-H_2+H_2O]^+$ ⁹. Ce dernier a été détecté dans le spectre MS/MS de l'isomère élué à un $tr=4$ min, indiquant qu'il contient une fonction aldéhyde (*Figure V.1. 17 (a)*). Cela a été confirmé par la présence d'un fragment correspondant à une perte de CO directe à partir de l'ion parent $C_7H_7O_2^-$ (m/z 123,0439) dans le spectre MS/MS négatif, comme la montre la *Figure V.1. 17 (b)*.

Par ailleurs, la présence des fragments correspondant à une première et une deuxième perte de CO, comme le montre la *Figure V.1. 17 (a)*, peut être un indice de la présence de deux fonctions carbonyles, probablement une cétone et un aldéhyde.

De plus, un fragment $C_4H_3O_2^+$ a été détecté seulement à $tr=4$ min, comme le montre la *Figure S.30*, en Annexe. Cela veut dire qu'il s'agit d'un fragment spécifique à l'isomère élué à ce temps. A partir de ce fragment et de l'étude du spectre MS/MS présenté dans la *Figure V.1. 18*, on peut conclure que l'isomère élué à 4 min peut correspondre à la 2-carbaldehyde-2-cyclohexène-1-one ou à son isomère de position, la 3-carbaldehyde-2-cyclohexène-1-one. Les mécanismes de formation de ces isomères à partir des CHPs sont présentés dans le *Schéma V.1. 11*.

La caractérisation des autres isomères n'était pas possible à cause de leurs MS/MS non informatif.

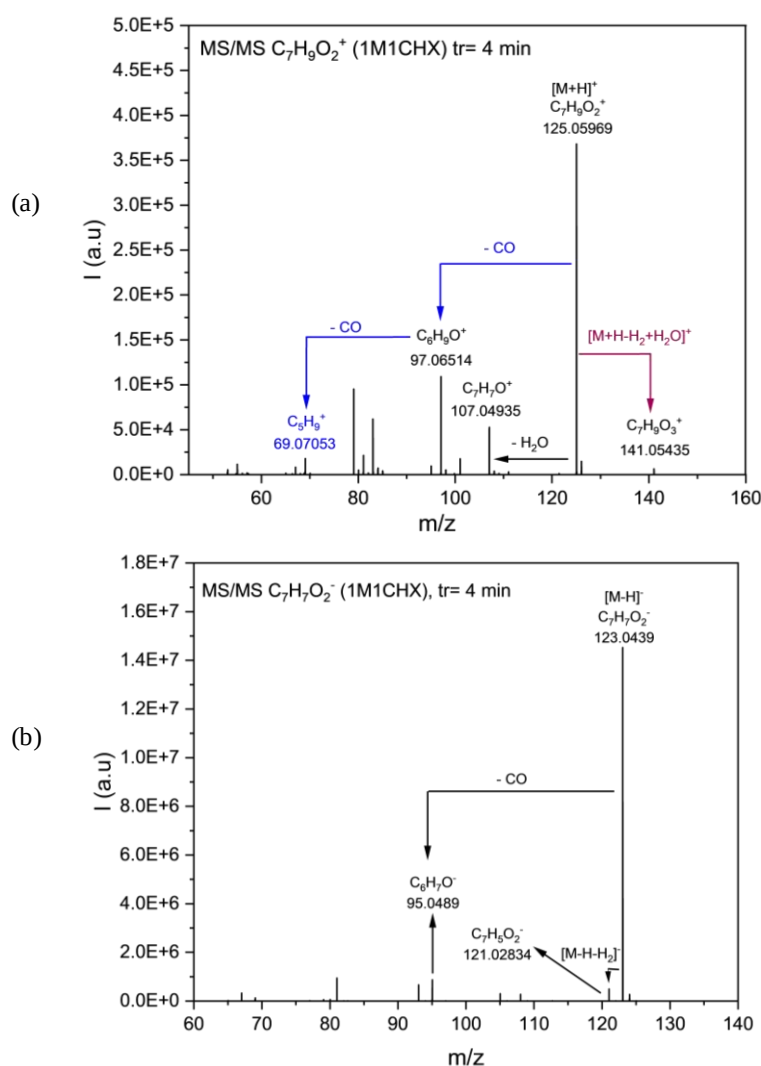


Figure V.1. 17. Les Spectres MS/MS positif(a) et négatif(b) d'isomère $C_7H_8O_2$ élué à un $tr=4$ min.

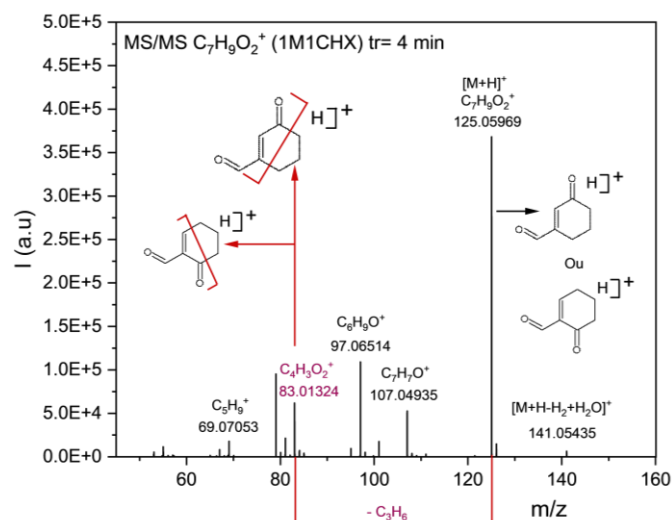


Figure V.1. 18. Spectre MS/MS positif d'isomère $C_7H_8O_2$ élué à un $tr=4$ min.

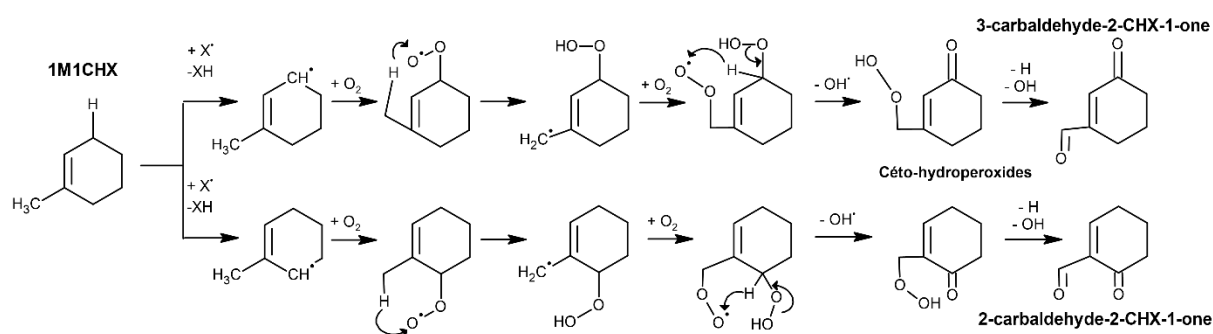


Schéma V.1. 11. Formation de 3-carbaldehyde-2-cyclohexène-1-one et de 3-carbaldehyde-2-cyclohexène-1-one à partir des CHPs produits lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR.

f. Les éthers cycliques oléfiniques, les carbonyles oléfiniques, et leurs isomères (C_7H_8O)

Les analyses RP-HPLC-HRMS en mode négatif ont mis en évidence la présence de 3 isomères $C_7H_7O^-$ (m/z 107.0502), comme l'illustre la Figure V.1. 19.

Aucun fragment n'a été obtenu suite à leur fragmentation dans la cellule HCD, ce qui indique qu'il s'agit de cycles aromatiques, comme expliqué précédemment dans le Chapitre III. Les seules possibilités dans ce cas sont les crésols.

Le para-crésol ($tr=11,05$ min) et l'ortho-crésol ($tr=11,65$ min) ont été identifiés à l'aide des standards comme le montre la Figure S.31, en Annexe. Bien que le standard du méta-crésol ne soit pas disponible, étant donné que le troisième isomère minoritaire ne se fragmente pas non plus dans la cellule HCD ($tr=9,8$ min), nous l'avons attribué au méta-crésol.

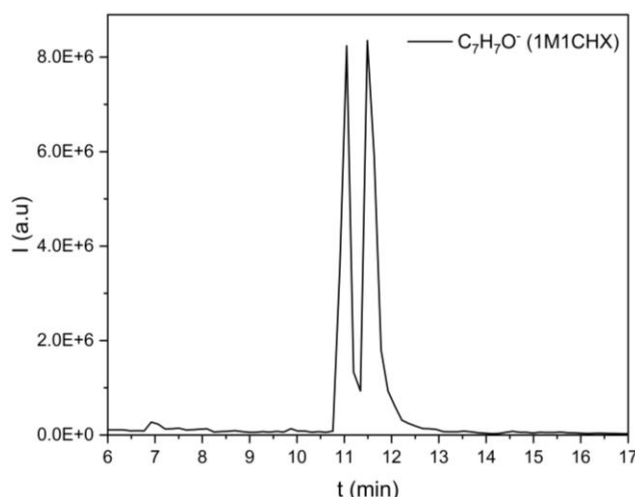


Figure V.1. 19. Chromatogramme des isomères $C_7H_7O^+$ ionisés en APCI (-) ($C_7H_7O^+$, m/z 107,0502) et produits pendant l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s).

Afin de comprendre le mécanisme de la formation des crésols à partir du 1M1CHX, nous avons proposé plusieurs hypothèses :

- 1- Le 1M1CHX peut subir une oxydation pour former le 6-hydroxy-1M1CHX, le 5-hydroxy-1M1CHX ou le 4-hydroxy-1M1CHX. Par deux processus de déshydrogénation successifs, il est possible d'obtenir l'ortho-crésol, le méta-crésol et le para-crésol à partir des alcools formés.
- 2- De même, le 1M1CHX peut s'oxyder pour former les diènes également détectés au cours cette étude, lesquels, à leurs tours s'oxydent et conduisent à la formation des crésols.
- 3- La formation des crésols peut provenir du toluène produit pendant l'oxydation du 1M1CHX. Schwantes et al.¹⁰ ont rapporté que les crésols se forment à partir du toluène lors de son oxydation en présence de radicaux hydroxyles (OH) dans une enceinte en téflon, en plus de la présence du monoxyde d'azote (NO), à une température de 309 K. D'ailleurs, Herbinet et al.¹¹ ont étudié le processus d'oxydation du toluène dans un JSR sur une gamme de température allant de 500 à 1100 K, et ont également identifié les crésols parmi les produits de l'oxydation du toluène.

Les mécanismes de formation des crésols suggérés sont illustrés dans le *Schéma V.1. 12*.

D'autre part, les analyses RP-HPLC-HRMS en mode positif ont mis en évidence la présence d'une dizaine d'isomères $C_7H_9O^+$ (m/z 109,0651). La dérivation à la 2,4-DNPH a démontré la présence des isomères carbonylés di-oléfiniques ainsi que d'éthers cycliques oléfiniques. Les résultats sont présentés sur la Figure S.32, en Annexe.

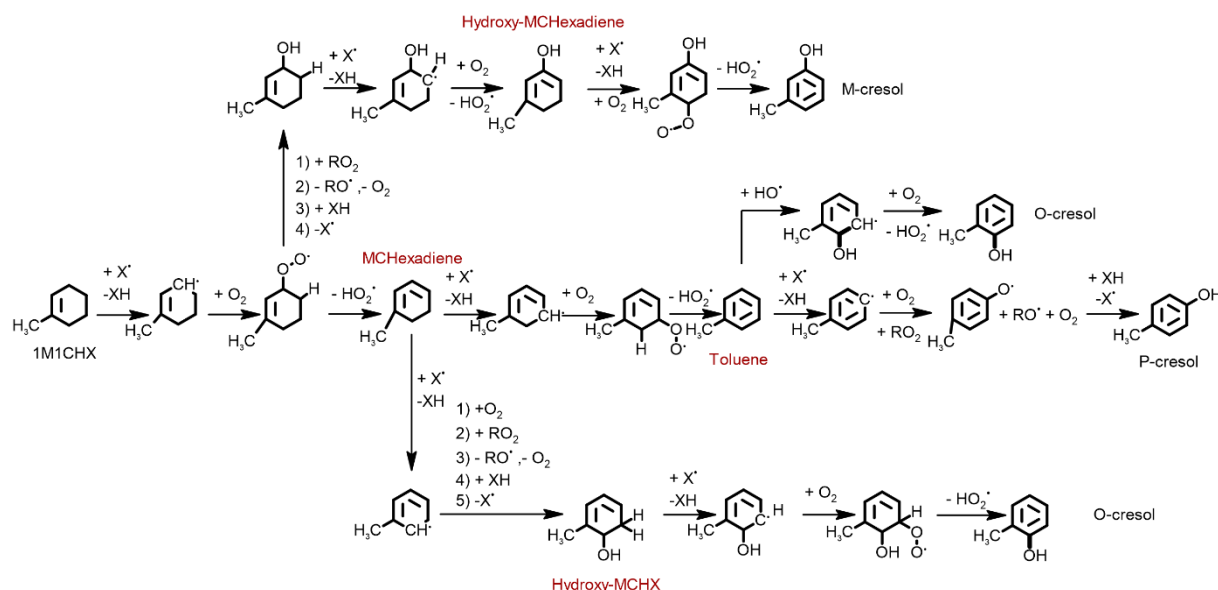


Schéma V.1. 12. Les mécanismes suggérés pour la formation de s isomères de crésols.

g. Les isomères (C₇H₁₀O₄)

Une dizaine d'isomères C₇H₁₀O₄ ont été détectés à l'aide de la RP-HPLC-HRMS dans les deux modes d'ionisation positif et négatif. Cependant, la séparation de ces isomères n'a pas été très réussie.

La dérivation à la 2,4-DNPH nous a permis de distinguer les isomères carbonylés de ceux qui ne le sont pas (dihydroperoxydes) (Figure S.33, en Annexe). Un premier échange H/D de signal important (C₇H₁₀D₁O₄⁺, *m/z* 160,0714) a été détecté, ce qui confirme la présence des fonctions hydroxyles (OH) ou d'hydroperoxydes (OOH). En plus, un deuxième échange H/D (C₇H₉D₂O₄⁺, *m/z* 161,0777) d'intensité faible a été observé, indiquant la possible présence de dihydroperoxydes en tant que produits minoritaires. Les résultats d'échange et de la dérivation à la 2,4-DNPH sont présentés dans le Tableau S.3, en Annexe.

Afin de caractériser la structure des isomères majoritaires qui ont réagi avec la 2,4-DNPH (Figure S.33, en Annexe), une étude de leurs spectres MS/MS a été réalisée. Toutefois, comme dans le cas de tous les isomères de position discutés précédemment, les spectres MS/MS montraient les mêmes fragments mais avec des intensités variables.

La Figure V.1. 20 illustre le spectre MS/MS de l'isomère élué à *tr*=2,02 min. La fragmentation importante de cet isomère indique clairement qu'il s'agit d'un composé linéaire.

Plusieurs informations ont été obtenues à partir des spectres MS/MS :

- Le fragment majoritaire C₆H₉O₂⁻ (*m/z* 113,0597) correspondant à la perte de CO₂ à partir de l'ion parent C₇H₉O₄⁻ (*m/z* 157,0495) indique la présence d'une fonction acide carboxylique.
- Le fragment minoritaire C₆H₉O₃⁻ (*m/z* 139,0383) correspondant à la perte de CO à partir de l'ion parent C₇H₉O₄⁻ indique la présence d'une fonction aldéhyde.
- Les fragments C₄H₅O₃⁻ (*m/z* 101,0230) et C₄H₃O₃⁻ (*m/z* 99,0074) indiquent que la troisième fonction oxygénée est en position α, β ou γ par rapport à la fonction acide. Elle peut être une cétone ou un groupe hydroxyle avec une insaturation de plus sur la molécule. Les isomères possibles sont présentés dans la Figure V.1. 21.

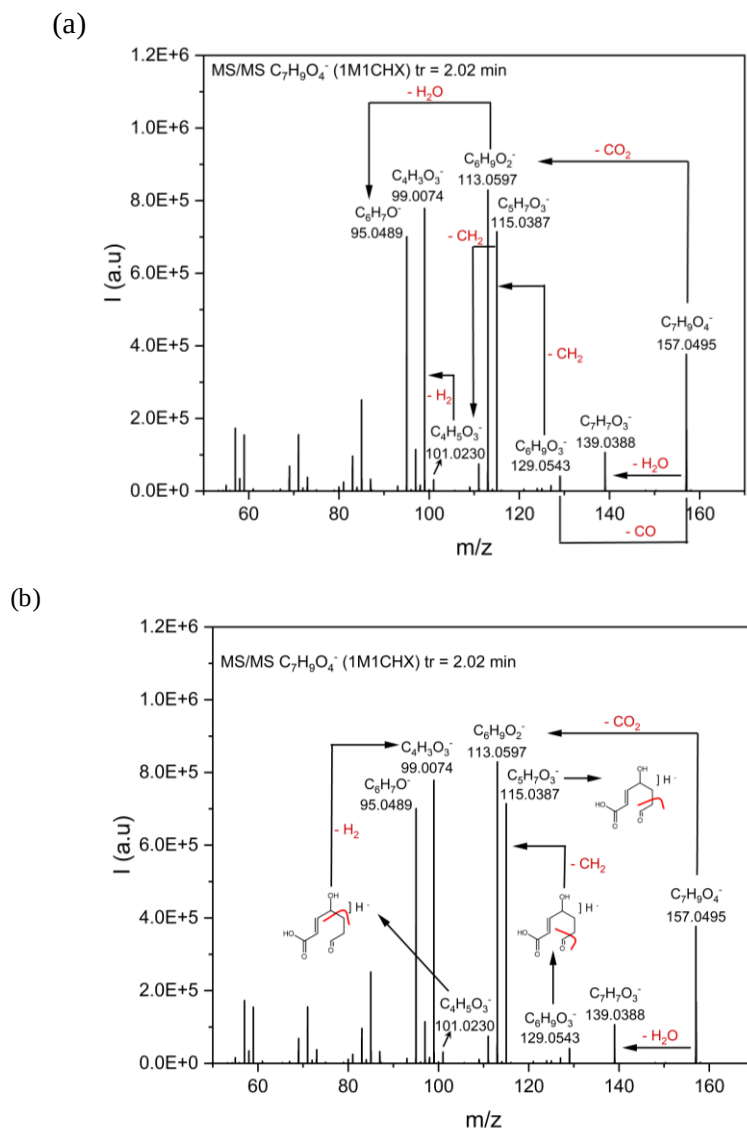


Figure V.1. 20. Spectres MS/MS d'isomère $C_7H_{10}O_4$ ionisés en APCI (-) et élué à un tr= 2,02 min.

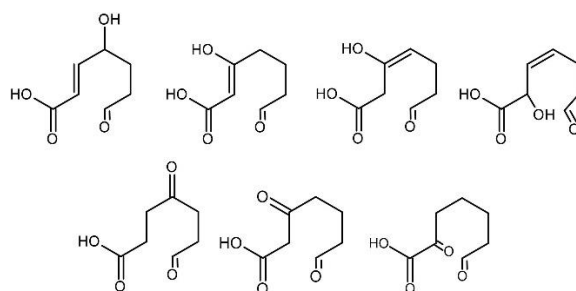


Figure V.1. 21. Isomères possibles de $C_7H_{10}O_4$ détectés dans le cadre de cette étude.

Les isomères $C_7H_{10}O_4$ identifiés peuvent être produits par oxydation des isomères des acides carboxyliques $C_7H_{10}O_3$ identifiés précédemment. Dans ce cas, la troisième fonction correspond probablement à un hydroxyle (OH). Un exemple du mécanisme de formation est présenté dans le Schéma V.1. 13.

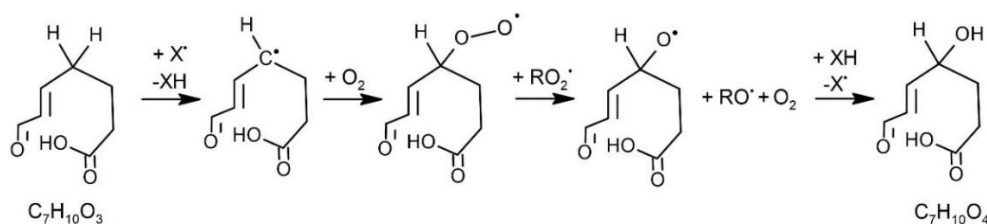


Schéma V.1. 13. Mécanisme proposé de formation de $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ à partir d'un isomère $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$.

D'autre part, il est également possible de générer des isomères $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ par oxydation des isomères $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ dont la discussion sera abordée ultérieurement dans cette section. Un exemple est illustré par le Schéma V.1. 14.

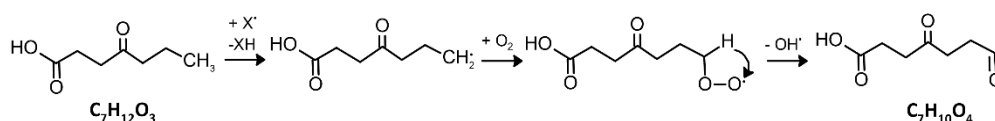


Schéma V.1. 14. Mécanisme proposé de formation de $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ à partir d'un isomère $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$.

h. Les CHPs oléfiniques et leurs isomères ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$)

Plusieurs isomères $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ ont été détectés par RP-UHPLC-HRMS, dont certains sont co-élus (Figure S.34, en Annexe). Ils pourraient correspondre à des cétohydroperoxydes oléfiniques, des céto/aldo-acides carboxyliques ou des hydroxy-hydroperoxydes di-oléfiniques. La présence de ces derniers a été confirmée par la dérivation à la 2,4-DNPH (présence des isomères qui n'ont pas réagi) (Figure S.35, en Annexe), ainsi que par l'observation d'un premier et d'un deuxième échange H/D ($\text{C}_7\text{H}_8\text{D}_1\text{O}_3^+$, m/z 142,0609 et $\text{C}_7\text{H}_7\text{D}_2\text{O}_3^+$, m/z 143,0671, respectivement) comme présenté dans le Tableau S.3.

Afin d'obtenir des informations structurales sur les autres isomères, les spectres MS/MS ont été étudiés. Tous les spectres obtenus en mode négatif montrent la présence de deux fragments principaux, le premier correspond à la perte de CO_2 ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}^-$, m/z 95,0488) à partir de l'ion parent ($\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3^-$, m/z 139,0388), et l'autre correspond à la perte de CO à partir du même ion ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2^-$, m/z 111,0438). Des exemples des spectres MS/MS obtenus sont illustrés dans la Figure V.1. 22. Ainsi, les isomères élués correspondent probablement à des aldo-acides carboxyliques.

Ces produits peuvent être obtenus par la déshydrogénation des dérivés des CHPs, notamment les aldo-acides carboxyliques $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ identifiés précédemment (cf. partie V.1.2.c).

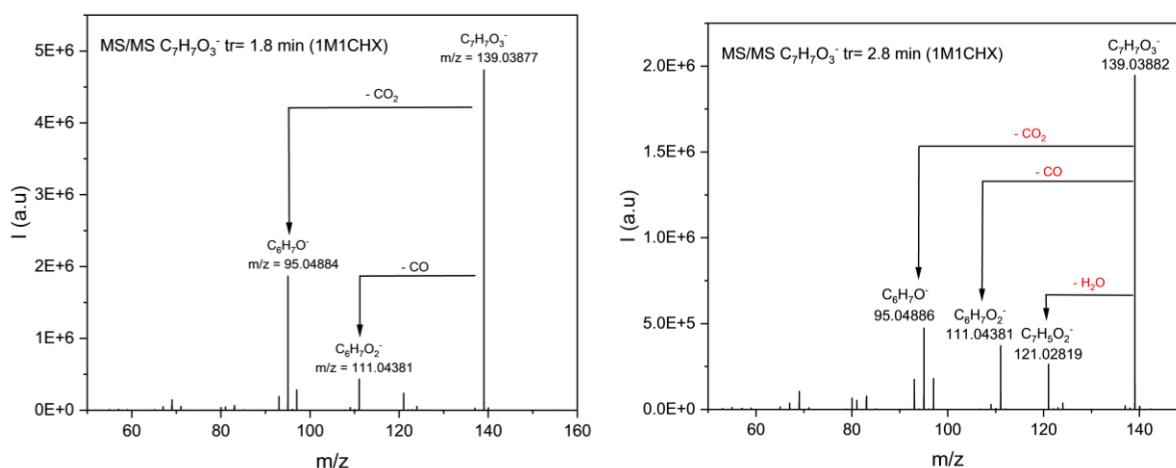


Figure V.1. 22. Les spectres MS/MS des isomères $C_7H_8O_3$ ionisés en APCI (–) et élués à un $tr = 1.8$ min (MS/MS à gauche) et un $tr = 2.8$ min (MS/MS à droite). Les pertes du CO_2 et du CO à partir de l’ion parent $C_7H_7O_3^-$ suggèrent qu’ils s’agissent des aldo-acides carboxyliques.

i. Les isomères $C_7H_{12}O_3$

Les analyses RP-HPLC-HRMS ont démontré la présence d’une dizaine d’isomères $C_7H_{12}O_3$ dont certains sont co-élus, en deux modes, positif et négatif ($C_7H_{13}O_3^+$, m/z 145,0859 et $C_7H_{11}O_3^-$, m/z 143,07040). L’ionisation des isomères est plus efficace en mode négatif, comme le montre la Figure V.1. 23. La dérivation à la 2,4-DNPH nous a confirmé la présence de fonctions carbonyles dans les isomères (Tableau S.3, en Annexe). De plus, la présence d’une fonction hydroxyle (OH) ou d’hydroperoxyde (OOH) a été confirmée par la détection d’un premier échange H/D ($C_7H_{12}D_1O_3^+$, m/z 146,0922) (Tableau S.3, en Annexe).

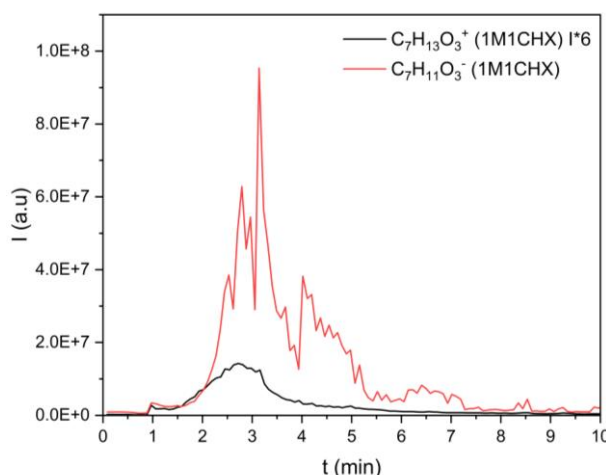


Figure V.1. 23. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{12}O_3$ ionisés en APCI (+) (en noir) et en APCI (–) (en rouge). L’ionisation des isomères est plus efficace en mode négatif.

Dans le cas où le 1M1CHX réagit selon le mécanisme de Waddington, la fonction aldéhyde du produit formé, le 6-oxo-heptanal ($C_7H_{12}O_2$), peut s’oxyder pour former un isomère $C_7H_{12}O_3$, qui est l’acide 6-oxo-heptanoïque, selon un mécanisme similaire à celui proposé par Madronich et al.⁶ pour la formation de l’acide acétique à partir de l’acétaldéhyde ainsi que selon un mécanisme équivalent à celui proposé par Herbinet et al.⁴⁻⁵, également utilisé pour expliquer la formation d’acide acétique à partir de l’acétaldéhyde. Les deux mécanismes sont illustrés dans le Schéma V.1. 15. Cependant, il est possible

aussi de former cet acide directement à partir de l'oxydation de la double liaison endo-cyclique du 1M1CHX, selon un mécanisme que nous avons proposé et qui est illustré dans le *Schéma V.1. 16*.

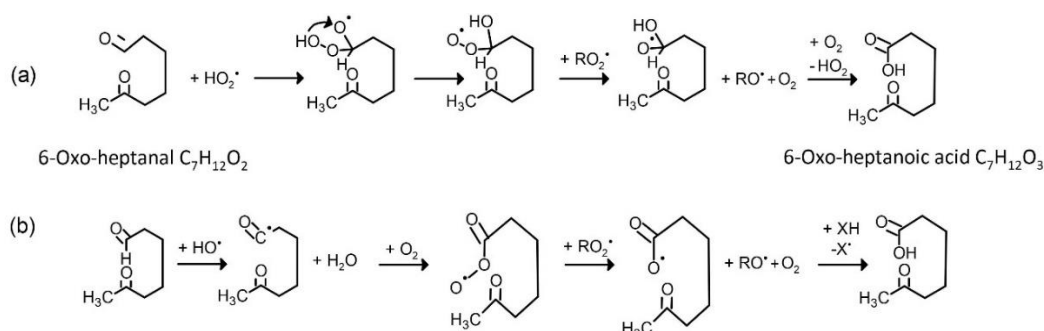


Schéma V.1. 15. Formation d'acide 6-oxo-heptanoïque $C_7H_{12}O_3$ à partir de 6-oxo-heptanal $C_7H_{12}O_2$ selon le mécanisme proposé par Madronich et al. (a) ⁶ et par Herbinet et al. (b) ⁴⁻⁵.

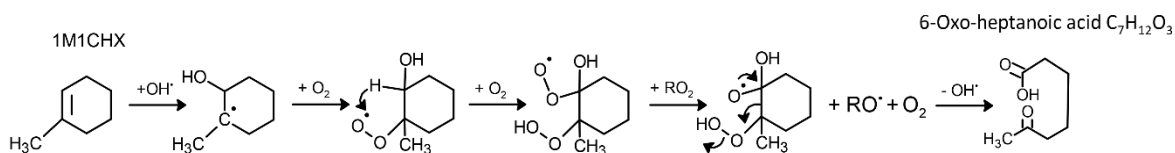


Schéma V.1. 16. Formation de l'acide 6-oxo-heptanoïque $C_7H_{12}O_3$ à partir de l'oxydation de la liaison endo-cyclique du 1M1CHX.

Nous avons suivi l'acide 6-oxo-heptanoïque dans notre échantillon de produits d'oxydation du 1M1CHX en utilisant un standard. Ainsi, nous avons détecté ce produit en tant que produit minoritaire (Figure S.36, en Annexe). Par ailleurs, en raison de sa forte polarité, il a été élué avec le temps mort. Nos résultats indiquent que ces voies d'oxydation (mécanisme de Waddington et l'oxydation de la fonction aldéhyde du produit obtenu pour former un acide) sont d'importance mineure dans nos conditions expérimentales.

Dans l'intention de caractériser les isomères majoritaires ($t_r = 2,5-5$ min, Figure V.1. 23), les spectres MS/MS ont été étudiés. Cependant, les spectres MS/MS montrent exactement les mêmes fragments pour tous les isomères, mais avec des intensités variables. De même, le spectre MS/MS de l'acide 6-oxo-heptanoïque est identique à ceux des isomères majoritaires, indiquant qu'ils peuvent être des isomères de position et qu'ils partagent les mêmes fonctions chimiques (acide carboxylique + cétone). Un exemple est présenté dans la Figure V.1. 24.

Les spectres MS/MS de deux isomères $C_7H_{12}O_3$ ionisés en APCI(−) sont illustrés dans la Figure V.1. 25. La présence d'un fragment correspondant à la perte de CO_2 à partir de l'ion précurseur ($C_6H_{11}O^+$ m/z 99,08035) confirme la présence d'une fonction acide carboxylique. Le taux de fragmentation indique que ce sont des espèces linéaires. Cependant, les spectres MS/MS ne fournissent pas d'informations supplémentaires pour confirmer la nature de la deuxième fonction chimique.

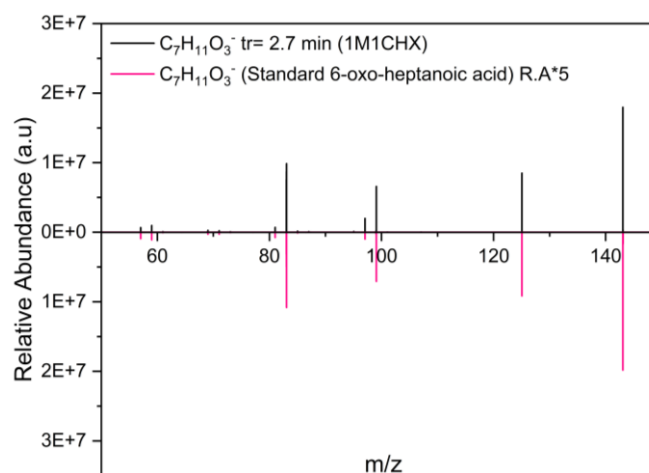


Figure V.1. 24. Les spectres MS/MS d'isomère $C_7H_{12}O_3$ ionisé en APCI (-), formés lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR et élué à un $tr= 2,7$ min (en noir), et du standard acide 6-oxo-heptanoïque également ionisé en APCI (-) (en rose). Les spectres MS/MS montrent exactement les mêmes fragments.

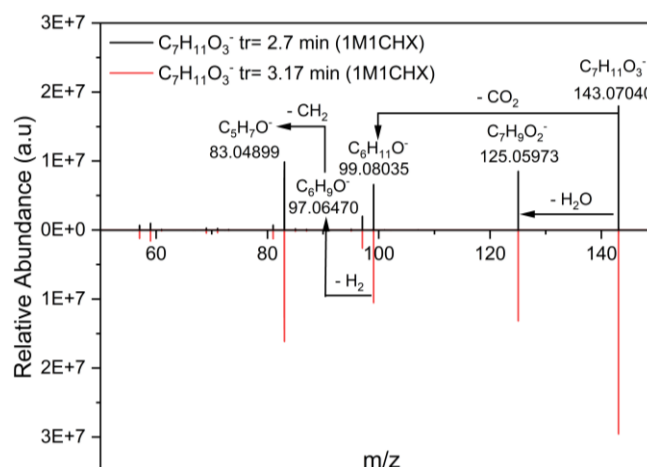


Figure V.1. 25. Les spectres MS/MS des isomères $C_7H_{12}O_3$ ionisés en APCI (-), formés lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR et élué à un $tr= 2,7$ min (en noir) et un $tr= 3,17$ min (en rouge). La perte du CO_2 à partir de l'ion parent indique la présence d'une fonction acide carboxylique.

Comme mentionné précédemment, on trouve très peu d'informations concernant la formation des acides carboxyliques lors de l'oxydation des hydrocarbures. Par conséquent, nous avons proposé un autre mécanisme de formation, basé sur la réaction entre les produits de décomposition des produits d'oxydation dans le but de justifier la formation d'autres isomères, qui pourraient être des isomères de position de l'acide 6-oxo-heptanoïque. Il est représenté dans le *Schéma V.1. 17*.

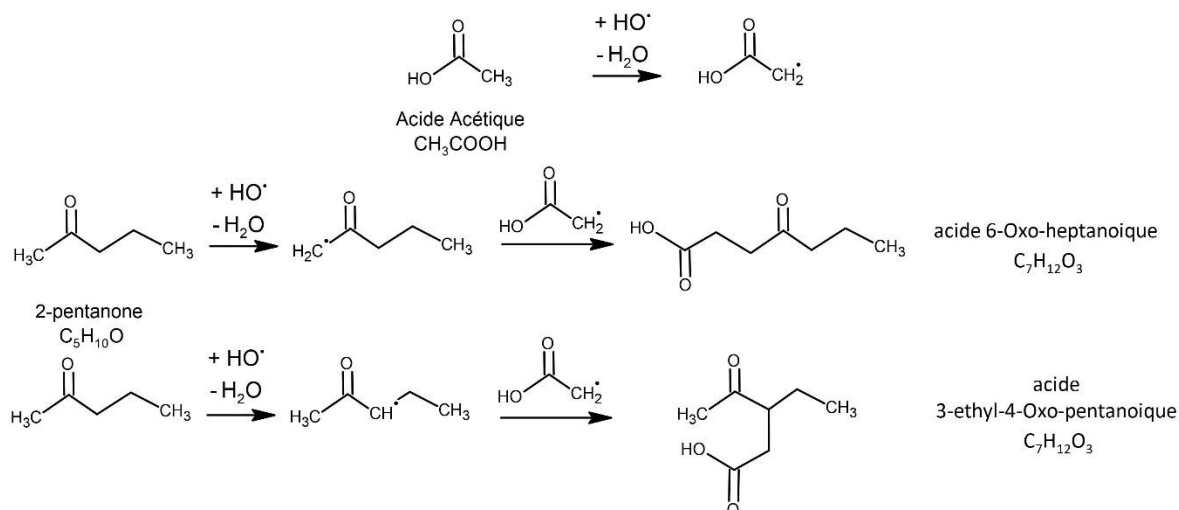


Schéma V.1. 17. Mécanismes proposés pour la formation des acides carboxyliques $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$.

j. Les hydroperoxydes oléfiniques, les céto-hydroxyles et leurs isomères ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$)

Dans le cadre de cette étude, les analyses RP-UHPLC-HRMS ont révélé la présence d'une quinzaine d'isomères $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ en utilisant deux modes d'ionisation, positif et négatif. Parmi eux, quelques isomères sont co-élus, comme le montre la Figure V.1. 26. Ces isomères pourraient correspondre à des hydroperoxydes oléfiniques, des céto-hydroxyles, des diols oléfiniques, des dicarbonylés oléfiniques, ainsi que des acides carboxyliques. Toutefois, la dérivation à la 2,4-DNPH a confirmé l'absence des diols et des hydroperoxydes, étant donné que tous les isomères ont réagi avec la 2,4-DNPH (Figure S.37, en Annexe). De même, les spectres MS/MS des isomères n'ont pas montré de fragments indiquant la présence des fonctions acides carboxyliques. Par conséquent, les isomères élués correspondent probablement à des céto-hydroxyles ou à des dicarbonylés oléfiniques. Un premier échange H/D a été détecté ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{D}_1\text{O}_2^+$, m/z 128,0816) indiquant la présence de la fonction hydroxyle, et donc la présence des isomères céto-hydroxyles. Cependant, la caractérisation de la structure des isomères n'était pas possible en raison de leurs spectres MS/MS, qui présentaient les mêmes fragments, comme le montre la Figure S.38, en Annexe.

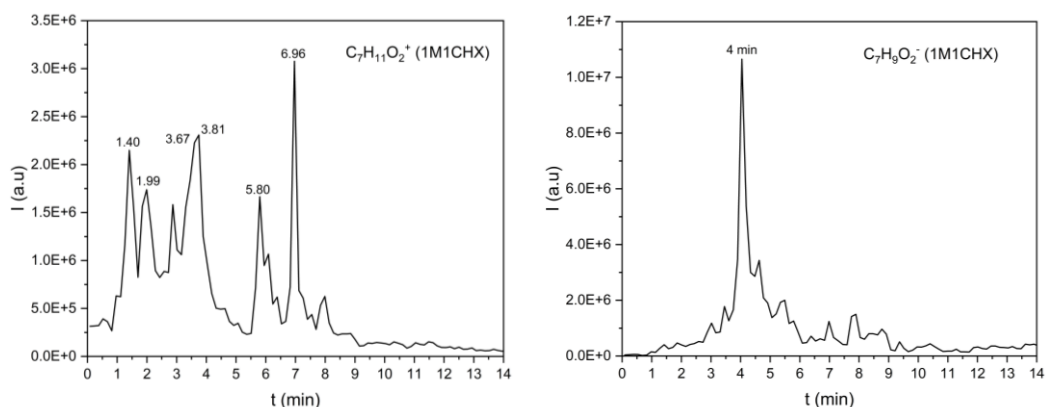


Figure V.1. 26. Chromatogrammes des isomères $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ formés durant l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680\text{ K}$, $\phi = 0,5$, $\tau = 2\text{ s}$). Les isomères sont ionisés en APCI (+) (à gauche) ($\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2^+$, m/z 127,0753) ainsi qu'en APCI (-) ($\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2^-$, m/z 125,0608) (à droite).

k. Formation de produits poly-oxygénés

Certains produits poly-oxygénés ont été formés lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR. Toutefois, en raison des difficultés de séparation par RP-UHPLC et de la faiblesse des signaux ioniques, la FIA-APCI-HRMS a été choisie. En plus des isomères de CHPs détectés et discutés ci-dessus, l'espèce $C_7H_{10}O_5$ ($C_7H_9O_5^-$, m/z 173,0455) a été détectée. Cette espèce peut correspondre à des céto-dihydroperoxydes ou à des hydroxy-dihydroperoxydes di-oléfiniques. Cependant, nous n'avons identifié aucun dérivé de 2,4-DNPH pouvant confirmer la présence d'une fonction carbonyle au sein de cette espèce, comme le montre le Tableau S.3. En plus, d'autres espèces ayant un nombre d'oxygène impair ont été identifiées telles que la $C_7H_8O_5$ ($C_7H_7O_5^-$, m/z 171,0299), $C_7H_{12}O_5$ ($C_7H_{11}O_5^-$, m/z 175,0612), $C_7H_{10}O_7$ ($C_7H_9O_7^-$, m/z 205,0353), $C_7H_{12}O_7$ ($C_7H_{11}O_7^-$, m/z 207,0510), $C_7H_{10}O_9$ ($C_7H_9O_9^-$, m/z 237,00252) et $C_7H_{12}O_9$ ($C_7H_{11}O_9^-$, m/z 239,0408). Par ailleurs, des produits poly-oxygénés avec un nombre d'oxygène pair ont été détectés, autres que les dicétones, parmi lesquels on trouve le $C_7H_8O_4$ ($C_7H_7O_4^-$, m/z 155,0349), le $C_7H_{12}O_4$ ($C_7H_{11}O_4^-$, m/z 159,0662) qui correspond probablement à des dihydroperoxydes ; cela a été confirmé par l'absence de la fonction carbonyle (pas de détection du dérivé de la 2,4-DNPH) ainsi que par l'observation de deux échanges H/D ($C_7H_{10}D_1O_4^-$, m/z 159,0651 et $C_7H_9D_2O_4^-$, m/z 161,0788) indiquant la présence de deux fonctions hydroperoxydes, comme le présente le Tableau S.3. De même, le $C_7H_{10}O_6$ ($C_7H_9O_6^-$, m/z 189,0404) a été aussi détecté ainsi que le $C_7H_{12}O_6$ ($C_7H_{11}O_6^-$, m/z 191,0561).

Les résultats des échanges H/D et de la dérivation à la 2,4-DNPH pour ces espèces sont présentés dans le Tableau S.3, en Annexe. Pour la plupart des espèces, on n'a pas détecté d'échanges H/D ni de dérivés de la 2,4-DNPH, ce qui est peut-être dû à leurs faibles concentrations, situées en dessous de la limite de détection.

Comme c'était le cas pour les produits poly-oxygénés formés lors de l'oxydation du limonène (cf. Chapitre IV, partie 2.8), nous avons observé une diminution du signal ionique à mesure que le nombre d'atomes d'oxygène augmentait dans les produits d'oxydation du 1M1CHX.

l. Autres intermédiaires d'oxydation du 1M1CHX

Lors de l'oxydation du 1M1CHX, un grand nombre de produits d'oxydation présentant différentes gammes de masse ont été produits et détectés à l'aide des analyses RP-UHPLC-HRMS, comme indiqué dans le Tableau S.3, en Annexe. Quelques espèces ont été identifiées à l'aide de leurs standards, tels que le 1,2-epoxy-1-méthyl-cyclohexane $C_7H_{12}O$ et l'acide 4-acétyl-butyrique $C_6H_{10}O_3$. En outre, plusieurs produits d'oxydation comportant 6 atomes de carbone ont été détectés avec une intensité significative. Les espèces majoritaires, parmi ces composés, sont les isomères $C_6H_8O_3$, $C_6H_{10}O_2$, $C_6H_8O_2$ et $C_6H_6O_2$. De plus, parmi les produits d'oxydation, on trouve des produits non oxygénés, tels que des isomères de diènes C_7H_{10} et des triènes C_7H_8 .

l.1. Les isomères $C_6H_{10}O_2$

En APCI positif, les analyses RP-UHPLC-HRMS ont révélé la présence d'environ dix isomères $C_6H_{11}O_2^+$ (m/z 115,0753), incluant deux isomères principaux co-élus et d'autres isomères minoritaires de faible intensité (Figure V.1. 27). La dérivation à la DNPH a confirmé la présence de la fonction carbonyle au niveau des isomères majoritaires et cela par la détection de leurs dérivés $C_{12}H_{14}N_4O_5$ ($C_{12}H_{13}N_4O_5^-$, m/z 293,0891) (Figure S.39, en Annexe). Deux échanges H/D ont été détectés en FIA-

APCI (+) - HRMS ($C_6H_9D_1O_2^+$, m/z 116,0816 et $C_6H_8D_2O_2^+$, m/z 117,0879) (voir Tableau S.3, en Annexe) indiquant la présence des diols.

Nous nous sommes intéressés à la caractérisation des isomères majoritaires co-élus ($t_r = 3,2-4,5$ min). Nous avons considéré que ces isomères sont probablement des dicarbonylés, car ils réagissent avec la 2,4-DNPH et présentent une ionisation très faible en mode négatif. Dans ce cas plusieurs isomères sont possibles, comme présenté dans la Figure V.1. 28. Cependant, l'absence des isomères 2,3-hexanedione et 2,5-hexanedione a été confirmée par l'analyse de leurs standards, tandis que la 3,4-hexanedione est présente, mais à l'état de trace dans notre échantillon. L'étude des spectres MS/MS nous a permis d'identifier l'isomère élué à un $t_r = 3,31$ min comme étant le 3-oxo-hexanal. La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** illustre le spectre MS/MS de cet isomère ainsi que les mécanismes de fragmentation. Le fragment majoritaire formé est le $C_4H_7O^+$ (m/z 71,0496). En calculant l'énergie de dissociation des liaisons C-C à l'aide du site "BDE estimator" (comme introduit au Chapitre III), nous avons constaté que la liaison C-C la plus faible correspond à la liaison entre le carbone portant la cétone et celui qui est entre la cétone et l'aldéhyde. La rupture de cette liaison conduit à la formation du fragment majoritaire $C_4H_7O^+$. Ensuite, la liaison C-C la plus faible après cette dernière liaison correspond à la liaison entre le carbone portant l'aldéhyde et le carbone voisin. La rupture de cette liaison conduit à la formation du fragment $C_5H_9O^+$ (m/z 69,0704), qui est le plus intense après le fragment $C_4H_7O^+$. Ces arguments confirment que le spectre MS/MS présenté dans la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** correspond bien au spectre MS/MS du 3-oxo-hexanal. L'autre isomère n'a pas pu être caractérisé.

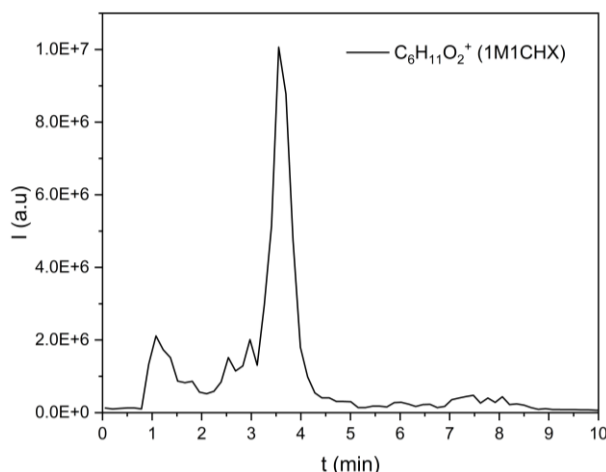
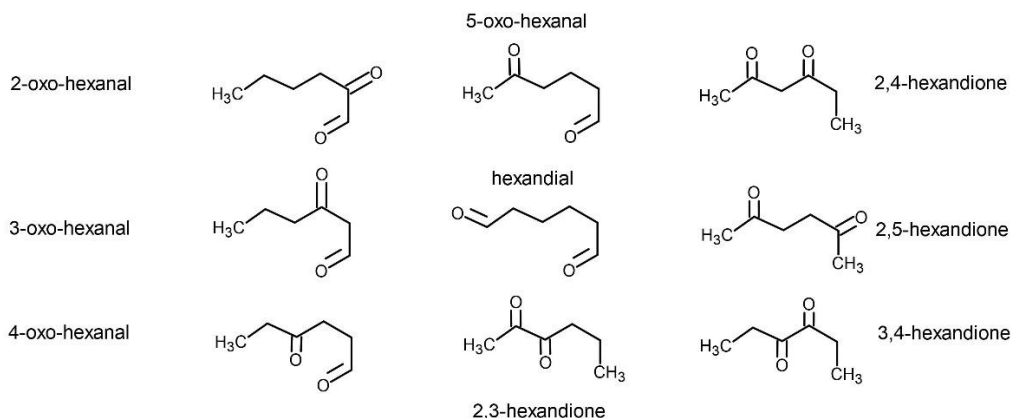
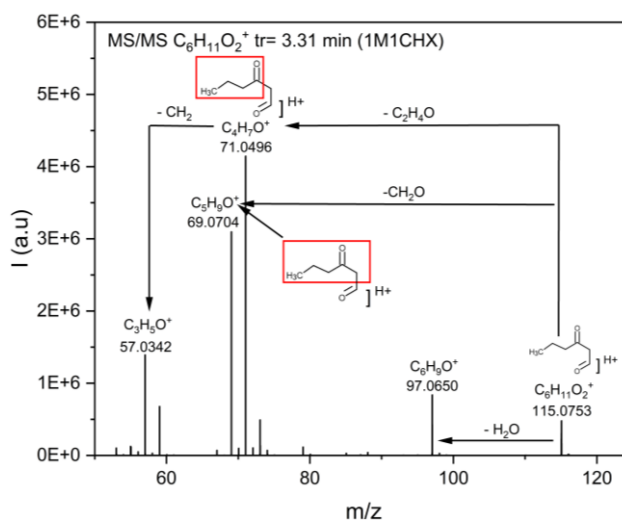


Figure V.1. 27. Chromatogramme des isomères $C_6H_{10}O_2$ produits lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s). Les isomères sont ionisés en APCI (+).

Figure V.1. 28. Isomères possibles de formule $C_6H_{10}O_2$.Figure V.1. 29. Le spectre MS/MS de l'isomère $C_6H_{10}O_2$ ionisé en APCI (+) et élué à un $tr=3.31$ min.

I.2. Les isomères $C_6H_6O_2$

Environ une dizaine d'isomères $C_6H_6O_2$ ($C_6H_7O_2^+$, m/z 111,0440) a pu être détecté par RP-UHPLC-HRMS dont certains sont co-élus (Figure S.40, en Annexe). La dérivation à la 2,4-DNPH a permis de différencier les isomères avec une fonction carbonyle des isomères sans, comme le montre la Figure S.40, en Annexe. Un premier et un deuxième échange H/D ont été observés indiquant la présence des diols ou des hydroperoxydes $C_6H_6O_2$ dans notre échantillon.

Nous avons conclu que les isomères sont cycliques en raison du faible taux de fragmentation des isomères dans la HCD. Il n'était pas possible de caractériser les isomères à partir des spectres MS/MS car ils présentaient des fragments similaires et peu informatifs. Cependant, il est possible que parmi les isomères réagissant avec la 2,4-DNPH, on trouve la 2-cyclohexène-1,2-dione, la 3-cyclohexène-1,2-dione ainsi que la 4-cyclohexène-1,3-dione.

Partie 2

Le 3-Methyl-1-Cyclohexène (3M1CHX)

2. Le 3-Methyl-1-Cyclohexène (3M1CHX)

L'hydrocarbure 3M1CHX (C_7H_{12}) est un isomère de position du 1M1CHX. Tout comme pour ce dernier, les analyses par FTIR, GC-FID/TCD/MS et RP-UHPLC-HRMS ont démontré la présence de nombreux produits d'oxydation formés par le 3M1CHX. La présence de groupements C=O et OH ou OOH dans les intermédiaires d'oxydation du 3M1CHX a été confirmée par échange H/D et dérivation à la 2,4-DNPH (Tableau S.4).

Les résultats expérimentaux obtenus lors de l'oxydation du 3M1CHX en JSR entre 520 et 1150 K, à une pression de 10 bar et une richesse de 0,5 et pour un temps de passage constant de 2 s sont présentés dans cette partie.

Le profil des fractions molaires du carburant en fonction de la température du réacteur a été tracé et est présenté dans la *Figure V.2. 1*. Tout comme c'était le cas pour son isomère le 1M1CHX, on observe que la réactivité du 3M1CHX à basses températures (520-580 K) est pratiquement négligeable. Toutefois, elle augmente avec la température et l'on constate que le carburant est fortement consommé à des températures variant de 600 jusqu'à 640 K. De même, on remarque également la présence d'une zone de coefficient négatif (NTC) très étroite, située entre 660 et 700 K, ce qui est similaire à ce que l'on observe pour son isomère, le 1M1CHX. Avec l'augmentation de la température, le carburant continue à réagir et est de plus en plus consommé.

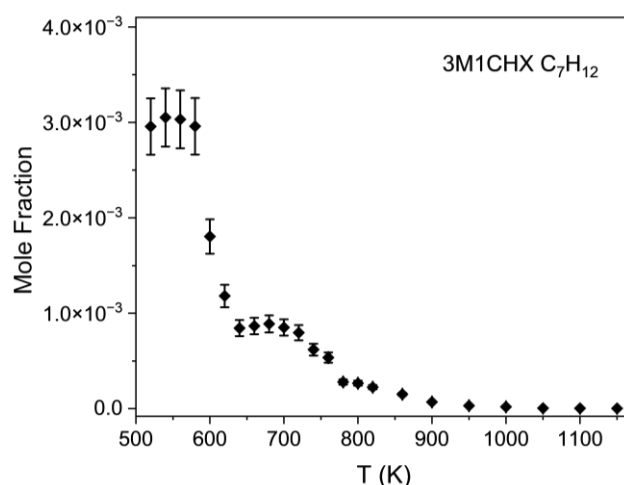


Figure V.2. 1. Profil des fractions molaires du 3M1CHX en fonction de la température du JSR.
Les données ont été obtenues suite à une analyse GC-FID.

2.1. Analyse des produits d'oxydation du 3M1CHX par FTIR, TCD et GC-FID/MS

Les produits d'oxydation du 3M1CHX ont été analysés en ligne par FTIR. Les espèces mesurées sont l'eau H_2O , le formaldéhyde CH_2O , le dioxyde de carbone CO_2 , l'acide formique $HCOOH$ et le monoxyde de carbone CO . Les variations de leurs fractions molaires en fonction de la température sont illustrées dans la *Figure V.2. 2*. Pour ces produits, on observe un comportement similaire à ce qui a été constaté pour le 1M1CHX. A basse température, la variation de la fraction molaire des produits détectés varie d'une façon modérée et leur formation atteint son maximum entre 620 et 640 K. A des températures élevées, on observe une nouvelle augmentation de la formation de ces produits, à l'exception du formaldéhyde dont la formation diminue contrairement à ce qui était le cas pour le formaldéhyde issu

de l'oxydation du 1M1CHX où on observait deux zones de formation, une à basse température et une autre à des hautes températures. La formation de CO_2 dépasse légèrement celle de H_2O . La formation du CO atteint son maximum à une $T = 800$ K, tandis que la formation de HCOOH atteint son maximum à une $T = 760$ K.

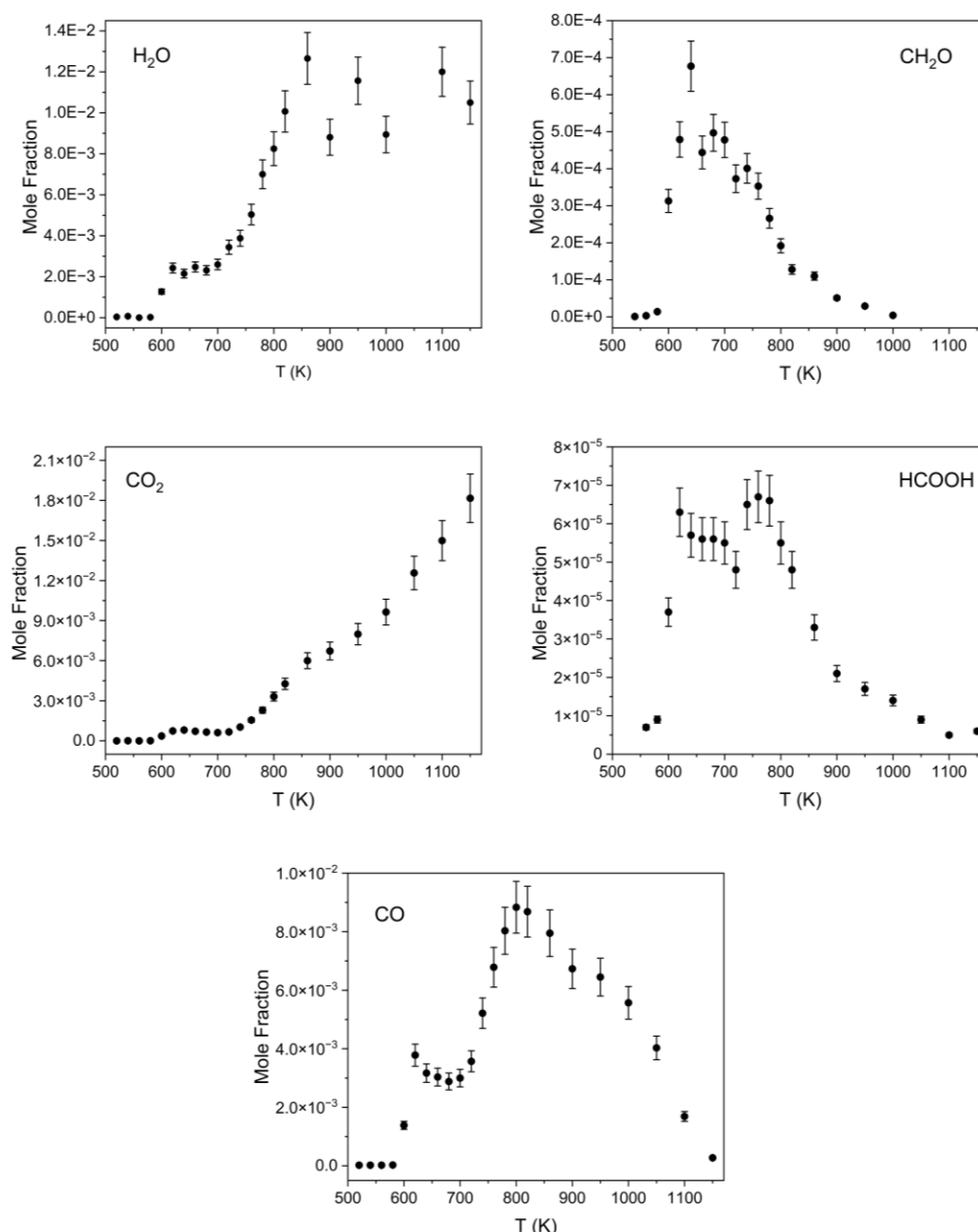


Figure V.2. 2. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 3M1CHX mesurées en ligne par FTIR.

Les fractions molaires de H_2 et d' O_2 ont été déterminées par la GC-TCD. La Figure V.2. 3 présente la variation de leurs fractions molaires en fonction de la température du réacteur. A des températures faibles (500-580 K) où l'hydrocarbure ne réagit presque pas, la fraction molaire d' O_2 est presque constante. Une fois que le carburant commence à réagir, la fraction molaire d' O_2 diminue et la fraction molaire d' H_2 augmente et atteint un maximum à $T = 800$ K. Dans la région de haute température,

la fraction molaire de O_2 diminue avec la température, tandis que celle de H_2 augmente de 900 K à 1000 K où il présente un autre maximum, contrairement à ce qui était observé pour le 1M1CHX. Au-delà de 1000 K, la fraction molaire de H_2 diminue de nouveau. La présence d'une deuxième zone de formation de H_2 à haute température est probablement liée aux réactions de métathèse ($RH + H \cdot \rightarrow R \cdot + H_2$).

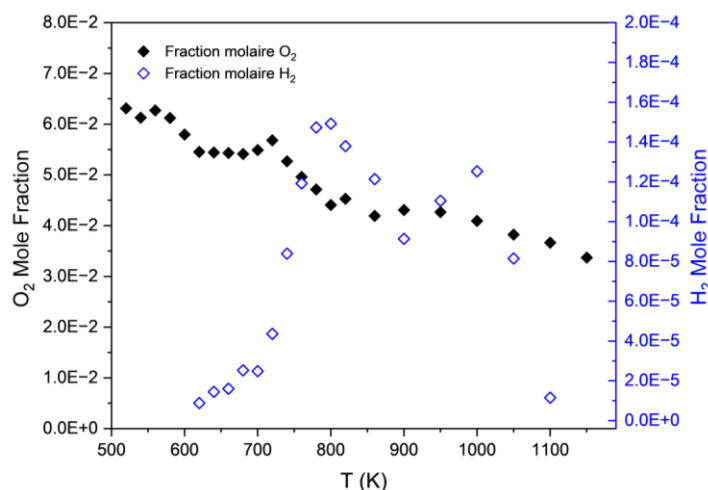


Figure V.2. 3. Variation des fractions molaires d' H_2 et d' O_2 détectées en GC-TCD en fonction de la température du réacteur JSR lors de l'oxydation du 3M1CHX.

D'autres espèces de tailles variables et familles chimiques différentes formées lors de l'oxydation du 3M1CHX dans le réacteur ont été identifiées et quantifiées par GC-FID/MS. Ces espèces sont les mêmes que celles détectées et mesurées lors de l'oxydation du 1M1CHX, à savoir des alcanes tels que le méthane CH_4 , l'éthane C_2H_6 , ainsi que des alcènes produits en quantités similaires, comme l'éthylène C_2H_4 , le propène C_3H_6 , le butène C_4H_8 , le butadiène C_4H_6 , le cyclo-pentène C_5H_8 , le cyclopentadiène C_5H_6 , le 1,4-cyclohexadiène C_6H_8 et les alcènes dérivés du carburant initial comme le 3-méthylène-cyclohexène C_7H_{10} . Des cétones ont aussi pu être détectées, notamment l'acétone C_3H_6O , la méthyl-vinyl-cétone MVK C_4H_6O , la 4-pentène-2-one C_5H_8O , la cyclopenten-2-one C_5H_6O et la cyclohexène-2-one C_6H_8O ainsi que la 3-méthyl-2-cyclohexen-1-one (3-M-2-CHX-1-one) $C_7H_{10}O$. De nombreux aldéhydes comme l'acétaldéhyde C_2H_4O , l'acroléine C_3H_4O , la méthacroleine C_4H_6O , le butanal C_4H_8O ont également été identifiés. L'acétaldéhyde est l'aldéhyde le plus formé après le formaldéhyde mesuré par FTIR (Figure V.2. 2). Quelques espèces aromatiques ont aussi été identifiées, telles que le benzène C_6H_6 et le toluène C_7H_8 . Enfin, des alcynes formés en faibles quantités ont pu être identifiés, notamment l'acétylène C_2H_2 et le propyne C_3H_4 , ainsi que des éthers cycliques, particulièrement l'oxirane C_2H_4O , le 2,5-dihydrofurane C_4H_6O , le 2-méthyl-furane C_5H_6O , et le 3-méthyl-furane C_5H_6O , etc.

Les profils de fractions molaires des différentes espèces mentionnées précédemment, en fonction de la température du réacteur, sont présentés dans les Figures V.2.4, V.2.5 et V.2.6.

Entre le 1M1CHX et le 3M1CHX, très peu de différences ont pu être observées lors de leur oxydation. Dans le cas du 3M1CHX, on forme moins de MVK C_4H_6O et de cyclohexanone $C_6H_{10}O$. En revanche, on forme plus d'acide formique et environ 8 fois plus de 2,5-DHF que dans le cas du 1M1CHX ainsi qu'environ 1,6 fois plus de formaldéhyde dans le domaine de basse température.

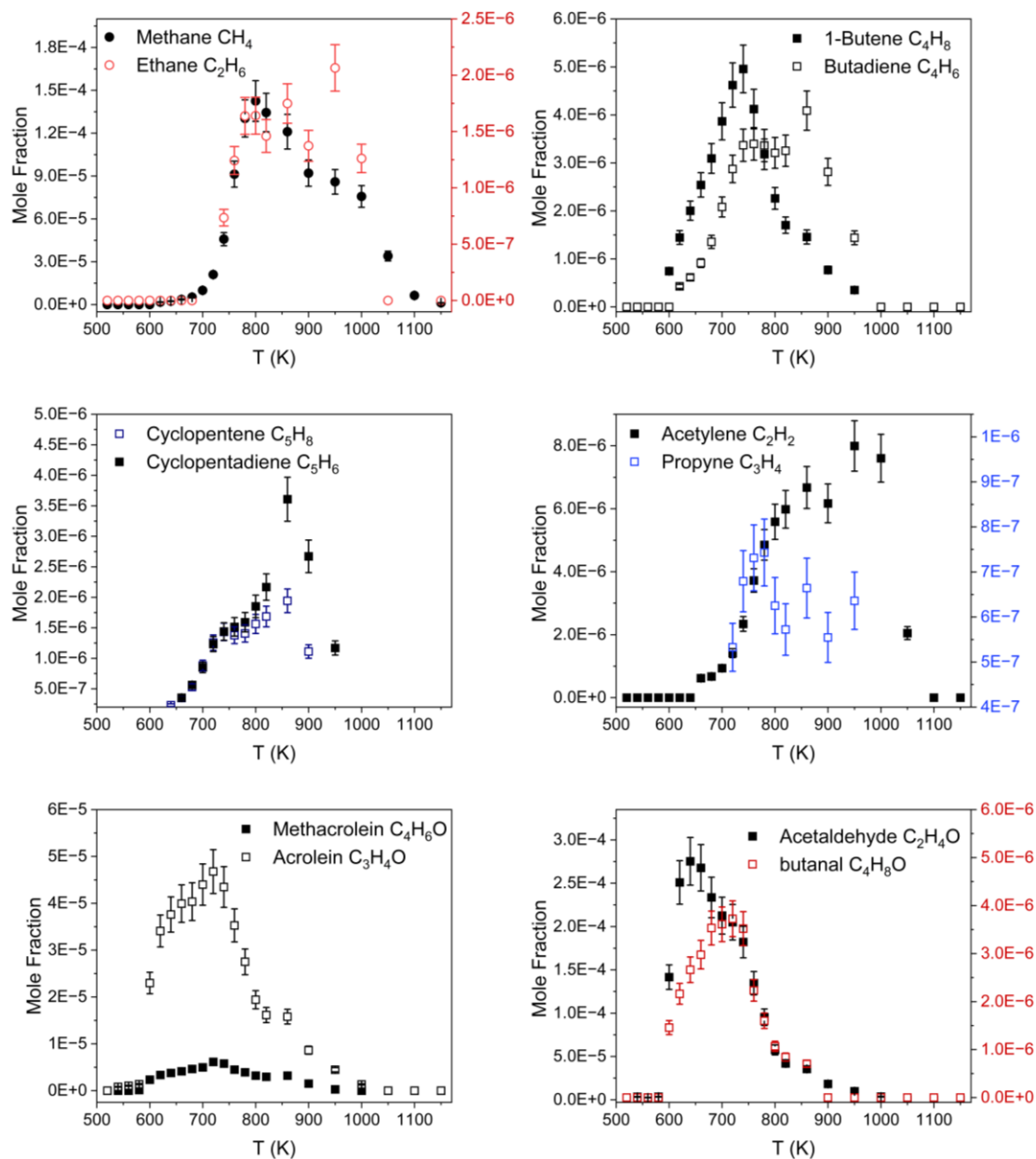


Figure V.2.4. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 3M1CHX mesurées par GC-FID.

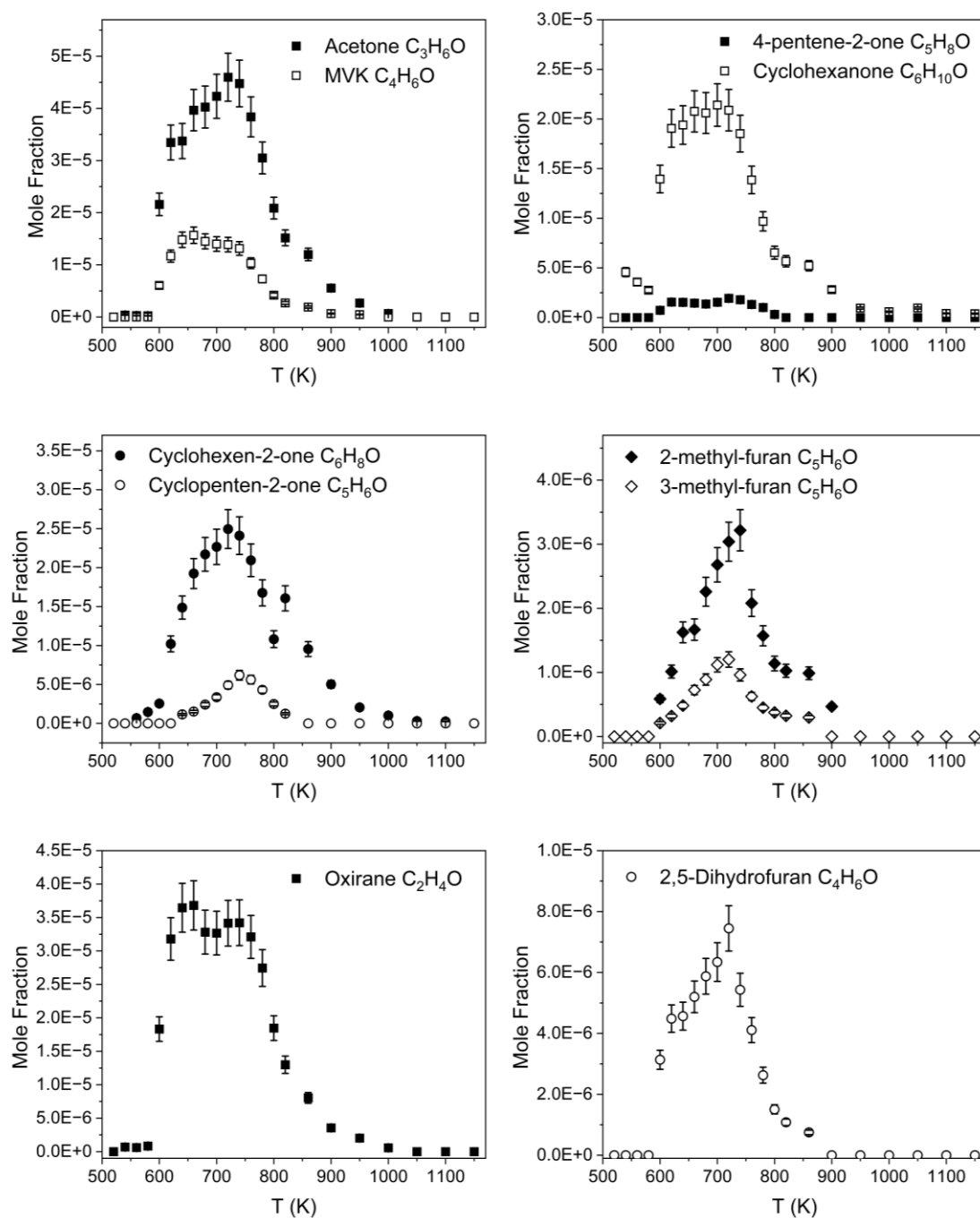


Figure V.2.5. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 3M1CHX mesurées par GC-FID.

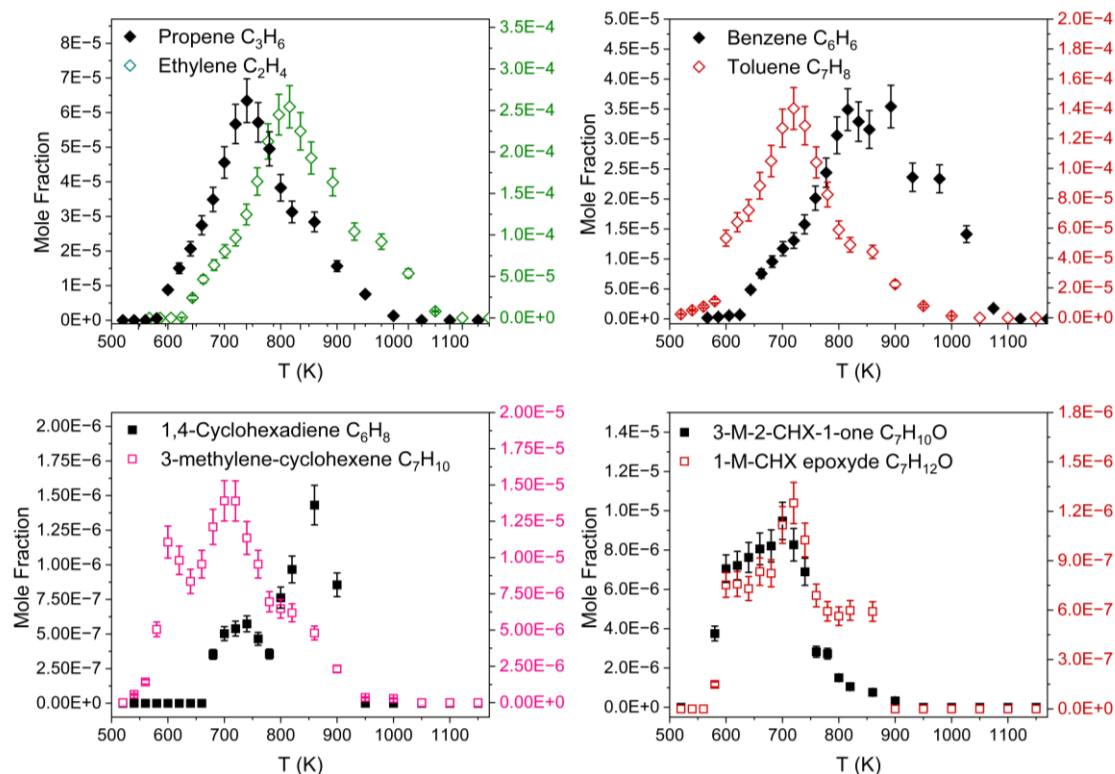


Figure V.2. 6. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 3M1CHX mesurées par GC-FID.

2.2. Analyse des intermédiaires d'oxydation du 3M1CHX par HRMS

De nombreuses espèces se forment lors de l'oxydation du 3M1CHX, mais qui n'ont pas été détectées par GC- TCD/FID/MS et FTIR, ont pu être identifiées soit sans séparation, via une injection directe dans le spectromètre de masse à haute résolution (HRMS), soit après leur séparation par RP-UHPLC, suivie de leur détection par HRMS.

a. Les éthers cycliques, carbonylés et leurs isomères ($C_7H_{10}O$)

Plusieurs isomères $C_7H_{10}O$ ont pu être détectés à partir des analyses RP-UHPLC-HRMS en mode positif ($C_7H_{11}O^+$, m/z 111.0806). Parmi eux, un isomère prédominant d'intensité significative ($tr=6,9$ min), ainsi que quatre isomères minoritaires présentant une intensité notablement plus faible ($tr= 8,2$, $11,9$, $12,3$ et $12,8$ min) comme l'illustre la Figure V.2.7.

La réaction des produits d'oxydation avec la 2,4-DNPH nous a permis de différencier la famille chimique des isomères. Comme le présente la Figure V.2.8, on trouve que les isomères élués à un $tr=6,9$ min et $tr= 8,2$ min correspondent à des carbonylés alors que les autres correspondent à des éthers cycliques ou à des alcools insaturés. Toutefois, la détection d'un signal important correspondant au premier échange H/D $C_7H_9D_1O$ ($C_7H_{10}D_1O^+$, m/z 112.0867, $I= 1,91E8$) confirme la présence d'alcools insaturés.

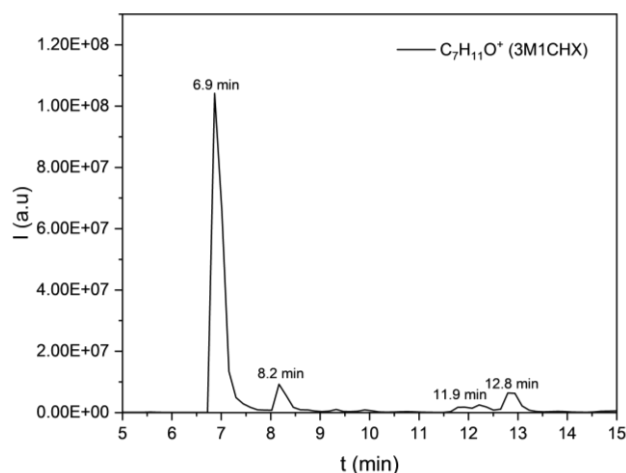


Figure V.2.7. Chromatogramme des isomères $C_7H_{10}O$ ionisés en APCI (+) ($C_7H_{11}O^+$, m/z 111,0806) et produits lors de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T= 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau= 2$ s).

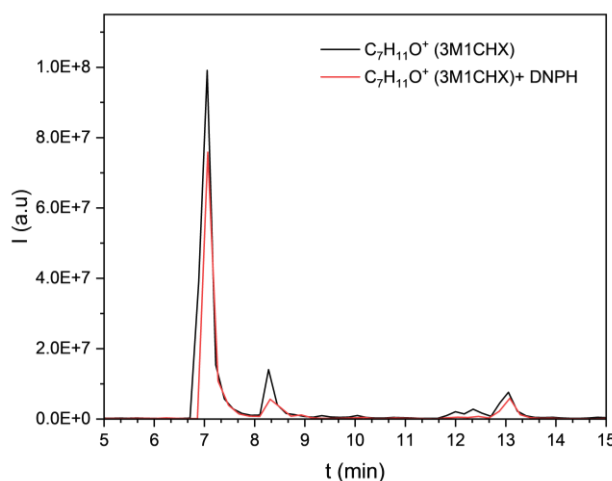


Figure V.2.8. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O$ du 3M1CHX ionisés en APCI (+) ($C_7H_{11}O^+$, m/z 111,0806) avant (en noir) et après (en rouge) la réaction avec la 2,4-DNPH.

Le composé carbonylé majoritaire ($tr=6,9$) a également été formé lors de l'oxydation de l'hydrocarbure 1M1CHX; il a été identifié comme étant le 3-méthyl-2-cyclohexène-1-one via l'utilisation d'un standard, comme expliqué en détail dans la partie précédente (V.1.2.a). Sa formation peut résulter de la délocalisation de la double liaison du radical $C_7H_{11}^{\bullet}$ du 3M1CHX. Un mécanisme de formation est proposé dans le *Schéma V.2. 1*.

Le taux de fragmentation faible des isomères indique qu'ils correspondent à des isomères cycliques. Néanmoins, l'identification de la structure des isomères n'était pas possible à partir des spectres MS/MS, qui montrent des fragments identiques pour tous les isomères $C_7H_{10}O$, mais avec des intensités variables.

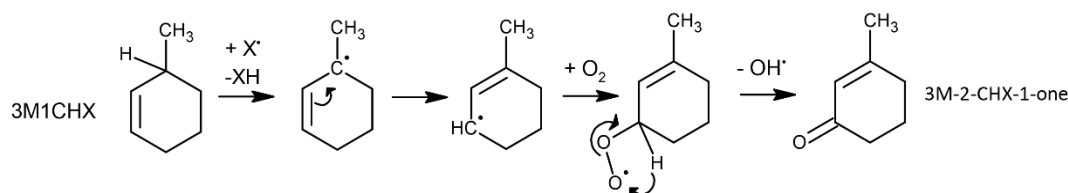


Schéma V.2. 1. Mécanisme proposé pour la formation de l'isomère 3-méthyl-2-cyclohexène-1-one (3M-2-CHX-1-one) à partir du 3M1CHX.

b. Les hydroperoxydes et leurs isomères (C₇H₁₂O₂)

Les isomères de C₇H₁₂O₂ peuvent correspondre à des hydroperoxydes, des diols ainsi que des composés dicarbonylés obtenus via l'ouverture du cycle à partir de différents mécanismes. D'après les analyses RP-UHPLC-HRMS en deux modes positif (C₇H₁₃O₂⁺, *m/z* 129,0910) et négatif (C₇H₁₁O₂⁻, *m/z* 127,0764), nous avons pu détecter la présence d'une vingtaine d'isomères comme le montre la Figure V.2. 9. Les isomères majoritaires co-élus ionisés en mode positif s'ionisent également en mode négatif.

La détection d'un premier échange H/D (C₇H₁₂D₁O₂⁺, *m/z* 130,0972) nous a permis de valider la présence d'une fonction hydroxyle OH ou hydroperoxyde OOH dans les isomères. Cependant, l'absence des diols a été établie en raison de l'absence d'un deuxième échange H/D comme le montre le Tableau S.4, en Annexe, confirmant ainsi que le premier échange H/D détecté correspond à un échange H/D de la fonction OOH.

La dérivation à la 2,4-DNPH nous a permis de différencier les espèces dicarbonylées et les hydroperoxydes. Les résultats sont présentés en Annexe dans la Figure S.41. On constate que les isomères élués entre 9 et 12 min correspondent à des hydroperoxydes alors que tout le reste des isomères correspond à des dicarbonylés.

Nous avons essayé d'identifier partiellement la structure des isomères élués entre 4 et 7 min qui correspondent à des dicarbonylés. D'ailleurs, leur taux de fragmentation confirme qu'il s'agit de composés linéaires et non pas cycliques (taux de fragmentation important).

Un dialdéhyde linéaire, le 2-méthyl-6-oxo-hexanal peut être obtenu dans le cas où le 3M1CHX réagirait selon le mécanisme de Waddington. L'analyse de son standard a confirmé son absence dans notre échantillon d'oxydation. Cela veut dire que l'hydrocarbure 3M1CHX ne réagit pas de façon significative selon le mécanisme de Waddington.

La caractérisation de la structure des isomères à partir de leurs MS/MS n'était pas réalisable en raison de leur co-fragmentation avec les isomères de C₆H₈O₃ (C₆H₉O₃⁺, *m/z* 129,0546, C₆H₇O₃⁻, *m/z* 127,0400). Toutefois, en utilisant un standard, nous avons vérifié la présence de l'isomère 3,5-heptandione (tr= 6,83 min), qui est peu formée lors de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, T= 680 K, ϕ = 0,5, τ = 2 s).

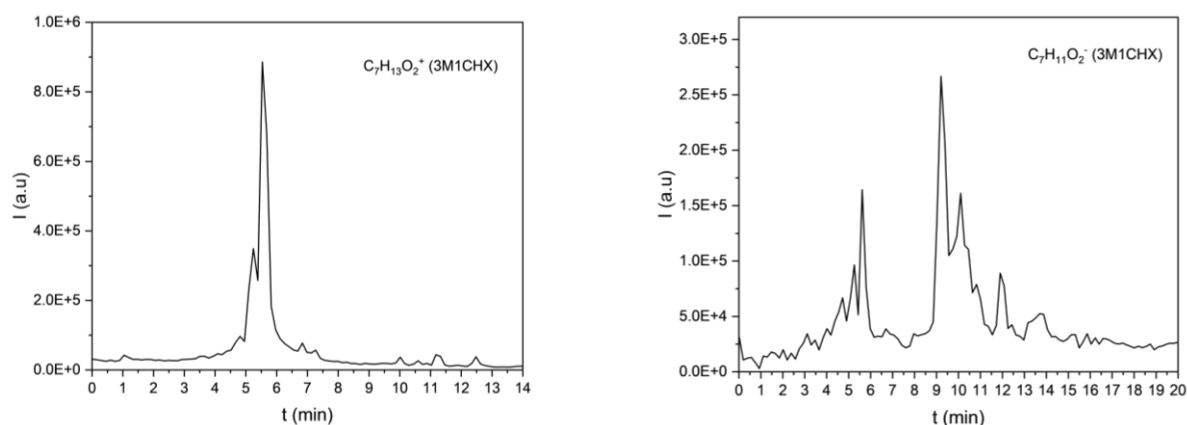


Figure V.2. 9. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{12}O_2$ produits lors de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680\text{ K}$, $\phi = 0,5$, $\tau = 2\text{ s}$). Les isomères sont ionisés en APCI (+) (chromatogramme à gauche) et en APCI (-) (chromatogramme à droite).

c. Les cétohydroperoxydes CHPs et leurs produits dérivés ($C_7H_{10}O_3$)

La présence d'une quinzaine d'isomères $C_7H_{10}O_3$ a été révélée par les analyses RP-UHPLC-HRMS en mode positif ($C_7H_{11}O_3^+$, m/z 143,0702) et négatif ($C_7H_9O_3^-$, m/z 141,0557) (Figure V.2. 10).

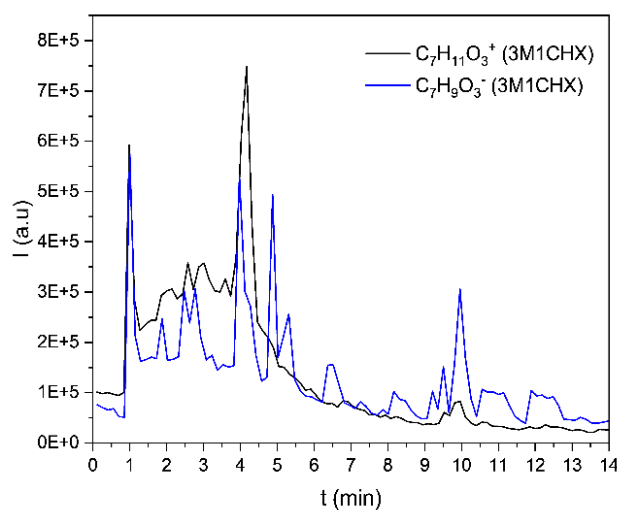


Figure V.2. 10. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O_3$ correspondant au CHPs et leurs isomères produits lors de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680\text{ K}$, $\phi = 0,5$, $\tau = 2\text{ s}$). Les analyses ont été réalisées par RP-UHPLC-APCI (+) -HRMS (Chromatogramme en noir) ($C_7H_{11}O_3^+$, m/z 143,0702) et par RP-UHPLC-APCI (-) -HRMS (Chromatogramme en bleu) ($C_7H_9O_3^-$, m/z 141,0557).

Suite à la réaction des isomères avec la 2,4-DNPH, on constate qu'ils comportent tous au moins une fonction $C=O$. Les résultats sont illustrés dans la Figure S.42, en Annexe. De plus, uniquement un échange H/D ($C_7H_{10}D_1O_3^+$, m/z 144,0765) a pu être détecté après la réaction de notre échantillon avec D_2O , ce qui indique la présence d'espèces comportant une fonction hydroperoxyde OOH ou une fonction hydroxyle OH . L'absence d'un deuxième échange H/D confirme l'absence des composés avec deux fonctions hydroxyle comme les hydroxy-acides carboxyliques ainsi que l'absence des hydroxy-

hydroperoxyde. Dans ce cas, les isomères élués sont soit des CHPs, soit leurs dérivés obtenus suite à leur décomposition selon différents mécanismes, tels que le mécanisme de Korcek.

Afin de confirmer la présence de CHPs, le fragment $C_7H_9O^+$ correspondant à la perte de H_2O_2 à partir de l'ion parent $C_7H_{11}O_3^+$ a été suivi dans les spectres MS/MS de tous les isomères ionisés en mode positif. Cependant, ce fragment n'a pas été détecté au temps de rétention des isomères, comme c'était le cas avec les isomères $C_7H_{10}O_3$ générés lors de l'oxydation du 1M1CHX, dans les mêmes conditions expérimentales. Deux hypothèses peuvent être formulées dans ce cas. Tout d'abord, il est possible que les céto-hydroperoxides formés soient présents en quantités minimales, à l'état de traces. Deuxièmement, il est envisageable qu'ils aient subi une transformation directe en dicétones par déshydratation, ou en céto/aldo-acides carboxyliques.

Dans le but de caractériser les isomères élués, une étude de leurs spectres MS/MS a été réalisée. Le taux de fragmentation des isomères dans la HCD est important, montrant qu'il s'agit de composés linéaires. Toutefois, comme c'était le cas avec les isomères $C_7H_{10}O_3$ de l'hydrocarbure 1M1CHX, nous avons obtenu les mêmes fragments à partir de la fragmentation de tous les isomères dans la cellule HCD, bien que leurs intensités varient. Un exemple est présenté en Annexe dans la Figure S.44.

Dans tous les spectres MS/MS en mode négatif, on observe un fragment majoritaire, le $C_6H_9O^-$ qui résulte de la perte de CO_2 à partir de l'ion parent $C_7H_9O_3^-$. De manière similaire, dans les spectres MS/MS en mode positif, on trouve un fragment majoritaire, le $C_6H_9O^+$, qui est produit à partir de la perte de CH_2O_2 par l'ion parent $C_7H_{11}O_3^+$. Des exemples sont présentés dans la Figure V.2. 11. La présence de ces fragments en utilisant les modes d'ionisation positif et négatif indique que les isomères élués comportent une fonction d'acide carboxylique. De plus, en raison de l'absence d'un deuxième échange H/D comme mentionné précédemment, nous avons supposé que la deuxième fonction soit une fonction carbonyle. Ainsi, les isomères élués correspondent probablement aux aldo/céto-acides carboxyliques qui peuvent être obtenus à partir de la décomposition des γ -CHPs selon le mécanisme de Korcek, ou par la dissociation unimoléculaire de la liaison O-O de leur fonction hydroperoxyde, ainsi que par l'oxydation de la fonction aldéhyde des isomères $C_7H_{10}O_2$ après la perte de son hydrogène aldéhydique, comme proposé précédemment dans la partie V.1.2.c de ce chapitre. Dans la Figure S.43, en Annexe, nous proposons la possibilité de former 24 isomères de CHPs cycliques lors de l'oxydation de l'hydrocarbure 3M1CHX, tout en maintenant sa structure initiale. Cependant, parmi ces isomères, on trouve uniquement 4 isomères (1, 10, 15 et 17) qui pourraient subir une décomposition selon le mécanisme de Korcek ou par la dissociation unimoléculaire de la liaison O-O de leur fonction hydroperoxyde. Enfin, seule l'isomérisation du CHP (1) pourrait conduire à la formation d'un composé carbonylé à six atomes de carbone (C_6H_8O). Suite à l'ouverture du cycle, les trois autres isomères (10, 15 et 17) généreraient des isomères $C_7H_{10}O_3$ contenant une fonction acide et une autre fonction $C=O$. Le Schéma V.2. 2 présente les mécanismes de formation de ces produits.

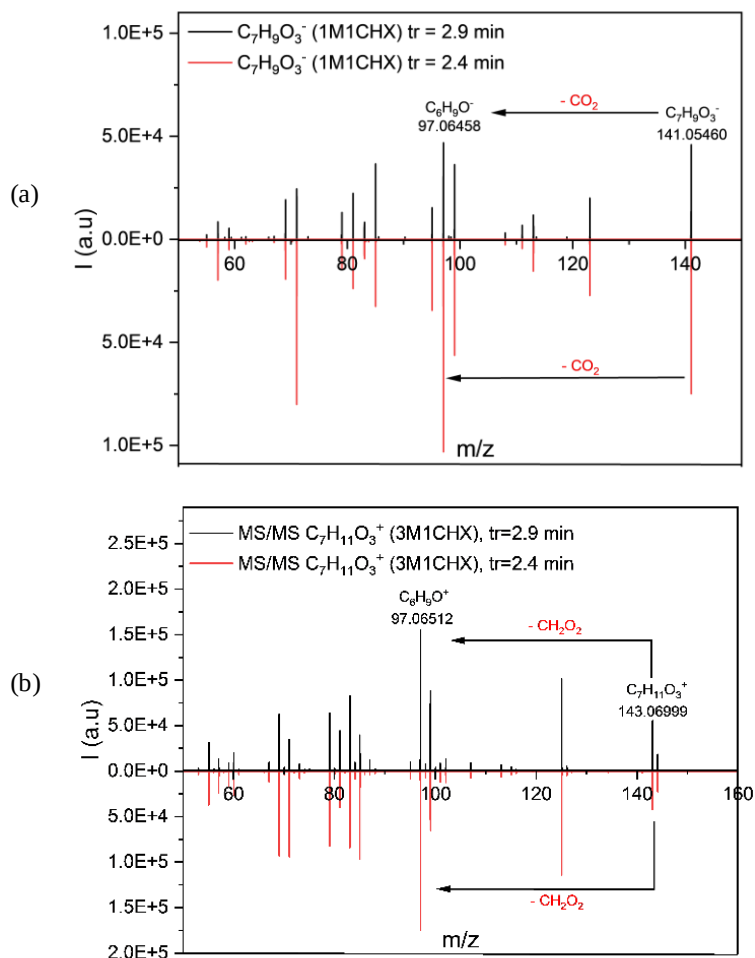


Figure V.2. 11. Spectres MS/MS des isomères $C_7H_{10}O_3$ élués à $tr = 2,9$ min (MS/MS en noir) et $tr = 2,4$ min (MS/MS en rouge), ionisés en mode négatif (a) et en mode positif (b).

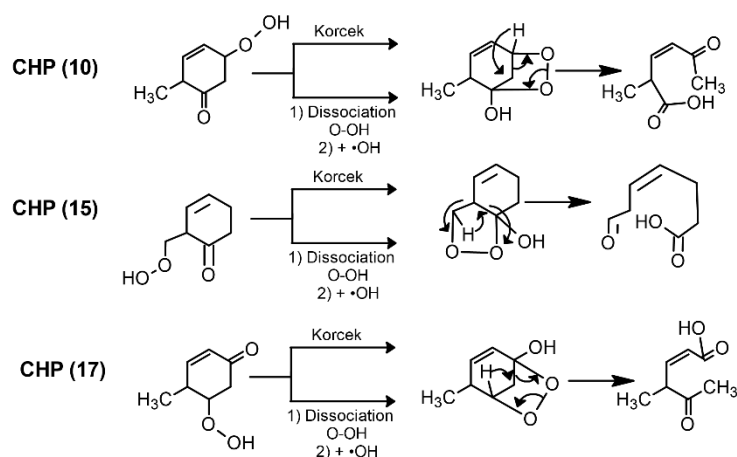


Schéma V.2. 2. Décomposition des isomères de CHPs du 3M1CHX selon le mécanisme de Korcek et par la dissociation unimoléculaire de la liaison O-O de leur fonction hydroperoxyde. Ces deux mécanismes impliquent la formation de l'intermédiaire à 5 centres, lequel se décompose ensuite pour produire des céto/aldo-acides carboxyliques.

Lors de l'oxydation, les radicaux issus du 3M1CHX peuvent être stabilisés par la délocalisation de la double liaison. Cette délocalisation peut à son tour conduire à la formation de radicaux

correspondants à d'autres isomères du 3M1CHX, comme les radicaux du 1M1CHX. Ces radicaux réagissent ensuite avec l'oxygène, donnant naissance à des CHPs parmi lesquels on trouve des γ -CHPs, qui peuvent à leur tour se décomposer, formant ainsi des composés contenant une fonction acide carboxylique et une fonction carbonyle. Un exemple est présenté dans le *Schéma V.2. 3*.

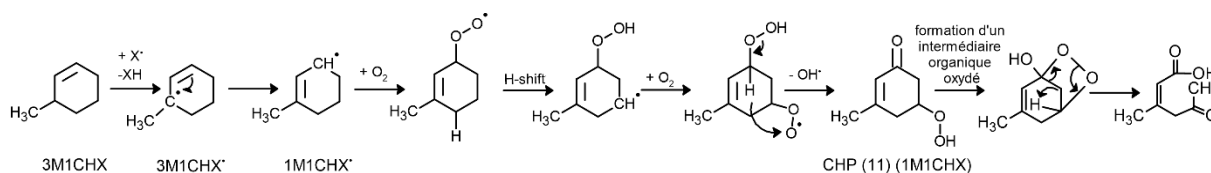


Schéma V.2. 3. Décomposition des CHPs formés après délocalisation de la double liaison du radical du 3M1CHX.

D'ailleurs, comme mentionné précédemment, l'isomère (1) des CHPs de 3M1CHX pourrait conduire à la formation d'un composé carbonylé, qui est la 3-cyclohexène-1-one C_6H_8O et de l'acide formique $HCOOH$, comme c'est illustré dans le *Schéma V.2. 4*. Les deux produits ont été identifiés dans le cadre de cette étude.

L'acide formique a été identifié par FTIR, la variation de sa fraction molaire en fonction de la température du réacteur JSR est présenté dans la *Figure V.2. 2*. Les analyses RP-UHPLC-HRMS en mode positif ont révélé la présence de deux isomères C_6H_8O ($C_6H_9O^+$, m/z 97,0647) (*Figure V.2. 12*). Ces isomères sont aussi formés lors de l'oxydation du 1M1CHX, comme indiqué dans la première partie de ce chapitre (cf. V.1.2.c et V.1.2.d). Ils ont été identifiés comme étant la 2-cyclohexène-1-one et la 3-cyclohexène-1-one, sans toutefois pouvoir déterminer le temps de rétention exact de chacune.

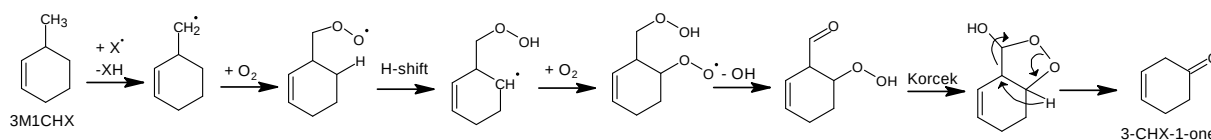


Schéma V.2. 4. Formation du 3-cyclohexène-1-one à partir de la décomposition du CHP (1) du 3M1CHX selon le mécanisme de Korcek.

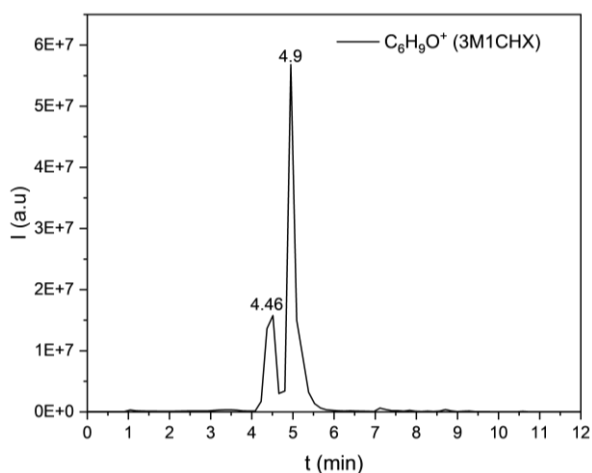


Figure V.2. 12. Chromatogramme des isomères C_6H_8O produits lors de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s). Les analyses ont été réalisées par RP-UHPLC-APCI (+) - HRMS.

En ce qui concerne la formation de 2-cyclohexène-1-one à partir du 3M1CHX, comme c'était le cas pour la formation du 3-cyclohexène-1-one à partir du 1M1CHX, il peut être obtenu soit à partir du cyclohexène, produit lors de l'oxydation du 3M1CHX (les détails sont fournis dans la partie V.1.2.d), soit à partir des radicaux 3M1CHX qui se stabilisent par résonnance pour former des radicaux du 1M1CHX. Ces radicaux sont capables de réagir, et former ensuite des γ -CHPS, qui à leur tour aboutissent à la formation de cet isomère, comme le présente le *Schéma V.2. 5*.

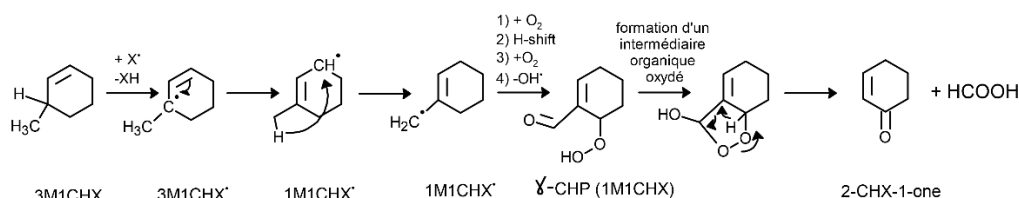


Schéma V.2. 5. Mécanisme proposé pour la formation de 2-cyclohexène-1-one à partir du 3M1CHX.

d. Les dicétones et leurs isomères ($C_7H_8O_2$)

Les isomères $C_7H_8O_2$ peuvent correspondre à des hydroperoxydes di-oléfiniques, des diols oléfiniques et à des composés dicarbonylés obtenus suite à la décomposition des CHPs. Comme la *Figure V.2. 13* le montre, les analyses RP-UHPLC-HRMS ont démontré la présence d'une dizaine d'isomères $C_7H_8O_2$ ionisés en mode positif ($C_7H_9O_2^+$, m/z 125,0597).

Suite à une réaction des produits d'oxydation du 3M1CHX avec la 2,4-DNPH, on constate que tous les isomères contiennent au moins une fonction $C=O$; les résultats sont présentés dans la Figure S.45, en Annexe.

D'autre part, un premier échange H/D donnant $C_7H_7D_1O_2$ a été détecté ($C_7H_8D_1O_2^+$, m/z 126,0659). Cependant, aucun signal correspondant à un deuxième échange H/D n'a pu être observé. Ainsi, il est

possible qu'il y ait des céto-hydroxyyles ou des aldo-hydroxyyles parmi les isomères élués, en plus des dicarbonylés.

Le taux de fragmentation des isomères dans la HCD était presque négligeable, indiquant qu'il s'agit de composés cycliques. Toutefois, aucune identification formelle n'a été établie. Un exemple de spectres MS/MS obtenus est présenté dans la Figure S.46, en Annexe.

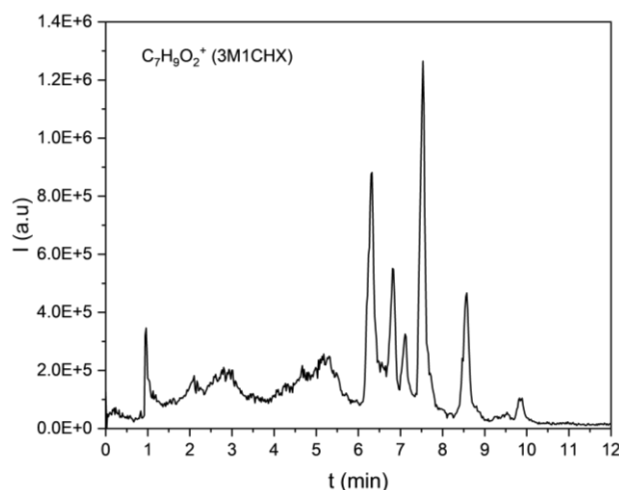


Figure V.2. 13. Chromatogramme des isomères $C_7H_8O_2$ ionisés en APCI(+) ($C_7H_9O_2^+$, m/z 125,0597), produits lors de l'oxydation du 3M1CHX (3000 ppm, 10 bar, $T=680$ K, $\phi=0,5$, $\tau=2$ s).

e. Les éthers cycliques oléfiniques, les carbonylés oléfiniques, et leurs isomères (C_7H_8O)

Grâce à une analyse RP-UHPLC-HRMS en mode positif, environ une quinzaine d'isomères C_7H_8O ($C_7H_9O^+$, m/z 109,0651) ont été détectés. La dérivation à la 2,4-DNPH a démontré la présence d'isomères carbonylés oléfiniques ainsi que d'éthers cycliques oléfiniques. Les résultats sont présentés sur la Figure V.2. 14. On constate que lors de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR à une $T=680$ K, on forme plus de carbonylés oléfiniques que d'éthers cycliques oléfiniques, comme c'était le cas pour le 1M1CHX.

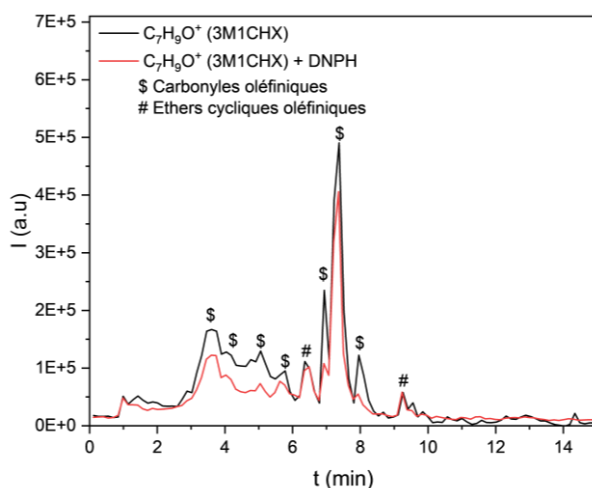


Figure V.2. 14. Chromatogrammes des isomères C_7H_8O ($C_7H_9O^+$, m/z 109,0651) produits lors de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T= 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau= 2$ s) avant (en noir) et après (en rouge) la réaction avec la 2,4-DNPH. Les données ont été obtenues par RP-UHPLC-APCI (+) -HRMS.

En ce qui concerne les isomères détectés suite à une analyse RP-UHPLC-HRMS en mode négatif, trois isomères C_7H_8O ($C_7H_7O^-$, m/z 107,0502) ont pu être détectés, comme le présente la *Figure V.2. 15*. Durant l'oxydation du 1M1CHX, les mêmes isomères ont été formés, dont deux parmi eux ont été identifiés à l'aide de l'analyse de leurs standards : le para-crésol ($t_r=11,05$ min) et l'ortho-crésol ($t_r=11,65$ min). Le troisième isomère ($t_r= 9.8$ min) a été identifié comme étant le méta-crésol, grâce à l'étude de son spectre MS/MS. Plusieurs mécanismes de formation ont été proposés ; ils sont détaillés dans la partie V.1.2.f de ce chapitre.

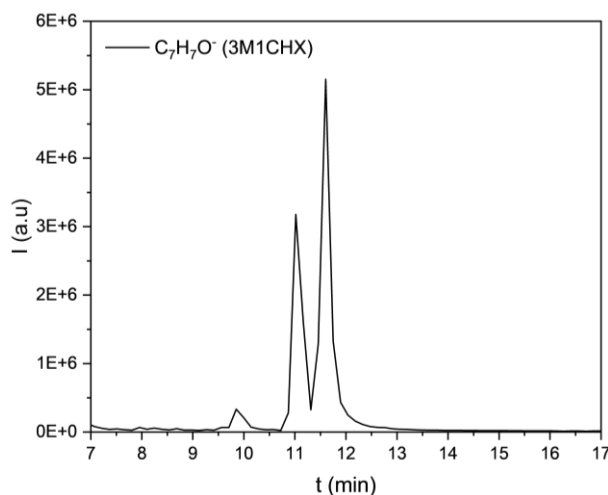


Figure V.2. 15. Chromatogramme des isomères C_7H_8O ionisés en APCI (-) ($C_7H_7O^-$, m/z 107,0502) et produits pendant l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T= 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau= 2$ s).

f. Les CHPs oléfiniques et leurs isomères ($C_7H_8O_3$)

Quelques isomères $C_7H_8O_3$ ont été détectés lors des analyses RP-UHPLC-HRMS en mode positif ($C_7H_9O_3^+$, m/z 141,0543) et négatif ($C_7H_7O_3^-$, m/z 139,0388). Toutefois, en raison du faible signal et de

la polarité significative des espèces éluées, nous avons obtenu des chromatogrammes non exploitables. Un exemple est présenté dans la Figure S.47, en Annexe.

Un premier échange H/D donnant $C_7H_7D_1O_3$ a été détecté ($C_7H_8D_1O_3^+$, m/z 142,0609 et $C_7H_6D_1O_3^-$, m/z 140,0463) confirmant ainsi la présence des fonctions hydroxyle OH ou hydroperoxyde OOH (Tableau S.3).

Malgré la qualité des chromatogrammes, des spectres MS/MS ont été obtenus en modes positif et négatif, mais de faible intensité. Tous les spectres obtenus en mode négatif montrent un fragment correspondant à la perte de CO_2 ($C_6H_7O^-$, m/z 95,0488) ainsi qu'à une perte de CO ($C_6H_7O_2^-$, m/z 111,0438) à partir de l'ion parent $C_7H_7O_3^-$ (m/z 139,0388), ce qui suggère que les isomères élués comportent une fonction acide carboxylique et une fonction aldéhyde et ne correspondent pas à des CHPs oléfiniques. De même, en mode positif, les spectres MS/MS montrent également un fragment $C_6H_7O^+$ (m/z 95,0494) correspondant à la perte de CH_2O_2 à partir de l'ion parent $C_7H_9O_3^+$ (m/z 141,0543) confirmant ainsi la présence d'une fonction acide carboxylique. Un exemple est présenté dans la Figure S.48, en Annexe.

Comme c'était le cas pour les isomères $C_7H_8O_3$ formés durant l'oxydation du 1M1CHX, les isomères élués correspondent probablement à des aldo-acides carboxyliques. Ils peuvent être obtenus à partir de la déshydrogénation des isomères $C_7H_{10}O_3$, les dérivés des γ -CHPs identifiés dans la partie V.2.2.c.

g. Les dihydroperoxydes oléfiniques et leurs isomères ($C_7H_{10}O_4$)

Les analyses RP-UHPLC-HRMS (APCI positif et négatif) ont révélé la co-élution d'au moins trois pics chromatographiques $C_7H_{10}O_4$ ($C_7H_{11}O_4^+$, m/z 159,0651 et $C_7H_9O_4^-$, m/z 157,0506) comme l'illustre la Figure S.49, en Annexe. L'ionisation des isomères est plus efficace en mode négatif qu'en mode positif.

Grâce à l'ajout de D_2O sur notre échantillon obtenu à 620 K, un premier échange H/D donnant $C_7H_9D_1O_4$ a été détecté ($C_7H_{10}D_1O_4^+$, m/z 160,0713 et $C_7H_8D_1O_4^-$, m/z 158,0556). De même, un signal correspondant à un deuxième échange H/D donnant $C_7H_8D_2O_4$ a pu être observé ($C_7H_9D_2O_4^+$, m/z 161,0777 et $C_7H_7D_2O_4^-$, m/z 159,0631).

La dérivation avec la 2,4-DNPH a confirmé la présence d'au moins une fonction C=O dans les isomères détectés. Les résultats sont présentés dans la Figure S.50, en Annexe.

Afin de caractériser les isomères, leurs spectres MS/MS ont été étudiés. Toutefois, les spectres MS/MS présentaient des fragments identiques mais d'intensités différentes, comme dans le cas des isomères discutés précédemment. La Figure V.2. 16 illustre le spectre MS/MS de l'isomère élué à $t_r=1,50$ min, ainsi que les divers mécanismes de fragmentation qui peuvent se produire.

La fragmentation importante de cet isomère indique clairement qu'il s'agit d'un composé linéaire. D'après l'étude des différents fragments présents, on constate que :

- Les isomères comportent une fonction acide carboxylique, confirmé par la présence d'un fragment $C_6H_9O_2^-$ (m/z 113,0597) correspondant à la perte de CO_2 à partir de l'ion parent $C_7H_9O_4^-$ (m/z 157,0495).

- Les isomères comportent aussi une fonction aldéhyde, vérifiée par la présence d'un fragment $C_6H_9O_3^-$ (m/z 129,0543) correspondant à la perte de CO à partir de l'ion parent $C_7H_9O_4^-$.
- Les fragments $C_4H_7O_2^-$ (m/z 87,0439), $C_4H_5O_2^-$ (m/z 85,0282) indiquent que la troisième fonction n'est pas en position α ou β par rapport à la fonction acide carboxylique. En revanche, elle peut être en position γ ou encore plus éloignée de la fonction acide.
- Le fragment $C_2H_3O_2^-$ (m/z 59,0125) confirme que la troisième fonction n'est pas en position α par rapport à la fonction acide et confirme également que le groupe acide est liée à un groupe méthylène. Les isomères peuvent être sous forme de HO-CO-CH₂-CH₂-CH₂-C₂H₂O-COH ou HO-CO-CH₂-CH(CH₃)-C₂H₂O-COH.

Il est difficile de déterminer la famille de la troisième fonction oxygénée. Ainsi, elle peut être une cétone ou un groupe hydroxyle avec une insaturation de plus dans la molécule. Le *Tableau V.2. 1* résume les informations collectées à partir du spectre MS/MS et montre quelques isomères possibles.

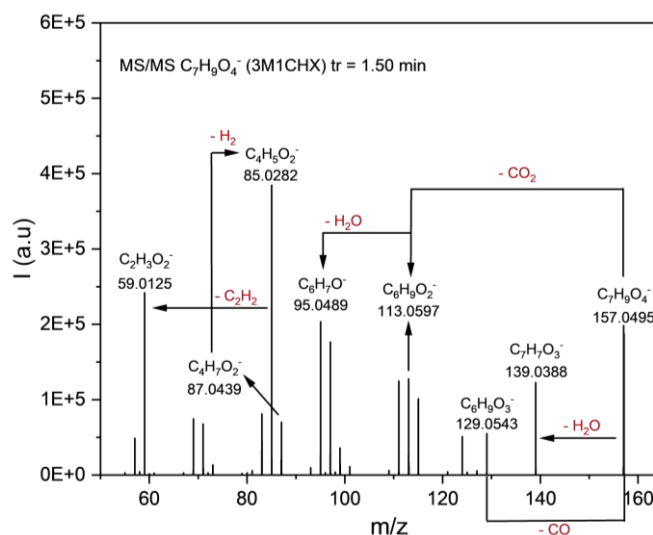


Figure V.2. 16. Spectre MS/MS d'isomère $C_7H_{10}O_4$ du 3M1CHX ionisés en APCI (-) et élué à un $tr= 1,50$ min.

En ce qui concerne les mécanismes de formation de ces isomères, comme nous l'avons proposé pour les isomères $C_7H_{10}O_4$ résultant de l'oxydation du 1M1CHX (Partie V.1.2.g), il est possible de former ces composés à partir de l'oxydation des isomères aldo-acides carboxyliques $C_7H_{10}O_3$ précédemment identifiés, ou à partir des isomères $C_7H_{12}O_3$ qui seront discutés dans la section suivante.

Tableau V.2. 1. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS de certains isomères $C_7H_{10}O_4$ issus de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR.

					Information apportée par le fragment
Fragments	Exemples d'isomères				
$C_6H_9O_2^-$ m/z 113,0597	$[M-H-CO_2]^-$	$[M-H-CO_2]^-$	$[M-H-CO_2]^-$	$[M-H-CO_2]^-$	Confirme la présence d'une fonction acide carboxylique
$C_6H_9O_3^-$ m/z 129,0543	$[M-H-CO]^-$	$[M-H-CO]^-$	$[M-H-CO]^-$	$[M-H-CO]^-$	Confirme la présence d'une fonction aldéhyde
$C_4H_7O_2^-$ m/z 87,0439					Confirme l'absence d'une fonction oxygénée en position α ou β par rapport à la fonction acide
$C_4H_5O_2^-$ m/z 85,0282	$C_4H_7O_2^- - H_2$	$C_4H_7O_2^- - H_2$	$C_4H_7O_2^- - H_2$	$C_4H_7O_2^- - H_2$	Confirme l'absence d'une fonction oxygénée en position α ou β par rapport à la fonction acide
$C_2H_3O_2^-$ m/z 59,0125					Confirme la liaison du groupe acide à un groupe méthylène

Note : (*) ou (2 positions possibles pour la fonction cétone)

h. Les isomères $C_7H_{12}O_3$

La présence de certains isomères $C_7H_{12}O_3$ co-élués a été démontrée à partir des analyses RP-UHPLC-HRMS en mode négatif des produits d'oxydation du 3M1CHX ($C_7H_{11}O_3^-$, m/z 143,0704) comme le présente la Figure V.2. 17. L'ionisation des espèces en mode positif n'était pas efficace.

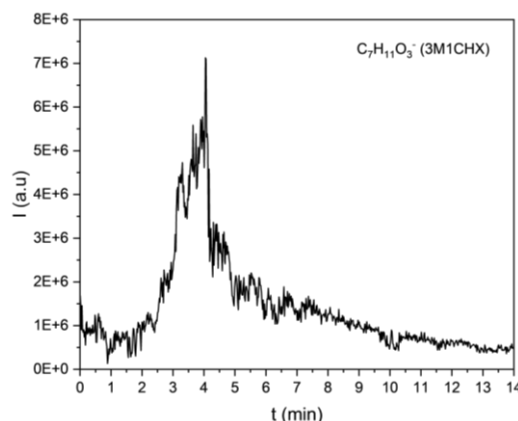


Figure V.2. 17. Chromatogramme des isomères $C_7H_{12}O_3$ ionisés en APCI (-) ($C_7H_{11}O_3^-$, m/z 143,0704) et produits lors de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T= 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau= 2$ s).

La dérivation à la 2,4-DNPH nous a confirmé la présence de fonctions carbonyles dans les isomères (Figure S.51 et Tableau S.4, en Annexe). De plus, la présence d'une fonction hydroxyle (OH) ou d'hydroperoxyde (OOH) a été confirmée par la détection d'un premier échange H/D ($C_7H_{12}D_1O_3^+$, m/z 146,0922) (Tableau S.4, en Annexe).

Dans le but de caractériser les isomères élués, les spectres MS/MS ont été étudiés, toutefois, ils montrent exactement les mêmes fragments pour tous les isomères, mais avec des intensités variables. On identifie d'après les fragments présents dans les spectres MS/MS que les isomères comportent la fonction acide carboxylique indiquée par la présence du fragment majoritaire $C_6H_{11}O^-$, qui résulte de la perte de CO_2 à partir de l'ion parent $C_7H_{11}O_3^-$, comme le montre la Figure V.2. 18.

Il est difficile de préciser la famille chimique de la deuxième fonction d'après les fragments, mais en raison de l'absence d'un deuxième échange H/D, la deuxième fonction oxygénée doit correspondre soit à un aldéhyde soit à une cétone.

A noter, que les isomères $C_7H_{12}O_3$ détectés dans le cas du 3M1CHX sont identiques à ceux qui ont été identifiés dans le cas du 1M1CHX. Ils possèdent les mêmes temps de rétention et les mêmes spectres MS/MS comme le présente les Figures S.52 et S.53, en Annexe.

En ce qui concerne le mécanisme de formation de ces composés, comme mentionné précédemment, on trouve très peu d'informations dans la littérature portant sur la formation des acides carboxyliques lors de l'oxydation des hydrocarbures. Par conséquent, comme détaillé dans la première partie de ce chapitre (V.1.2.h), ces isomères peuvent se former soit à partir de l'oxydation des fonctions aldéhydes des isomères $C_7H_{12}O_2$, soit à partir de l'oxydation de la liaison endo-cyclique, ou encore grâce aux mécanismes que nous avons proposés dans la partie V.1.2.h de ce chapitre, basés sur la réaction entre les produits de décomposition des produits d'oxydation.

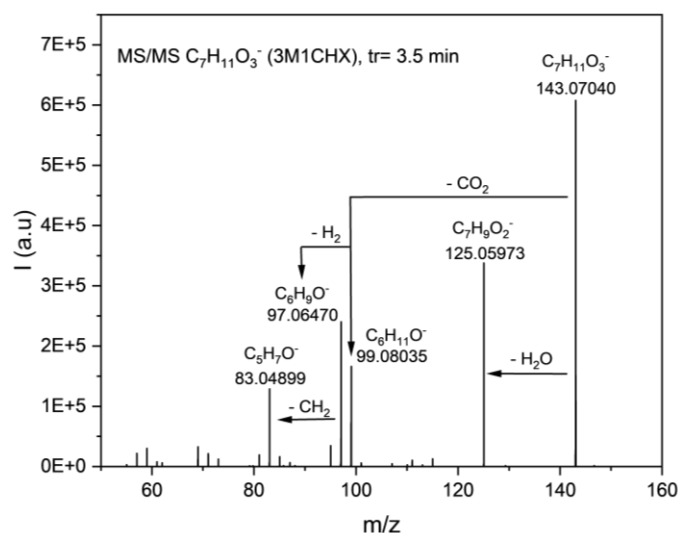


Figure V.2. 18. Spectre MS/MS de l'isomère $C_7H_{12}O_3$ ionisé en APCI(-), formé lors de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR et élué à un $t_r = 3,5$ min. La perte du CO_2 à partir de l'ion parent indique la présence d'une fonction acide carboxylique.

i. Les hydroperoxydes oléfiniques, les céto-hydroxyles et leurs isomères ($C_7H_{10}O_2$)

Plusieurs isomères $C_7H_{10}O_2$ ont été détectés grâce aux analyses RP-UHPLC-HRMS en mode positif ($C_7H_{11}O_2^+$, m/z 127,0753) et négatif ($C_7H_9O_2^-$, m/z 125,0608), comme l'illustre la Figure V.2. 19.

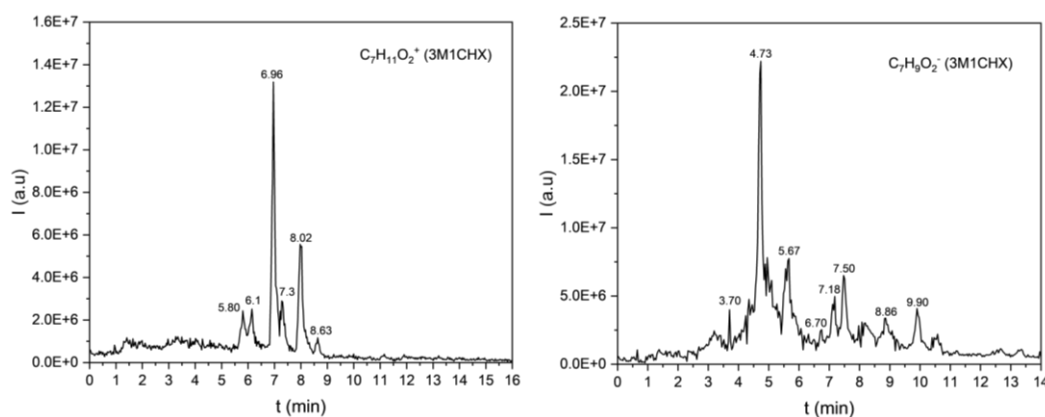


Figure V.2. 19. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O_2$ formés durant l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s). Les isomères sont ionisés en APCI(+) (à gauche) ($C_7H_{11}O_2^+$, m/z 127,0753) ainsi qu'en APCI(-) ($C_7H_9O_2^-$, m/z 125,0608) (à droite).

Après la réalisation d'un échange H/D à l'aide de l'ajout de D_2O à notre échantillon, uniquement un premier échange H/D ($C_7H_{10}D_1O_2^+$, m/z 128,0816) a été détecté (Tableau S.4). Puisqu'aucun signal correspondant à un deuxième échange H/D n'a pu être détecté, nous confirmons l'absence de diols oléfiniques $C_7H_{10}O_2$ dans notre échantillon.

La dérivation à la 2,4-DNPH nous a révélé qu'à l'exception de deux isomères ionisés en mode négatif et très peu formés lors de l'oxydation du 3M1CHX ($t_r = 6,7$ et $9,4$ min), tous les autres isomères formés possèdent au moins une fonction $C=O$ (Figure S.54, en Annexe). Ils peuvent être des acides

carboxyliques, des dicarbonylés oléfiniques ou des céto-hydroxydes. Les deux isomères qui n'ont pas réagi avec la 2,4-DNPH correspondent à des hydroperoxydes oléfiniques.

Les spectres des isomères $C_7H_{10}O_2$ formés n'ont pas montré de fragments indiquant la présence des fonctions acides. Par conséquent, les isomères élués correspondent probablement à des céto/aldo-hydroxydes ou à des dicarbonylés oléfiniques.

Les mêmes isomères ont été produits lors de l'oxydation d'hydrocarbure 1M1CHX (voir partie V.1.2.j). Le fait de former des isomères communs provient probablement de la délocalisation de la double liaison des hydrocarbures afin de former des composés plus stables. La caractérisation de leurs structures n'était pas possible en raison de leurs spectres MS/MS, qui présentaient les mêmes fragments, comme c'était le cas pour les isomères du 1M1CHX.

j. Formation de produits poly-oxygénés

Pendant l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR, plusieurs produits poly-oxygénés ont été formés. Toutefois, en raison des difficultés de séparation par RP-UHPLC et de la faiblesse des signaux ioniques, la FIA-APCI-HRMS a été choisie. En plus des espèces oxygénées identifiées et discutées ci-dessus, les espèces $C_7H_{10}O_5$ ($C_7H_9O_5^-$, m/z 173,0455), $C_7H_8O_5$ ($C_7H_7O_5^-$, m/z 171,0299), $C_7H_{12}O_5$ ($C_7H_{11}O_5^-$, m/z 175,0612), $C_7H_{10}O_7$ ($C_7H_9O_7^-$, m/z 205,0353), $C_7H_{12}O_7$ ($C_7H_{11}O_7^-$, m/z 207,0510), $C_7H_{10}O_9$ ($C_7H_9O_9^-$, m/z 237,00252) et $C_7H_{12}O_9$ ($C_7H_{11}O_9^-$, m/z 239,0408) ont été détectées. De la même manière, des produits poly-oxygénés avec un nombre d'oxygène pair ont été détectés autres que les isomères de $C_7H_8O_2$, $C_7H_{10}O_2$ et $C_7H_{10}O_4$, parmi lesquels on trouve le $C_7H_8O_4$ ($C_7H_7O_4^-$, m/z 155,0349), le $C_7H_{12}O_4$ ($C_7H_{11}O_4^-$, m/z 159,0662), le $C_7H_{10}O_6$ ($C_7H_9O_6^-$, m/z 189,0404) ainsi que le $C_7H_{12}O_6$ ($C_7H_{11}O_6^-$, m/z 191,0561).

On constate que le signal de ces composés est très faible et diminue à mesure que le nombre d'atomes d'oxygène augmente. Cela peut expliquer pourquoi on ne détecte pas d'échanges H/D et de complexes résultant de leur réaction avec la 2,4-DNPH. De même, comme expliqué dans le Chapitre III de cette thèse, la taille de la molécule et le nombre d'atomes qui composent la molécule cible affectent l'efficacité de leur réaction avec la 2,4-DNPH. Il est possible que dans le cas des produits d'oxydation de grande taille tels les isomères $C_7H_{10}O_{5,6,7,9}$, la réaction avec la 2,4-DNPH, aussi volumineuse, soit limitée par l'encombrement stérique. Ainsi, il n'était pas possible de distinguer les différentes familles chimiques qui composent les isomères hautement oxygénés produits au cours de l'oxydation du 3M1CHX.

k. Autres intermédiaires d'oxydation du 3M1CHX

En plus des espèces poly-oxygénés, de nombreux produits d'oxydation présentant différentes gammes de masse ont été formés dans le JSR durant l'oxydation du 3M1CHX et détectés par la RP-UHPLC-HRMS. Les différentes espèces sont présentées dans le Tableau S.4, en Annexe.

En utilisant des standards, nous avons confirmé la présence de 2-epoxy-1-methyl-cyclohexane $C_7H_{12}O$ et de traces d'acide 4-acetyl-butyrique $C_6H_{10}O_3$, qui ont également été détectés parmi les produits d'oxydation de l'isomère 1M1CHX. Aussi, la 2,5-hexanedione $C_6H_{10}O_2$ a été également identifiée dans notre échantillon. Elle correspondait à l'isomère ($C_6H_{10}O_2$) le plus formé durant l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR à $T = 680$ K (Figure S.55, en Annexe). D'autres produits d'oxydation comportant six atomes de carbone ont été détectés tels que les isomères $C_6H_8O_3$, $C_6H_8O_2$ et $C_6H_6O_2$. Il convient de noter que les isomères $C_6H_6O_2$ formés dans le cas du 3M1CHX sont identiques

à ceux qui ont été identifiés dans le cas du 1M1CHX (Figure S.56, en Annexe). De plus, parmi les produits d'oxydation formés, on trouve des produits non oxygénés, notamment les isomères de diènes C_7H_{10} et ceux de triènes C_7H_8 .

Partie 3

Le 4-Methyl-1-Cyclohexène (4M1CHX)

3. Le 4-Methyl-1-Cyclohexène (4M1CHX)

Cette partie est consacrée à la présentation des divers produits d'oxydation formés lors de l'oxydation du 4M1CHX C_7H_{12} en JSR, un autre isomère du 1M1CHX et du 3M1CHX. Les expériences d'oxydation ont été menées dans une gamme de température allant de 500 à 1100 K, sous une pression de 10 bar et avec une richesse de 0,5, pour un temps de passage constant de 2 s. Les produits générés sont identifiés au moyen des diverses techniques analytiques, qui sont également utilisées pour la détection et l'identification des intermédiaires d'oxydation des deux hydrocarbures précédents (parties 1 et 2 de ce chapitre), à savoir, la FTIR, la GC-TCD/MS/FID et la HRMS couplée ou non à la RP-UHPLC.

Les profils de fractions molaires en fonction de la température des espèces mesurées par FTIR et GC-TCD/MS/FID seront présentés, ainsi que les chromatogrammes et les spectres MS/MS correspondant à certaines espèces, détectées par RP-UHPLC-HRMS (sans quantification). Tout comme pour les résultats obtenus pour les deux autres hydrocarbures, les incertitudes expérimentales associées à FTIR et GC ont été estimées à un niveau compris entre 10 et 15 %.

3.1. Analyse des produits d'oxydation du 4M1CHX par FTIR, TCD et GC-FID/MS

La fraction molaire du carburant 4M1CHX a été mesurée à l'aide de la GC-FID. Le profil de fractions molaires en fonction de la température est présenté dans la *Figure V.3. 1*. On constate qu'il présente une cinétique d'oxydation similaire à celle de ses isomères, le 1M1CHX et le 3M1CHX. A basse température, l'oxydation débute dès une température supérieure à 580 K. De plus, il présente une zone de coefficient négatif, également étroite, mais légèrement décalée par rapport aux deux autres isomères ; elle est située entre 680 et 700 K. De même, au-delà de 720K, une zone de réactivité de haute température est observée.

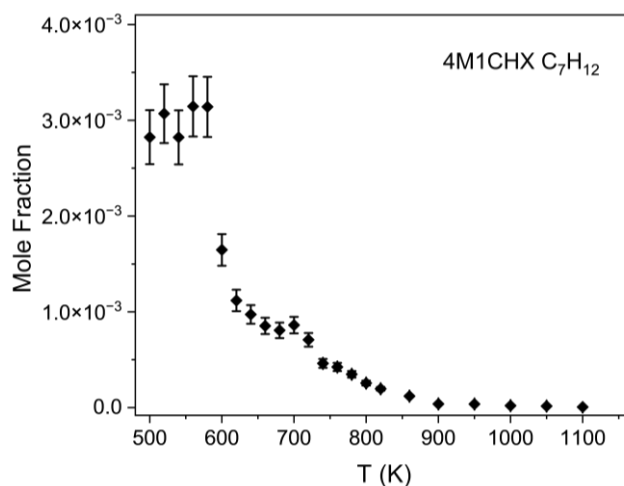


Figure V.3. 1. Profil des fractions molaires du 4M1CHX en fonction de la température du JSR. Les données ont été obtenues suite à une analyse GC-FID.

Par ailleurs, durant l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s), de nombreuses espèces appartenant à différentes familles chimiques et présentant des tailles variées ont pu être identifiées et quantifiées par FTIR et GC-TCD/MS/FID. Les variations des fractions molaires de H_2 et de O_2 ont été mesurées à l'aide de la GC-TCD (Figure V.3.2). Toutefois, il est notable que la

variation de leurs fractions molaires est pratiquement identique à celle mesurée lors de l'oxydation du 1M1CHX et du 3M1CHX. De plus, les espèces majoritaires mesurées sont les mêmes que celles identifiées pendant l'oxydation du 1M1CHX et du 3M1CHX, à savoir l'eau (H_2O), le dioxyde de carbone (CO_2) et le monoxyde de carbone (CO). D'autres intermédiaires formés en quantité importante ont également été détectés et mesurés, notamment des alcanes tels que le méthane (CH_4) et l'éthane (C_2H_6), des aldéhydes comme le formaldéhyde (CH_2O), l'acétaldéhyde ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) ainsi que le benzaldéhyde ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$), des alcènes tels que l'éthylène (C_2H_4) et le propène (C_3H_6), des éthers cycliques comme l'oxirane ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) et le furane ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$) mais aussi des cétones tels que l'acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). De plus, des espèces aromatiques comme le toluène (C_7H_8) et le benzène (C_6H_6) ont également été détectées. De même, quelques produits spécifiques provenant directement de l'oxydation du 4M1CHX ont également été identifiées, notamment des alcènes tels que le 3-méthylène-cyclohexène (C_7H_{10}) et des cétones comme la 3-méthyl-2-cyclohexène-1-one (3-M-2-CHX-1-one, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$). Les profils de variation des fractions molaires de certaines espèces détectées, dont la plupart sont mentionnées ci-dessus, sont présentés dans les Figures V.3.2, V.3.3, V.3.4, V.3.5 et V.3.6.

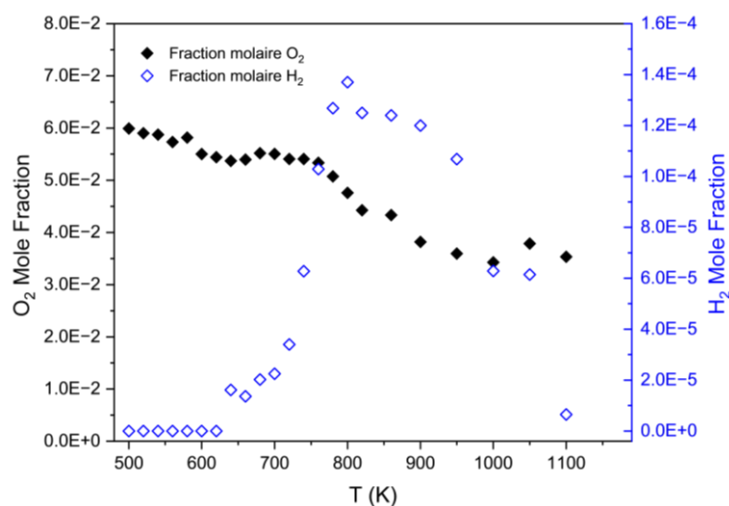


Figure V.3. 2. Variation des fractions molaires d' H_2 et d' O_2 mesurées par GC-TCD en fonction de la température du réacteur JSR lors de l'oxydation du 4M1CHX (3000 ppm, 10 bar, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s). Les incertitudes expérimentales associées à la GC-TCD ont été estimées à 10 %.

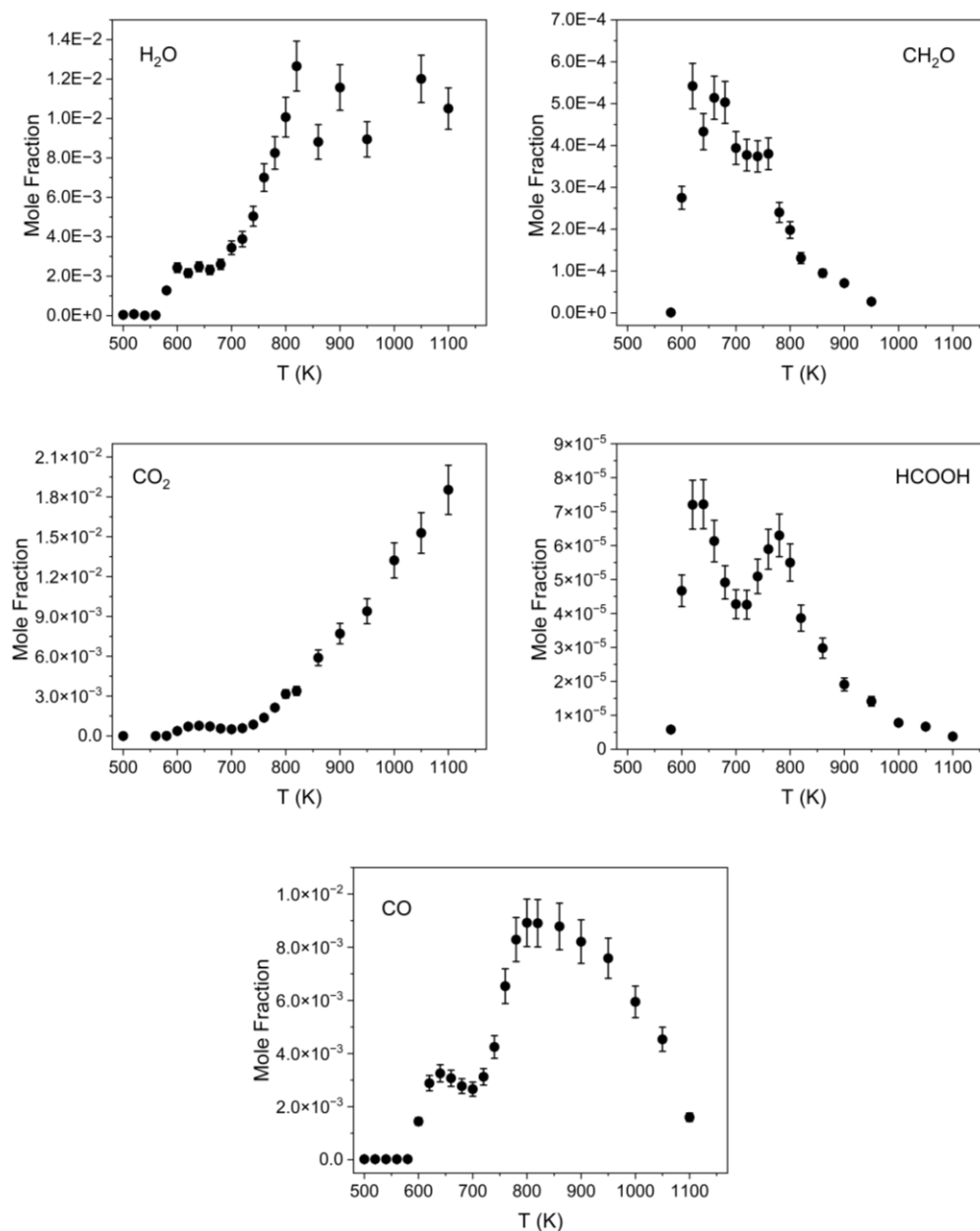


Figure V.3. 3. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 4M1CHX mesurées en ligne par FTIR.

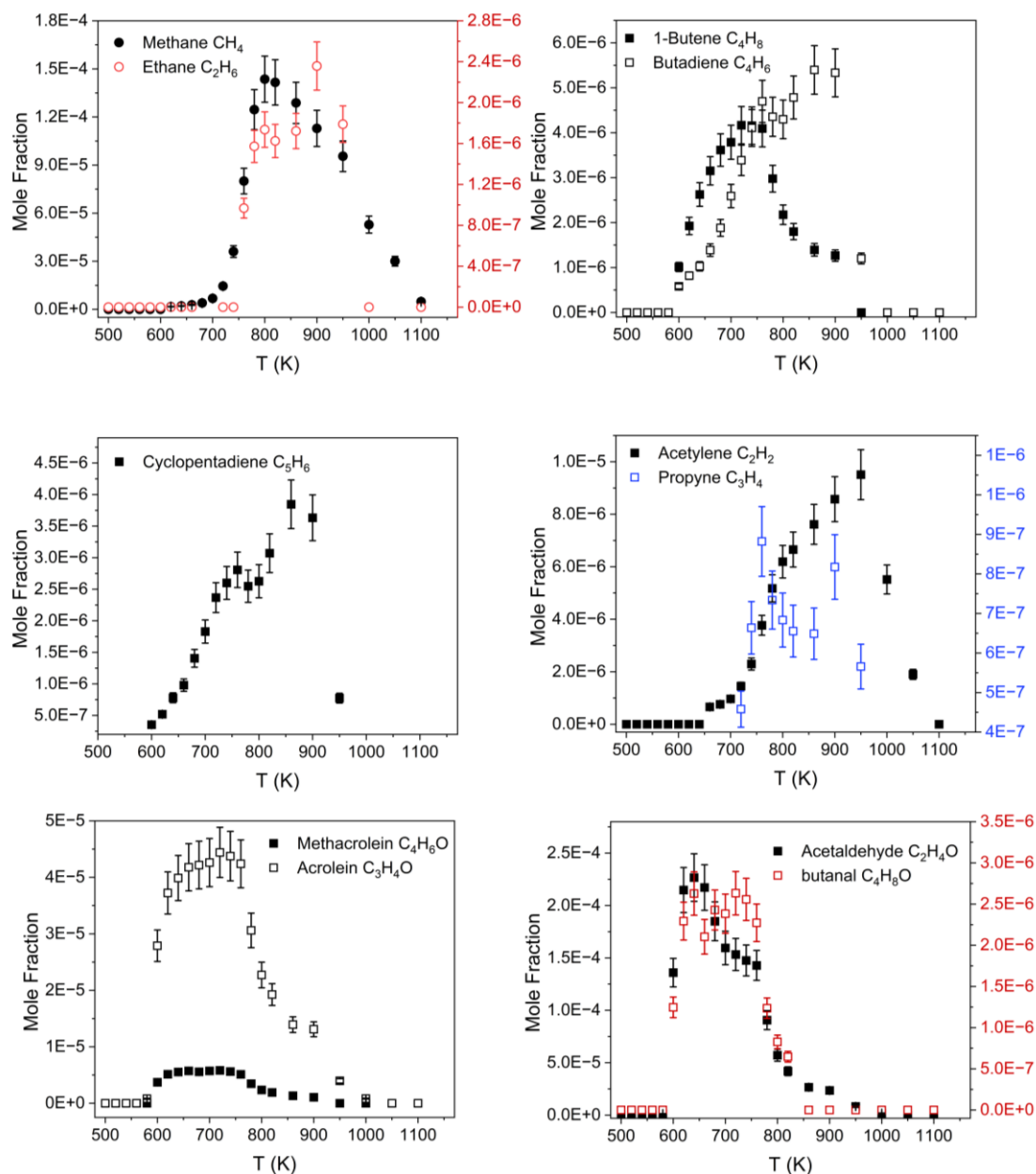


Figure V.3. 4. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 4M1CHX mesurées par GC-FID.

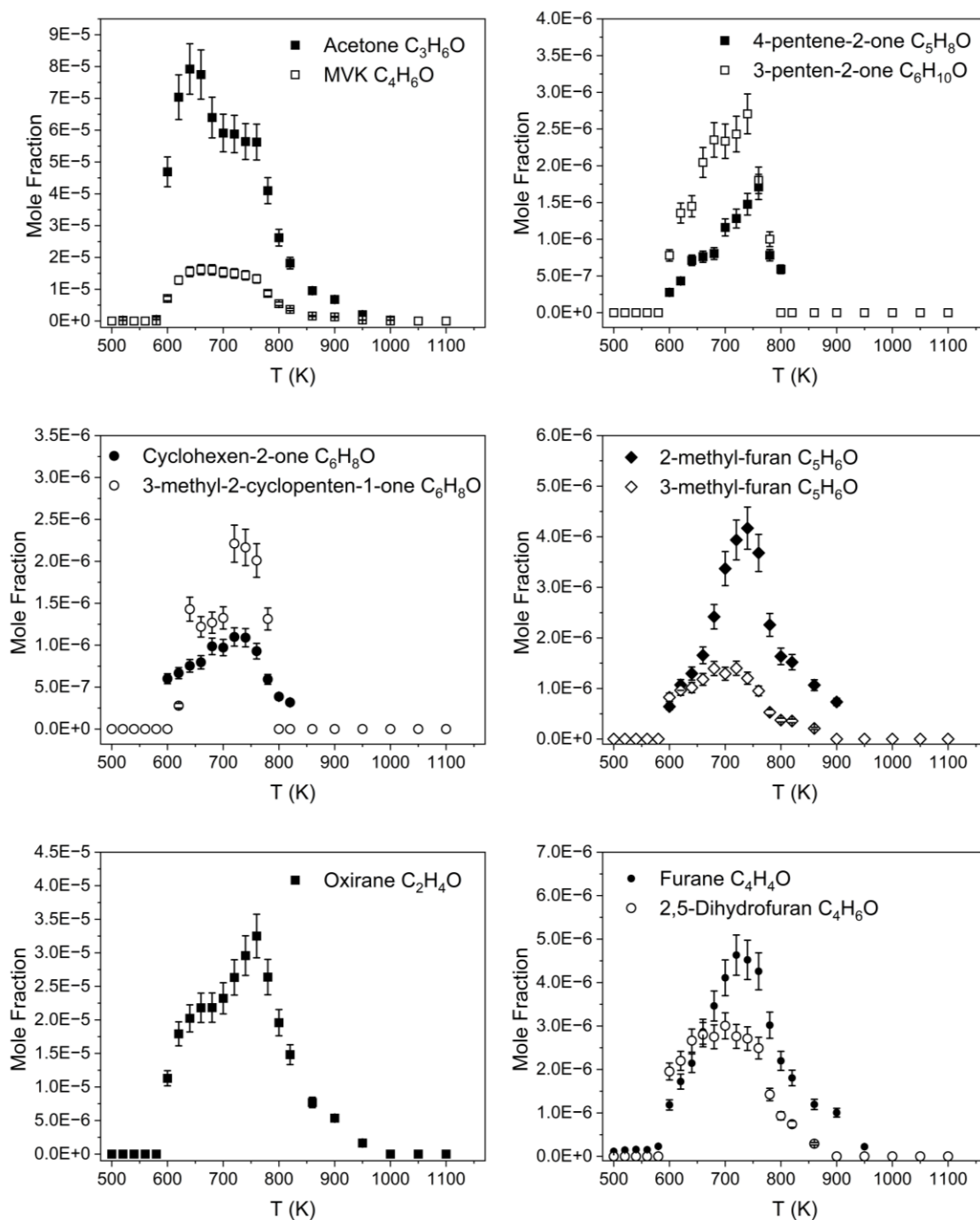


Figure V.3. 5. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 4M1CHX mesurées par GC-FID.

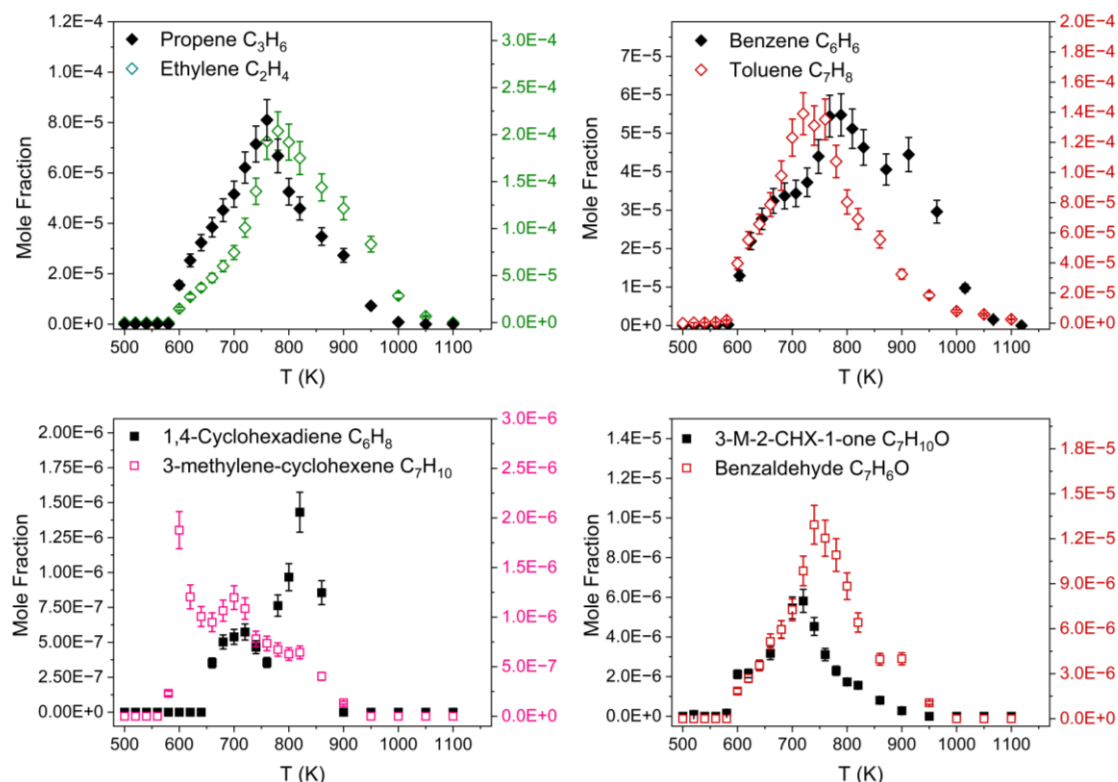


Figure V.3. 6. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 4M1CHX mesurées par GC-FID.

3.2. Analyse des intermédiaires d'oxydation du 4M1CHX par RP-UHPLC-HRMS

Comme pour ses isomères, le 1M1CHX et le 3M1CHX, de nombreuses espèces formées lors de l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR, dont la plupart ne pouvaient pas être détectées par les techniques analytiques précédentes FTIR et GC-FID/TCD/MS, ont été détectées à l'aide de la HRMS couplée ou non à la RP-UHPLC.

a. Les éthers cycliques, carbonylés et leurs isomères ($C_7H_{10}O$)

Une dizaine d'isomères $C_7H_{10}O$ formés lors de l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR ont été détectés suite aux analyses RP-UHPLC-HRMS en mode positif ($C_7H_{11}O^+$, m/z 111,0806), comme le montre la Figure V.3. 7. La dérivation à la 2,4-DNPH nous a permis de distinguer les isomères dotés d'une fonction carbonyle (les cétones ou les aldéhydes) de ceux qui en sont dépourvus (les éthers cycliques ou les alcools insaturés). On constate que les isomères élués entre 6 et 12 min correspondent à des carbonylés, tandis que les autres isomères sont soit des éthers cycliques, soit des alcools insaturés, comme le présente la Figure V.3. 8. La présence de ces derniers a été vérifiée par la détection d'un signal important correspondant à un premier échange H/D $C_7H_9D_1O$ ($C_7H_{10}D_1O^+$, m/z 112,0867).

Les isomères sont faiblement fragmentés dans la cellule HCD avec une énergie de 10 eV, cela suggère qu'il s'agit de produits cycliques. L'isomère élué à 6.9 min a été formé également lors de l'oxydation des deux isomères 1M1CHX et 3M1CHX dans le JSR dans les mêmes conditions expérimentales. Il a été identifié comme étant la 3-méthyl-2-cyclohexène-1-one en utilisant un standard. Un mécanisme proposé pour la formation de cet isomère à partir du 4M1CHX est illustré par le Schéma

V.3. 1. L'identification de la structure des autres isomères carbonylés sera discutée dans la partie suivante de ce chapitre (V.4).

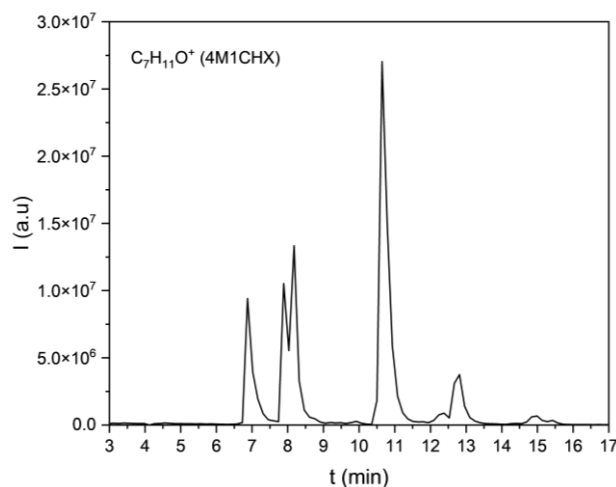


Figure V.3. 7. Chromatogramme des isomères $C_7H_{10}O$ ionisés en APCI (+) ($C_7H_{11}O^+$, m/z 111,0806) et produits lors de l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T= 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau= 2$ s).

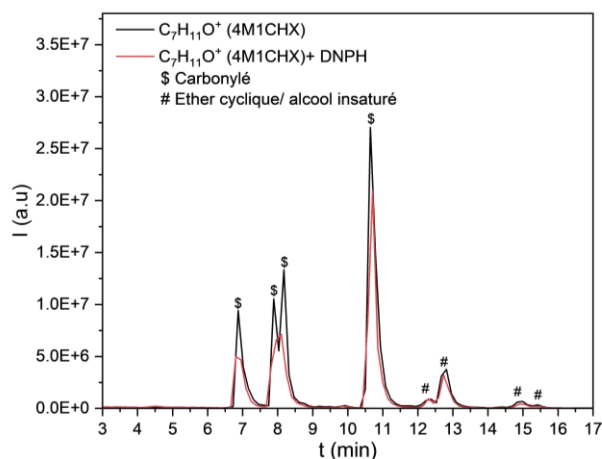


Figure V.3. 8. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O$ générés lors de l'oxydation du 4M1CHX et ionisés en APCI (+) ($C_7H_{11}O^+$, m/z 118,0806) avant (en noir) et après (en rouge) la réaction avec la 2,4-DNPH.

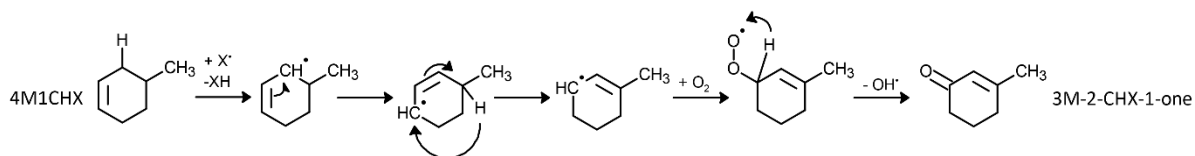


Schéma V.3. 1. Mécanisme proposé pour la formation de l'isomère 3-méthyl-2-cyclohexène-1-one (3M-2-CHX-1-one) à partir du 4M1CHX.

b. Les hydroperoxydes et leurs isomères ($C_7H_{12}O_2$)

Les analyses RP-UHPLC-HRMS ont révélé la présence de plusieurs isomères $C_7H_{12}O_2$ qui ont été ionisés en APCI positif et négatif. Cependant, on trouve des chromatogrammes de faible intensité, surtout en mode négatif (Figure V.3. 9).

On constate après avoir fait réagir notre échantillon d'oxydation à 680 K, que tous les isomères ionisés en mode positif comportent au moins une fonction $C=O$, tandis que la majorité des isomères ionisés en mode négatif correspondent soit à des hydroperoxydes, soit à des diols. Les résultats de la réaction sont présentés dans la Figure S.57, en Annexe.

Afin de valider la présence des hydroperoxydes et des diols dans notre échantillon, un échange H/D a été réalisé en ajoutant du D_2O à l'échantillon. Des signaux correspondant à un premier et un deuxième échange H/D ($C_7H_{12}D_1O_2^+$, m/z 130,0972 et $C_7H_{11}D_2O_2^+$, m/z 131,1035, respectivement) ont été observé confirmant ainsi la présence des hydroperoxydes et des diols.

On notera que les isomères $C_7H_{12}O_2$ ionisés en mode positif ($C_7H_{13}O_2^+$, m/z 129,0910) ont été formés également lors de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR dans les mêmes conditions (3000 ppm, 10 bar, $T=680$ K, $\phi=0,5$, $\tau=2$ s). Ils ont été identifiés comme composés dicarbonylés issus de l'ouverture du cycle mais l'identification de leurs structures n'a pas été possible à cause de la co-fragmentation des ions de $C_7H_{12}O_2$ ($C_7H_{13}O_2^+$, m/z 129,0910 et $C_7H_{11}O_2^-$, m/z 127,0764) avec les ions des isomères $C_6H_8O_3$ ($C_6H_9O_3^+$, m/z 129,0546 et $C_6H_7O_3^-$, m/z 127,0400) ayant des masses exactes très proches. Nous avons rencontré le même problème dans le cas des isomères $C_7H_{12}O_2$ du 4M1CHX ionisés en mode positif et négatif. En outre, les spectres MS/MS obtenus n'étaient pas informatifs ; ils ne présentaient que des fragments correspondants à la perte de H_2O de l'ion parent ainsi que des ions formés. Un exemple est présenté dans la Figure S.58, en Annexe.

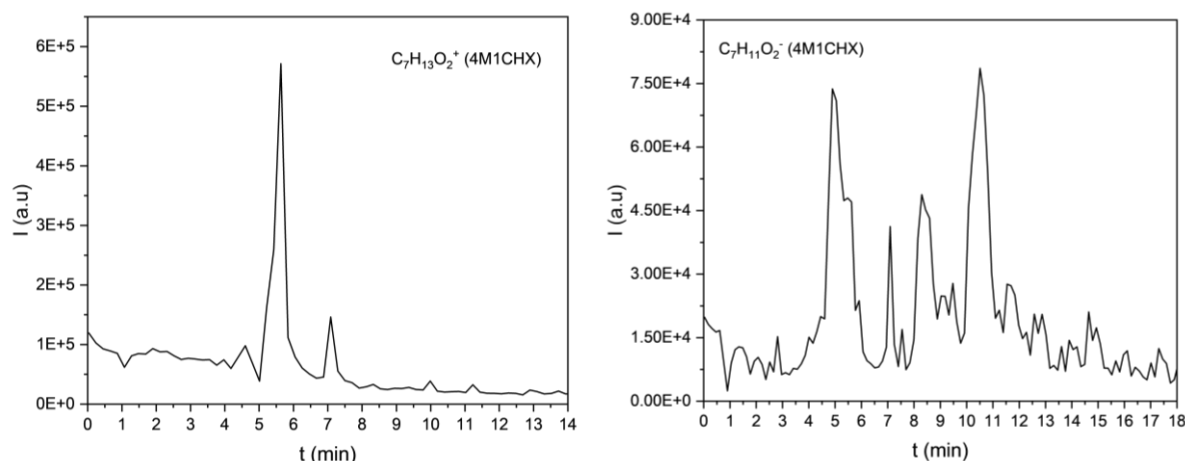


Figure V.3. 9. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{12}O_2$ produits lors de l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T=680$ K, $\phi=0,5$, $\tau=2$ s). Les isomères sont ionisés en APCI (+) (chromatogramme à gauche) et en APCI (-) (chromatogramme à droite).

c. Les cétohydroperoxydes (CHPs) et leurs produits dérivés ($C_7H_{10}O_3$)

Les analyses RP-UHPLC-HRMS ont démontré la présence d'environ une quinzaine d'isomères $C_7H_{10}O_3$ ionisés en mode positif ($C_7H_{11}O_3^+$, m/z 143,0702) et négatif ($C_7H_9O_3^-$, m/z 141,0557), dont certains sont co-élus et de faible intensité (Figure V.3. 10).

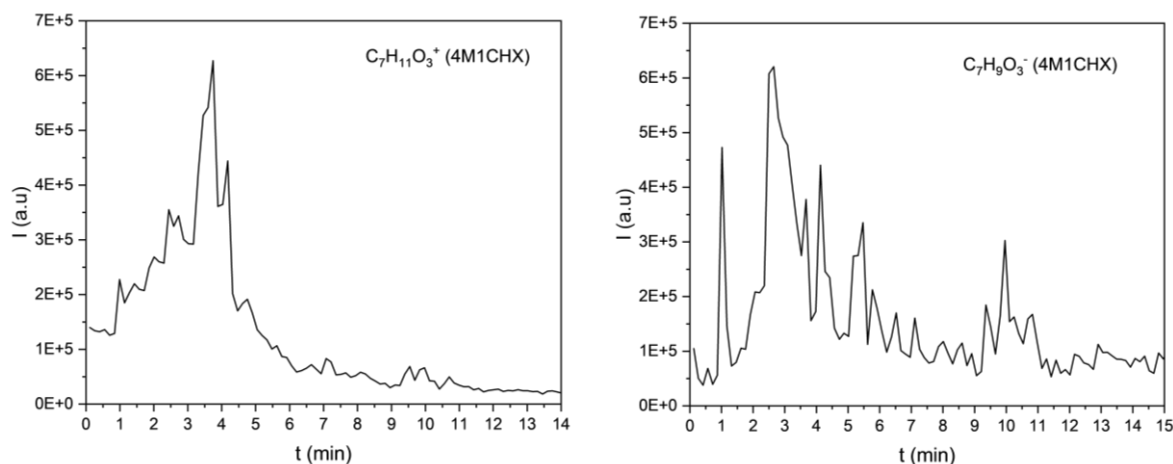


Figure V.3. 10. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O_3$ correspondant au CHPs et leurs isomères produits lors de l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s). Les analyses ont été réalisées par RP-UHPLC-APCI (+) -HRMS (Chromatogramme à gauche) ($C_7H_{11}O_3^+$, m/z 143,0702) et par RP-UHPLC-APCI (-) -HRMS (Chromatogramme à droite) ($C_7H_9O_3^-$, m/z 141,0557).

Plusieurs outils ont été utilisés afin d'identifier la famille des isomères élués.

La dérivation à la 2,4-DNPH nous a permis de différencier les espèces qui possèdent au moins une fonction carbonyle de celles qui n'en ont pas. Toutefois, on trouve que la majorité des isomères contiennent au moins une fonction $C=O$. Les résultats sont présentés dans la Figure S.59, en Annexe.

Par ailleurs, l'observation d'un premier échange H/D $C_7H_9D_1O_3$ ($C_7H_{10}D_1O_3^+$, m/z 144,0765) indique la présence de fonctions hydroxyle OH ou hydroperoxyde OOH. De plus, un deuxième échange H/D $C_7H_8D_2O_3$ ($C_7H_9D_2O_3^+$, m/z 145,0828) a été détecté, ce qui pourrait suggérer la présence de céto-diols, d'hydroxy-acides carboxyliques ou d'hydroxy-hydroperoxyde oléfiniques. Les résultats de l'échange H/D sont présentés dans le Tableau S.5 en Annexe.

De plus, les spectres MS/MS des isomères qui réagissent avec la 2,4-DNPH ont été étudiés afin de caractériser les isomères. On constate que les ions $C_7H_{11}O_3^+$ (m/z 143,0702) et $C_7H_9O_3^-$ (m/z 141,0557) sont co-fragmentés dans la HCD avec les ions $C_6H_7O_4^+$ (m/z 143,0339) et $C_6H_5O_4^-$ (m/z 141,0182). Toutefois, il était possible de distinguer les fragments de chaque ion.

Le taux de fragmentation des isomères $C_7H_{10}O_3$ ionisés en modes positif et négatif est élevé, suggérant que ces isomères sont linéaires plutôt que cycliques.

L'absence des CHPs est confirmée par l'absence du fragment $C_7H_9O^+$ correspondant à la perte de H_2O_2 à partir des ions moléculaires protonés $C_7H_{11}O_3^+$ dans tous les spectres MS/MS positifs de ces isomères. En revanche, un fragment majoritaire, le $C_6H_9O^+$, correspondant à la perte de CH_2O_2 à partir de l'ion parent $C_7H_{11}O_3^+$, a été observé dans tous les spectres MS/MS (mode positif). Cette observation suggère que tous les isomères élués réagissant avec la 2,4-DNPH incluent une fonction acide carboxylique. Afin de valider cette hypothèse, les spectres MS/MS négatifs ont été étudiés. Un fragment prédominant

correspondant à la perte de CO_2 à partir de l'ion $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3^-$ est observé ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}^-$) dans tous les spectres MS/MS, confirmant ainsi la présence d'une fonction acide carboxylique dans les isomères. Par conséquent il est possible que ces isomères soient des céto/aldo-acides carboxyliques. Des exemples de spectres MS/MS sont présentés dans la Figure S.60, en Annexe.

Comme mentionné dans les deux parties V.1.2.c et V.2.2.c de ce chapitre, ces produits peuvent résulter de la décomposition des γ -CHPs selon le mécanisme de Korcek, ou par la dissociation unimoléculaire de la liaison O-O de leur fonction hydroperoxyde, ainsi que par l'oxydation de la fonction aldéhyde des isomères $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ après la perte de son hydrogène aldéhydique.

Parmi les isomères de CHPs proposés (Figure S.61, en Annexe), on trouve six isomères (1, 12, 15, 17, 18 et 23) pouvant subir une décomposition selon le mécanisme de Korcek ou par la dissociation unimoléculaire de la liaison O-O de leur fonction hydroperoxyde. Cependant, seule l'isomérisation des CHPs (1) et (12) pourrait conduire à la formation des composés carbonylés à six atomes de carbone ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$), la 3-cyclohexène-1-one (3-CHX-1-one) et la 2-cyclohexène-1-one (2-CHX-1-one), respectivement et de l'acide formique HCOOH . A la suite de l'ouverture du cycle, les trois autres isomères (15, 17, 18 et 23) génèreraient des isomères $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ contenant une fonction acide et une autre fonction $\text{C}=\text{O}$. Le Schéma V.3. 2 présente les mécanismes de formation de ces produits.

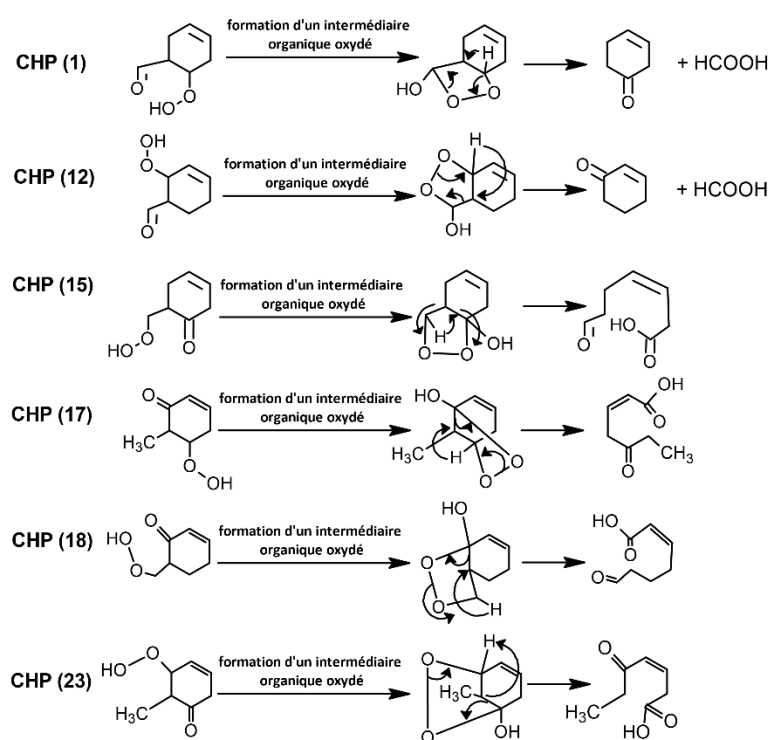


Schéma V.3. 2. Décomposition des isomères de CHPs du 4M1CHX selon le mécanisme de Korcek et/ou par la dissociation unimoléculaire de la liaison O-O de leur fonction hydroperoxyde. Ces mécanismes conduisent à la formation d'un intermédiaire organique oxydé (cycle à cinq centres), le quel se décompose en acide carboxylique et carbonylé.

Nous avons identifié l'isomère élué à $t_r = 4,09$ min (Figure V.3.10) comme étant le dérivé $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ résultant de la décomposition du CHP (17). La Figure V.3. 11 illustre le spectre MS/MS obtenu en mode positif pour cet isomère, ainsi que les mécanismes de fragmentation. Parmi les fragments prédominants, on observe un fragment $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2^+$. En calculant l'énergie de dissociation des liaisons C-C pour cet isomère à l'aide du site "BDE estimator" (tel qu'expliqué au Chapitre III), nous avons constaté

que la liaison C-C la plus faible correspond à la liaison entre le carbone portant la cétone et son carbone voisin (BDE= 67.2 Kcal/mol), qui est en position α par rapport au groupe C=C. La rupture de cette liaison conduit à la formation du fragment $C_4H_5O_2^+$ qui est l'un des fragments majoritaires à $t_r=4,09$ min. De plus, ce fragment présente l'intensité la plus élevée à ce temps de rétention, comme illustré dans la Figure S.62, en Annexe, indiquant qu'il est spécifique à l'isomère élué à $t_r=4,09$ min.

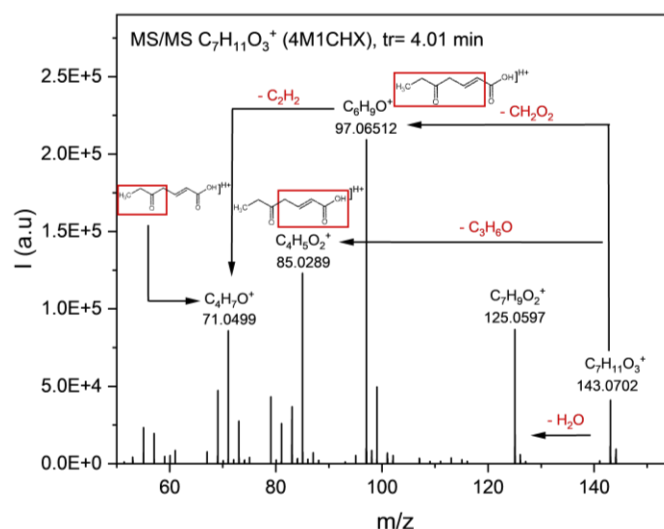
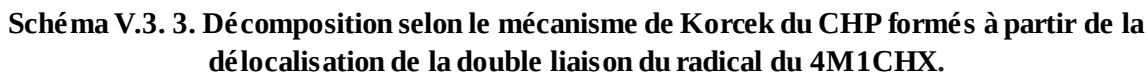


Figure V.3. 11. Spectre MS/MS de l'isomère $C_7H_{10}O_3$ élué à $t_r=4,01$ min et ionisé en mode positif.

Par ailleurs, comme exposé dans les sections précédentes, lors d'une collision induite par dissociation (CID) à haute énergie, un aldéhyde libère une molécule de CO à partir de l'ion parent. Toutefois, un fragment $C_6H_9O_2^-$ ($C_7H_9O_3^- - CO$) a été observé entre 2,5 et 3,5 min. À ces temps de rétention, des isomères co-élus sont détectés (Figure V.3.10). Leurs spectres MS/MS sont identiques. L'analyse de ces spectres MS/MS a révélé que parmi les isomères co-élus pourraient se trouver des aldo-acides carboxyliques issus de la décomposition des CHPs (15) et (18). Les résultats sont présentés dans la Figure V.3. 12.



Comme c'est le cas pour les autres isomères de constitution du 4M1CHX (le 1M1CHX et le 3M1CHX), durant l'oxydation, Les radicaux issus du carburant peuvent être stabilisés par une isomérisation, conduisant à la formation de radicaux correspondant à d'autres isomères du 4M1CHX, tels que les radicaux du 3M1CHX. Ces radicaux réagissent ensuite avec l'oxygène, générant ainsi des γ -CHPs, par exemple, qui peuvent se décomposer et entraîner la formation de produits comportant à la fois une fonction acide carboxylique et une fonction carbonyle. Un exemple est présenté dans le *Schéma* V.3. 3.



158

du cyclohexène, comme nous l'avons détaillé dans les deux premières parties de ce chapitre (V.1.2.d et V.2.2.c). Pendant cette étude, le cyclohexène a été identifié parmi les produits d'oxydation du 4M1CHX.

Comme exposé précédemment dans le Chapitre I, le processus de formation des CHPs débute par l'addition d'une molécule d'O₂ au radical du carburant R' ($R' + O_2 \rightarrow ROO^*$), suivi d'un transfert d'atome d'hydrogène au niveau de la même molécule ($ROO^* \rightarrow ^*QOOH$). Ensuite, une deuxième addition d'O₂ sur le radical *QOOH formé donne *OOQOOH . Finalement, il y a une libération de *OH pour obtenir un CHP.

Les mécanismes de formation des CHPs (1) et (12) sont présentés par le schéma S.4, en Annexe. D'un point de vue thermodynamique, la formation des CHPs (1) et (12) est considérée comme relativement difficile, étant donné que l'arrachement de l'atome d'hydrogène du groupe méthyl pour former R' nécessite une énergie significativement élevée (BDE = 100,3 Kcal/mol). Toutefois, pour faciliter le transfert d'hydrogène conduisant à la formation de *QOOH , il est plus aisé d'arracher un hydrogène allylique qu'un autre hydrogène non allylique. Ainsi, la formation du CHP (12) est plus favorable que celle du CHP (1). Néanmoins, on s'attend à former plus de cet isomère, favorisant ainsi une production accrue de 2-CHX-1-one lors de l'oxydation du 4M1HX.

En spectrométrie de masse, il existe une relation proportionnelle entre la quantité d'un composé et son signal. En considérant que les isomères C₆H₈O détectés ne se forment qu'à partir de la décomposition des CHPs (1) et (2), nous avons associé le pic intense à tr= 4,6 min au 2-CHX-1-one et le pic de moindre intensité (tr= 4,9 min) à la cétone 3-CHX-1-one.

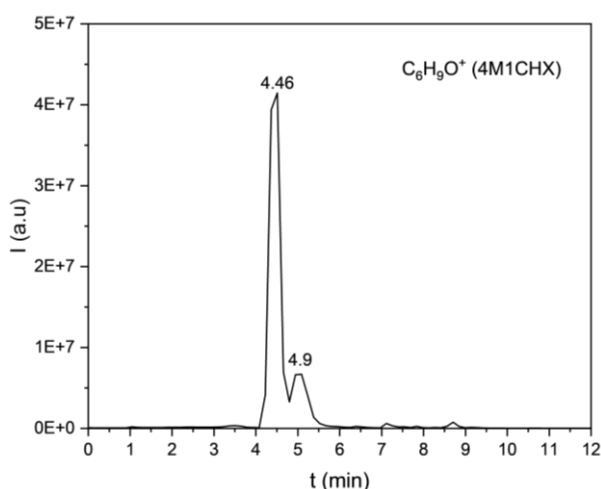


Figure V.3. 13. Chromatogramme des isomères C₆H₈O produits lors de l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, T= 680 K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s). Les analyses ont été réalisées par RP-UHPLC-APCI (+) - HRMS.

d. Les dicétones et leurs isomères (C₇H₈O₂)

Les analyses RP-UHPLC ont attesté de la présence d'environ une dizaine d'isomères C₇H₈O₂ ionisés en mode positif (C₇H₉O₂⁺, m/z 125,0597), comme le montre la Figure V.3. 14.

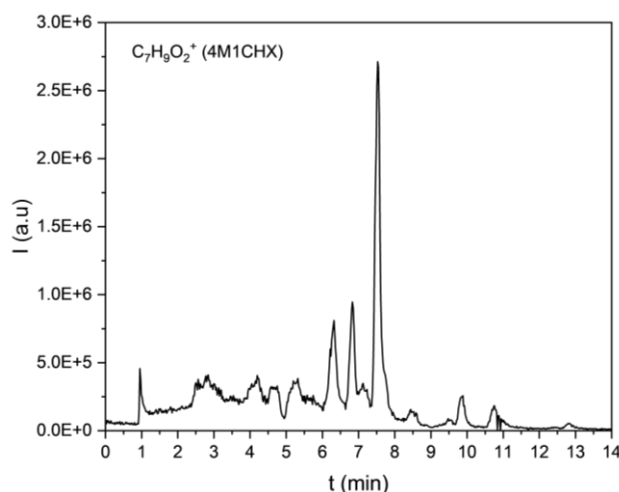


Figure V.3. 14. Chromatogramme des isomères $C_7H_8O_2$ ionisés en APCI(+) ($C_7H_8O_2^+$, m/z 125,0597), produits lors de l'oxydation du 4M1CHX (3000 ppm, 10 bar, $T= 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau=2$ s).

La réaction des produits d'oxydation avec la 2,4-DNPH nous a permis de différencier les isomères possédant une fonction C=O de ceux qui en sont dépourvus. On constate que tous les isomères comprennent au moins une fonction C=O à l'exception d'un isomère minoritaire élué à $t_r= 7,21$ min (Figure V.3. 15). Il peut s'agir d'un diol oléfinique ou un hydroperoxyde di-oléfinique. Toutefois, après avoir ajouté du D_2O à notre échantillon, on observe uniquement un seul échange H/D ($C_7H_8D_1O_2^+$, m/z 126,0659), confirmant ainsi l'absence de diols et indiquant que cet isomère est bien un hydroperoxyde di-oléfinique.

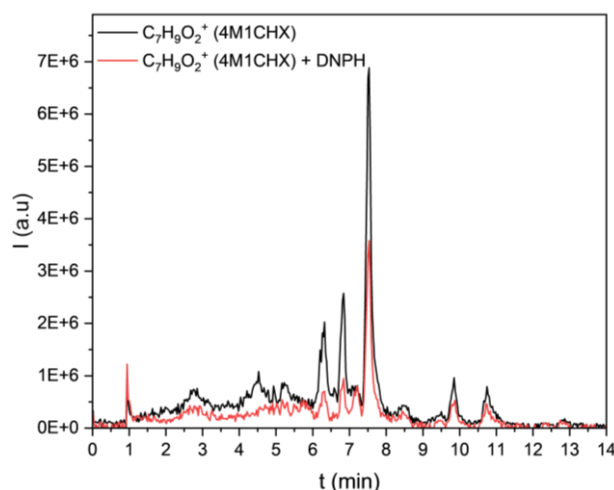


Figure V.3. 15. Chromatogrammes des isomères $C_7H_8O_2$ ionisés en APCI(+) ($C_7H_8O_2^+$, m/z 125,0597) avant (en noir) et après (en rouge) la réaction avec la 2,4-DNPH.

Les autres isomères détectés sont également formés lors de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR dans des conditions expérimentales identiques, présentant les mêmes temps de rétention et les mêmes spectres MS/MS. De plus, l'isomère élué à $t_r= 6,3$ min se retrouve également dans les produits d'oxydation du 1M1CHX dans ces mêmes conditions. Comme ce fut le cas avec le 1M1CHX et le 3M1CHX, l'identification structurale des isomères était difficile en raison d'un taux de fragmentation presque négligeable, rendant les spectres MS/MS très peu informatifs.

e. Les éthers cycliques oléfiniques, les carbonylés oléfiniques, et leurs isomères (C₇H₈O)

La présence d'un ensemble des isomères C₇H₈O a été révélé par les analyses RP-UHPLC-HRMS ionisés en modes positif et négatif. Les isomères qui s'ionisent en mode négatif ne s'ionisent pas en mode positif, et réciproquement.

Certains isomères ont été détectés via une analyse RP-UHPLC-HRMS en mode négatif. Deux isomères C₇H₈O majoritaires et 3 autres minoritaires (C₇H₇O⁻, *m/z* 107,0502), ont été observés, comme illustré dans la *Figure V.3. 16*. Durant l'oxydation du 1M1CHX et du 3M1CHX dans les mêmes conditions expérimentales, les isomères majoritaires et l'isomère minoritaire élué à *t_r*=9,8 min ont aussi été générés. Les deux isomères prédominants ont été confirmés grâce à l'analyse de leurs standards, à savoir le para-crésol (*t_r*=11,05 min) et l'ortho-crésol (*t_r*=11,65 min). Tandis que, l'isomère minoritaire a été identifié en tant que méta-crésol à partir de l'étude de son spectre MS/MS. Divers mécanismes de formation ont été proposés. Ils sont détaillés dans la partie V.1.2.f de ce chapitre.

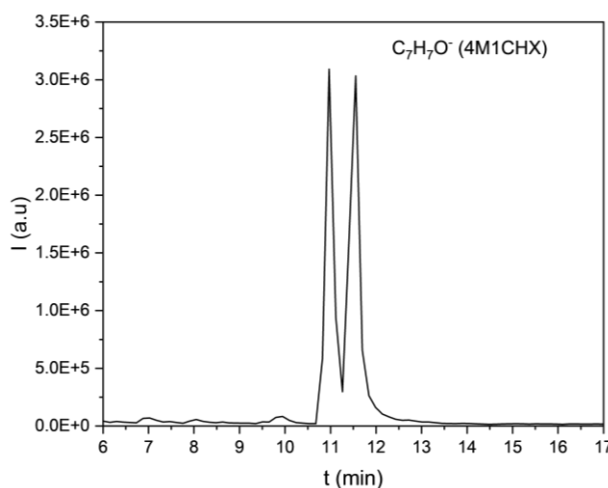


Figure V.3. 16. Chromatogramme des isomères C₇H₈O ionisés en APCI (-) (C₇H₇O⁻, *m/z* 107,0502) et produits pendant l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, T= 680 K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s).

A l'aide des analyses RP-UHPLC-HRMS en mode positif, une dizaine d'ions C₇H₉O⁺ (*m/z* 109,0651) a été détectée, comme illustré dans la *Figure V.3. 17*. Ils correspondent à des éthers cycliques oléfiniques ou à des carbonylés oléfiniques. La dérivation avec la DNPH nous a indiqué que pratiquement tous les isomères sont des carbonylés oléfiniques, à l'exception de l'isomère élué à *t_r*=4,99 min. Les résultats de la réaction de ces isomères avec la 2,4-DNPH sont présentés dans la *Figure S.63*, en Annexe.

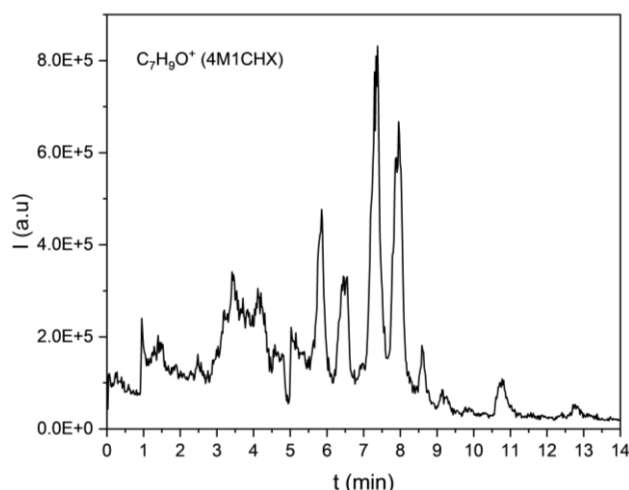


Figure V.3. 17. Chromatogramme des isomères C₇H₈O ionisés par APCI (+) (C₇H₉O⁺, m/z 109.0651), produits lors de l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, T= 680 K, ϕ = 0,5, τ = 2 s).

f. Les CHPs oléfiniques et leurs isomères (C₇H₈O₃)

Les analyses RP-UHPLC-HRMS et l'ionisation par APCI (–) ont démontré la présence de certains isomères C₇H₈O₃ (C₇H₇O₃[–], m/z 139,0388). Toutefois, similairement à ce que nous avons observé avec les isomères C₇H₈O₃ formés durant l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR dans les mêmes conditions opératoires (3000 ppm, 10 bar, T= 680 K, ϕ = 0,5, τ = 2 s), en raison du faible signal des isomères et leur séparation non efficace, le chromatogramme obtenu est peu exploitable, comme le montre la Figure S.64, en Annexe.

Malgré la qualité médiocre du chromatogramme obtenu, des spectres MS/MS pour les isomères élués ont été obtenus, présentant les mêmes fragments avec des intensités variables. Ils révèlent tous un fragment correspondant à une perte de CO₂ (C₆H₇O[–], m/z 95,0488) ainsi qu'à une perte de CO (C₆H₇O₂[–], m/z 111,0438) à partir de l'ion parent C₇H₇O₃[–] (m/z 139,0387), ce qui suggère que les isomères élués contiennent une fonction d'acide carboxylique et une fonction aldéhyde et ne correspondent pas à des CHPs oléfiniques. Un exemple est illustré dans la Figure V.3. 18. Cela était également le cas pour les isomères formés lors de l'oxydation du 1M1CHX et du 3M1CHX dans le JSR dans les mêmes conditions. En accord avec notre proposition précédente, les aldo-acides carboxyliques identifiés peuvent être obtenus à partir de la déshydrogénation des isomères C₇H₁₀O₃, les dérivés des γ -CHPs identifiés dans la partie V.3.2.c.

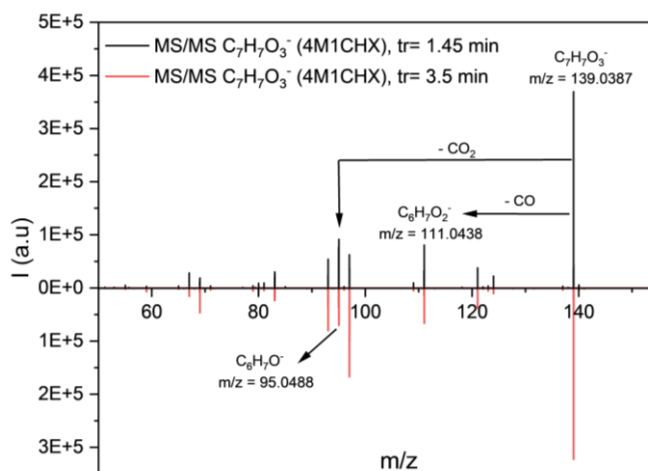


Figure V.3. 18. Spectres MS/MS des isomères $C_7H_8O_3$ produits lors de l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR et élué à un $t_r = 1,45$ et $t_r = 3,5$ min. L'ionisation des isomères est réalisée à l'aide d'une APCI (-).

g. Les dihydroperoxydes oléfiniques et leurs isomères ($C_7H_{10}O_4$)

Certains isomères $C_7H_{10}O_4$ ont été détectés par analyses RP-UHPLC-HRMS en mode négatif ($C_7H_9O_4^-$, m/z 157,0506) ; la plupart sont co-élus, comme le montre la *Figure V.3. 19*.

En ajoutant du D_2O à notre échantillon d'oxydation à 620 K, nous avons observé un premier échange H/D formant $C_7H_9D_1O_4$ ($C_7H_{10}D_1O_4^+$, m/z 160,0713 et $C_7H_8D_1O_4^-$, m/z 158,0556). De plus, un signal indiquant un deuxième échange H/D donnant $C_7H_8D_2O_4$ a été détecté ($C_7H_9D_2O_4^+$, m/z 161,0777 et $C_7H_7D_2O_4^-$, m/z 159,0631). La présence de deux échanges H/D suggère une possible formation de dihydroperoxydes oléfiniques lors de l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR, ou de composés comportant deux groupes hydroxyle OH. De plus, la présence des fonctions C=O est établie par la détection d'un signal correspondant au produit de dérivation $C_{13}H_{14}N_4O_7$ ($C_{13}H_{13}N_4O_7^-$, m/z 337,0789) résultant de la réaction des isomères $C_7H_{10}O_4$ avec la 2,4-DNPH. La distinction entre les composés carbonylés et non-carbonylés par la dérivation à la 2,4-DNPH n'a pas été possible en raison de la co-élution des isomères.

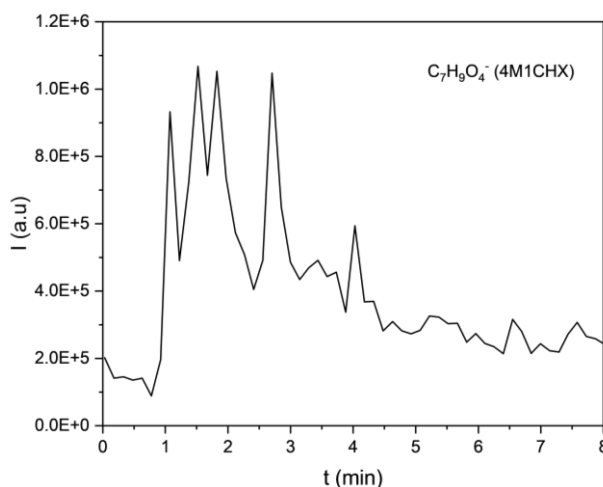


Figure V.3. 19. Chromatogramme des isomères $C_7H_{10}O_4$ ionisés en APCI (-) formés pendant l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 620$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s).

Afin d'obtenir plus d'informations structurales sur les isomères, une étude des spectres MS/MS a été réalisée. Néanmoins, les spectres MS/MS présentaient des fragments identiques mais d'intensités différentes, comme dans le cas de certains isomères discutés précédemment. On constate que les produits détectés contiennent tous une fonction acide carboxylique ainsi qu'une fonction aldéhyde. Ce résultat a été confirmé par la présence d'un fragment $C_6H_9O_2^-$ (m/z 113,0597) correspondant à la perte de CO_2 à partir de l'ion parent $C_7H_9O_4^-$ (m/z 157,0495) ainsi qu'un fragment $C_6H_9O_3^-$ (m/z 129,0543) correspondant à la perte de CO à partir du même ion. Un exemple des spectres MS/MS obtenus est illustré par la Figure V.3. 20.

Il n'a pas été possible d'identifier la 3^{ème} fonction oxygénée à partir des fragments formés, toutefois, elle peut correspondre à une cétone ou à un groupe hydroxyle avec une insaturation supplémentaire, puisqu'un deuxième échange H/D a été détecté.

On notera que les isomères $C_7H_{10}O_4$ identifiés parmi les produits d'oxydation du 1M1CHX et du 3M1CHX contiennent également les mêmes fonctions chimiques (acide carboxylique et aldéhyde). Cela suggère que lors de l'oxydation de ces trois hydrocarbures, les mêmes mécanismes ont été impliqués dans la formation de cette famille de composés. Ainsi, comme nous l'avons proposé dans le cas du 1M1CHX et du 3M1CHX, ces isomères peuvent se former à partir de l'oxydation des isomères aldo-acides carboxyliques $C_7H_{10}O_3$ précédemment identifiés, ou à partir des isomères $C_7H_{12}O_3$ qui seront discutés dans la section suivante.

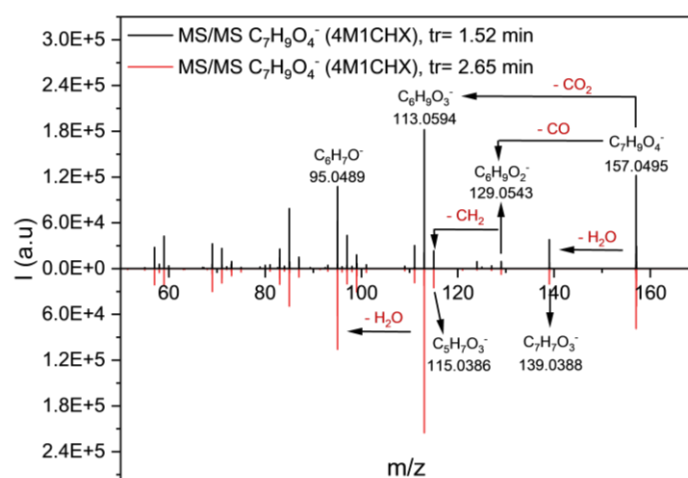


Figure V.3. 20. Spectres MS/MS des isomères $C_7H_{10}O_4$ du 4M1CHX ionisés en APCI (–) et élué à un $tr = 1,52$ min (MS/MS en noir) et $tr = 2,65$ (MS/MS en rouge). À ces deux temps, on observe les mêmes fragments, mais avec des intensités différentes.

h. Les isomères $C_7H_{12}O_3$

La présence d'un groupe d'isomère $C_7H_{12}O_3$ co-élués a été détecté au cours d'analyses RP-UHPLC-HRMS en mode négatif (APCI (–)), comme le présente la Figure V.3. 21.

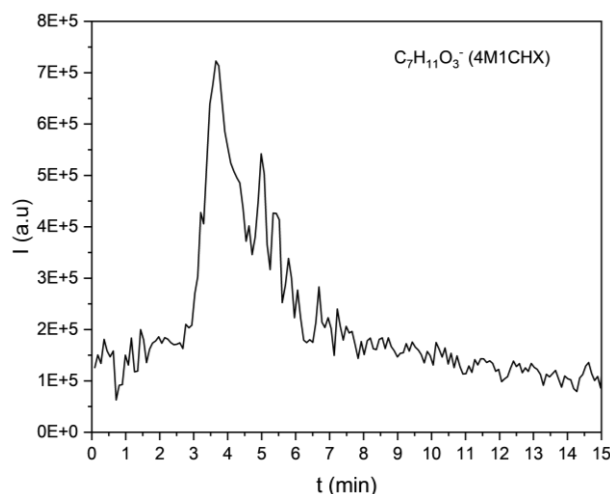


Figure V.3. 21. Chromatogramme des isomères $C_7H_{12}O_3$ ionisés en APCI (–) ($C_7H_{11}O_3^-$, m/z 143.0704) et produits lors de l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T= 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau= 2$ s).

Plusieurs produits de formule $C_{13}H_{16}N_4O_6$ ($C_{13}H_{15}N_4O_6^-$, m/z 323,0997) résultant de la réaction des isomères $C_7H_{12}O_3$ avec la 2,4-DNPH ont été détectés par RP-HPLC-HRMS (Figure S.65, en Annexe), confirmant ainsi que les isomères co-élus comportent au moins une fonction $C=O$. En outre, uniquement un signal correspondant à un premier échange H/D a été détecté ($C_7H_{10}D_1O_3^-$, m/z 144,0776) lors d'une analyse en FIA-APCI (–).

Une étude des spectres MS/MS générés a été réalisée. Ils présentent les mêmes fragments, mais avec des intensités variables. Toutefois, on constate que tous les isomères comportent une fonction acide carboxylique. Cela est confirmé par la présence d'un fragment majoritaire $C_6H_{11}O^-$, qui résulte de la perte de CO_2 à partir de l'ion parent $C_7H_{11}O_3^-$, comme le montre la Figure V.3. 22.

Comme mentionné précédemment, uniquement un signal correspondant à un premier échange H/D a été détecté. Il correspond probablement à un échange de l'hydrogène de la fonction OH de l'acide carboxylique avec le deutérium. Par conséquent, les isomères sont probablement des céto/aldo-acides carboxyliques.

On remarque que les isomères détectés sont également formés lors de l'oxydation du 1M1CHX et du 3M1CHX dans le JSR dans les mêmes conditions expérimentales. Cependant, le mécanisme de formation de ces composés doit être similaire à celui ayant lieu durant l'oxydation des deux autres carburants, le 1M1CHX et le 3M1CHX.

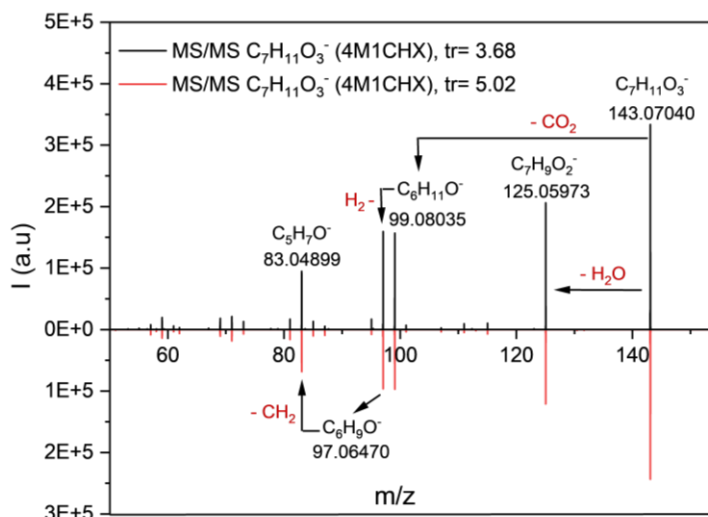


Figure V.3. 22. Spectres MS/MS des isomères $C_7H_{12}O_3$ ionisés en APCI (-), formés lors de l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR et élués à un $t_r = 3,68$ min et $t_r = 5,02$ min. La perte du CO_2 à partir de l'ion parent indique la présence d'une fonction acide carboxylique.

i. Les hydroperoxydes oléfiniques, les céto-hydroxydes et leurs isomères ($C_7H_{10}O_2$)

Les analyses RP-UHPLC-HRMS ont révélé la présence de plusieurs isomères $C_7H_{10}O_2$ dont certains sont ionisés par APCI (+) et d'autres par APCI (-) (Figure V.3. 23).

Après l'ajout du D_2O à notre échantillon d'oxydation, deux échanges H/D ont été observés. Cela suggère la présence des hydroperoxydes oléfiniques et des diols oléfiniques parmi les isomères formés et détectés. Par ailleurs, la dérivation à la 2,4-DNPH nous a permis de différencier ces isomères des isomères dicarbonylés ou les céto/aldo-hydroxyle, comme le montre la Figure S.66, en Annexe. On constate que tous les isomères comportent au moins une fonction $C=O$, à l'exception de l'isomère ionisé en mode négatif et élué à un $t_r = 4,80$ min. Celui-ci correspond probablement à un diol oléfinique.

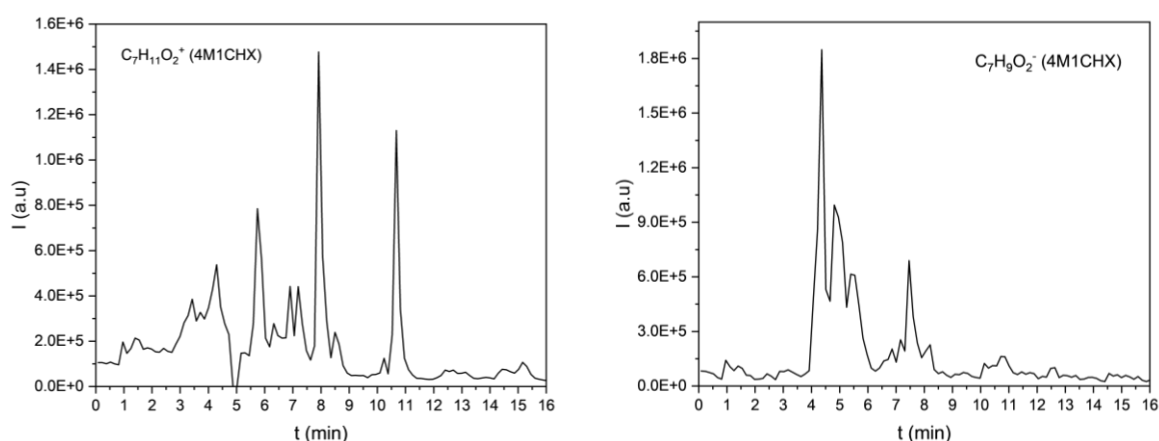


Figure V.3. 23. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O_2$ formés durant l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s). Les isomères sont ionisés en APCI (+) (à gauche) ($C_7H_{11}O_2^+$, m/z 127,0752) ainsi qu'en APCI (-) ($C_7H_9O_2^-$, m/z 125,0608) (à droite).

Les spectres MS/MS ont été examinés dans le but d'identifier la structure des isomères. Une caractérisation partielle de l'isomère élué à $t_r = 10,78$ min et ionisé en APCI (+) a été effectuée. Dans son

spectre MS/MS, on observe un fragment spécifique à l'isomère élué, l'ion $C_4H_7O_2^+$ (Figure V.3. 24). L'isomère réagit avec la 2,4-DNPH, indiquant la présence d'au moins une fonction C=O. Cependant, pour former le fragment $C_4H_7O_2^+$, la deuxième fonction oxygénée doit être une fonction hydroxyle (OH). Toutefois, il est difficile de déterminer exactement la position des fonctions C=O et OH dans la molécule. Elles peuvent être en position α ou β l'une par rapport à l'autre. En ce qui concerne la deuxième partie de l'isomère (C_3H_3), elle pourrait inclure une triple liaison (alcyne) ou deux liaisons doubles liaisons ($-CH=C=CH_2$). Pour les autres isomères, comme c'était le cas pour les isomères $C_7H_{10}O_2$ détectés lors de l'oxydation du 1M1CHX et du 3M1CHX, les spectres MS/MS ne sont pas informatifs. On observe seulement deux fragments : une perte de H_2O à partir de l'ion parent suivie d'une perte de CO. (Figure S.67, en Annexe).

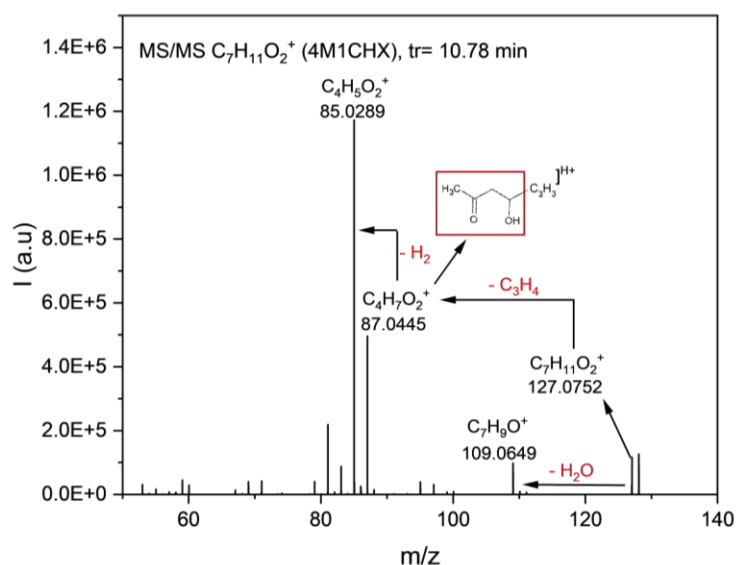


Figure V.3. 24. Spectre MS/MS de l'isomère $C_7H_{10}O_2$ ionisé en APCI (+) et élué à tr= 10,78 min. Le fragment $C_4H_7O_2^+$ est observé uniquement dans le spectre MS/MS de cet isomère.

j. Autres intermédiaires d'oxydation du 4M1CHX

En plus des espèces détectées et discutées précédemment, de nombreux intermédiaires d'oxydation présentant différentes gammes de masse ont été formés lors de l'oxydation de l'hydrocarbure 4M1CHX. Parmi ces produits, on trouve ceux issus de la décomposition des intermédiaires d'oxydation résultant directement du carburant. Cela inclut les isomères $C_6H_6O_2$ identiques à ceux détectés lors de l'oxydation du 1M1CHX et du 3M1CHX, ainsi que les isomères $C_6H_8O_2$. De plus, on trouve des isomères $C_6H_{10}O_2$, tels que la 2,5-hexanedione, également formés lors de l'oxydation du 3M1CHX. De plus, des isomères $C_6H_{10}O_3$ ont été détectés, comme l'acide 4-acétyl-butyrique, présent à l'état de traces dans notre échantillon. Par ailleurs, parmi les produits d'oxydation, on trouve le 1-epoxy-1-méthyl-cyclohexane $C_7H_{12}O$ aussi formé pendant l'oxydation du 3M1CHX et du 1M1CHX. On notera que l'identification de la 2,5-hexandione, de l'acide 4-acétyl et du 1-epoxy-1-méthyl-cyclohexane a été effectuée à l'aide de l'injection de standards.

On observe également la présence de produits non oxygénés tels que les isomères de diènes C_7H_{10} et de triènes C_7H_8 , ainsi que des espèces poly-oxygénées avec un nombre d'atomes d'oxygène ≥ 4 . Ces derniers ont aussi été détectés dans les échantillons d'oxydation du 1M1CHX et du 3MCHX : $C_7H_8O_4$ ($C_7H_7O_4^-$, m/z 155,0349), $C_7H_{12}O_4$ ($C_7H_{11}O_4^-$, m/z 159,0662), $C_7H_8O_5$ ($C_7H_7O_5^-$, m/z 171,0299), $C_7H_{10}O_5$ ($C_7H_9O_5^-$, m/z 173,0455), $C_7H_{12}O_5$ ($C_7H_{11}O_5^-$, m/z 175,0612), $C_7H_{10}O_6$ ($C_7H_9O_6^-$, m/z

189,0404), $C_7H_{12}O_6$ ($C_7H_{11}O_6^-$, m/z 191,0561), $C_7H_{10}O_7$ ($C_7H_9O_7^-$, m/z 205,0353), $C_7H_{12}O_7$ ($C_7H_{11}O_7^-$, m/z 207,0510) ainsi que $C_7H_{10}O_9$ ($C_7H_9O_9^-$, m/z 237,00252) et $C_7H_{12}O_9$ ($C_7H_{11}O_9^-$, m/z 239,0408). Pour détecter les espèces poly-oxygénées, nous avons utilisé la FIA-APCI-HRMS en raison de difficultés de séparation en RP-UHPLC-HRMS et de leurs faibles signaux, lesquels diminuent à mesure que le nombre d'atomes d'oxygène constitutifs augmente.

Partie 4

Comparaison de l'oxydation des hydrocarbures étudiés

4. Comparaison de l'oxydation des isomères du méthyl-cyclohexène C₇H₁₂

Les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude de l'oxydation du 1M1CHX, du 3M1CHX et du 4M1CHX ont été comparés entre eux. L'objectif de cette comparaison est tout d'abord d'observer l'impact de la position de la ramification sur les mécanismes cinétiques qui ont eu lieu lors de l'oxydation des hydrocarbures dans le JSR, ainsi que de déterminer son influence sur l'évolution des fractions molaires des différents produits et intermédiaires stables. Dans cette section, nous comparons les fractions molaires mesurées de certains produits d'oxydation détectés par FTIR et GC-FID. De même, nous comparons les chromatogrammes de quelques espèces détectées par RP-HPLC-HRMS. On rappelle qu'il serait plus approprié d'utiliser le terme 'formule chimique' (FC) puisque plusieurs espèces ayant la même formule chimique ne sont pas distinguées via les analyses FIA.

De plus, afin d'avoir une idée globale de la nature de la famille chimique des différentes espèces formées au cours de l'oxydation des trois hydrocarbures, divers outils ont été employés. Parmi ces outils figurent les diagrammes de Van Krevelen, le rapport maximal du carbonyle « maximum carbonyl ratio, MCR », l'indice d'aromaticité modifié AI_{mod} , ainsi que l'indice d'aromaticité équivalent X_c dont les définitions sont données dans les paragraphes suivants.

4.1. Les produits d'oxydation identifiés par FTIR, GC-MS/FID

Dans la **Figure V.4. 1** et la **Figure V.4. 2** on montre l'évolution des fractions molaires mesurées par FTIR et GC-FID en fonction de la température, des hydrocarbures oxydés et des espèces communes les plus majoritaires formées lors de leur oxydation dans les mêmes conditions expérimentales (3000 ppm, 10 bar, $T = 520-1100$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s). On constate qu'à basse température (620-720 K), la consommation du 3M1CHX et du 4M1CHX est légèrement plus importante que celle du 1M1CHX. Par contre, à haute température, on observe une même cinétique d'oxydation pour les trois isomères. L'évolution des fractions molaires en fonction de la température pour le méthane CH₄, l'éthylène C₂H₄, le dioxyde de carbone CO₂ et le toluène C₇H₈ formés pendant l'oxydation des trois hydrocarbures est similaire. Cependant, à basse température, on observe une plus faible formation d'acétaldéhyde C₂H₄O, de formaldéhyde CH₂O ainsi que du monoxyde de carbone CO lors de l'oxydation du 1M1CHX. En comparaison, l'oxydation du 3M1CHX et du 4M1CHX présente des fractions molaires pour ces espèces qui sont comparables. Par contre, on constate que le benzène (C₆H₆) est plus produit au cours de l'oxydation du 4M1CHX. Ainsi, à basse température, les voies réactionnelles menant à la formation de ces espèces doivent avoir une importance comparable dans le cas du 3M1CHX et du 4M1CHX, contrairement au cas du 1M1CHX. Bien que différents mécanismes réactionnels puissent conduire à la formation d'une même espèce, l'absence d'un modèle cinétique rend difficile la détermination des voies réactionnelles les plus importantes.

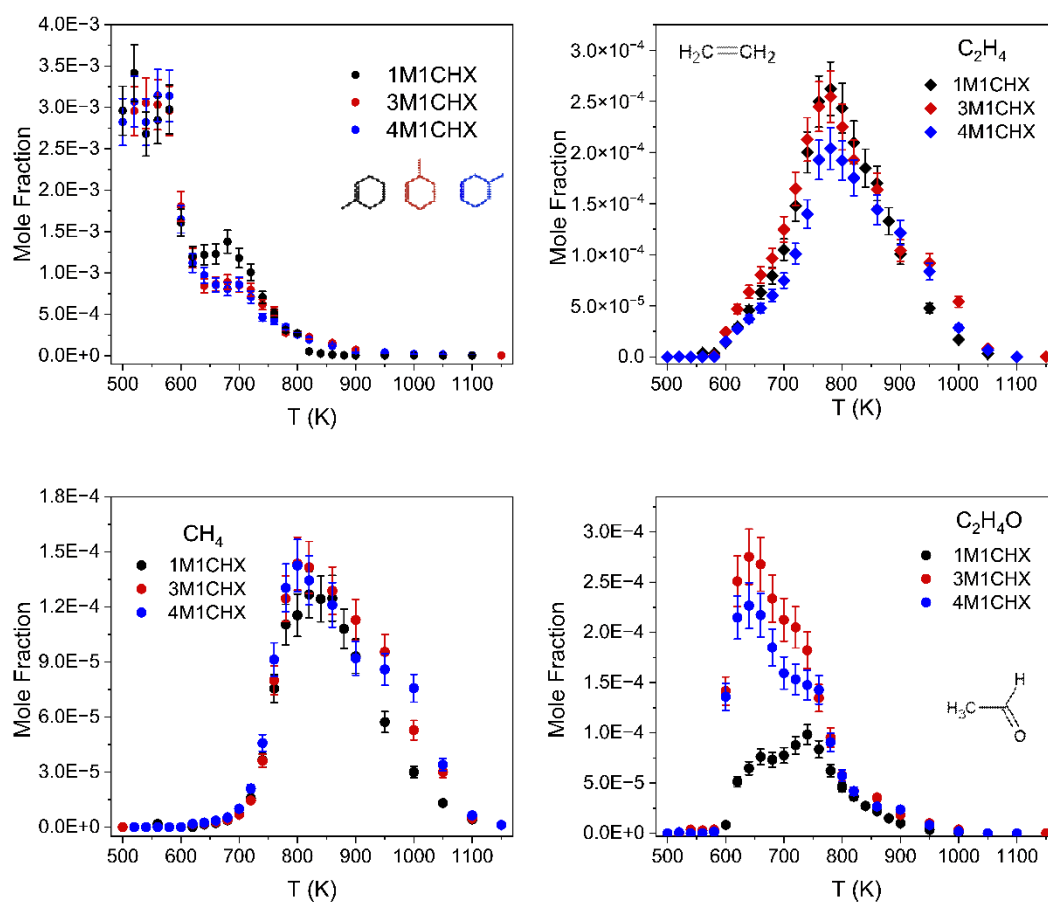


Figure V.4. 1. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 1M1CHX (en noir), du 3M1CHX (en rouge), et du 4M1CHX (en bleu).

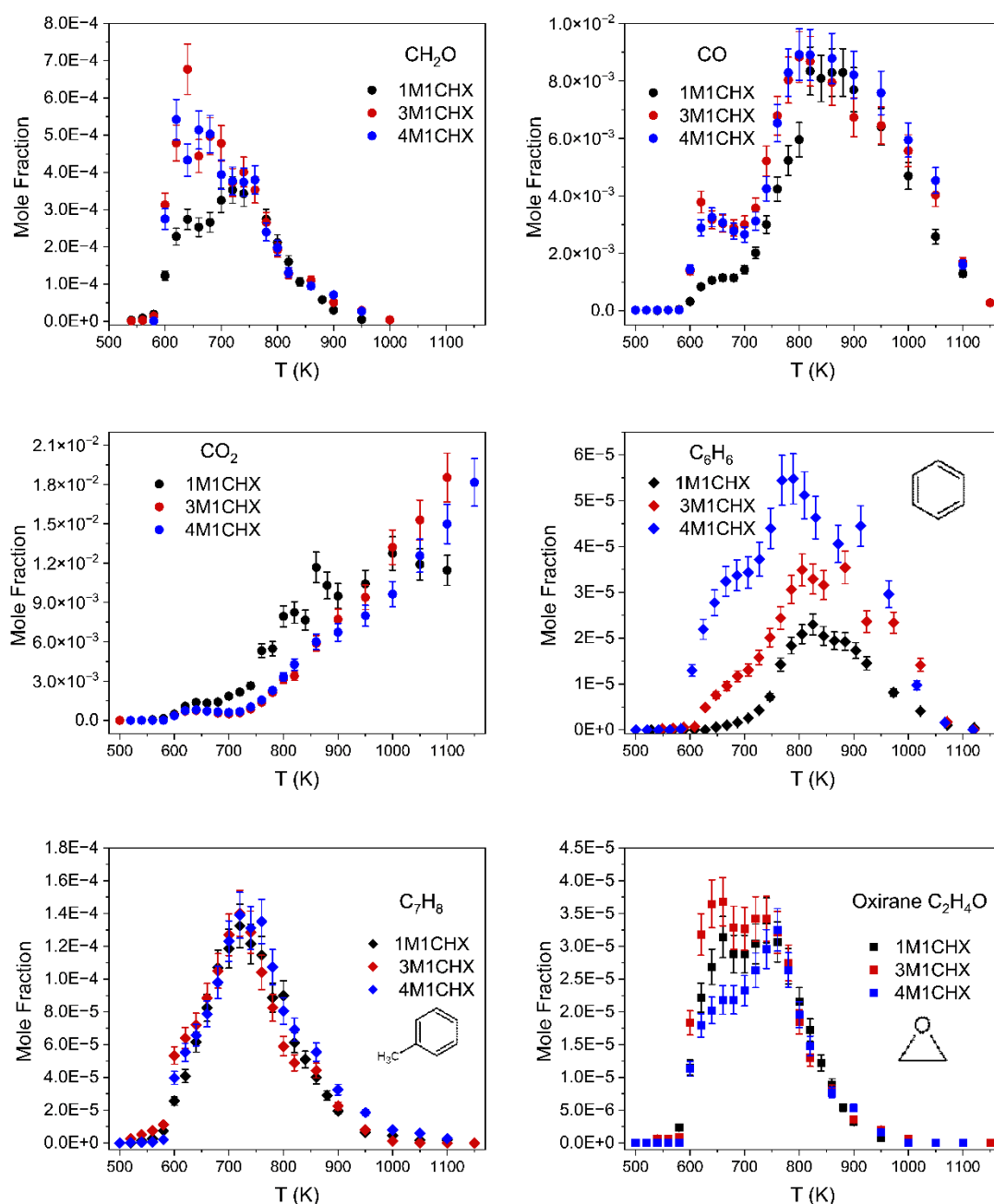


Figure V.4. 2. Fractions molaires expérimentales des produits d'oxydation du 1M1CHX (en noir), du 3M1CHX (en rouge), et du 4M1CHX (en bleu).

4.2. Les produits d'oxydation détectés par HRMS

Après l'analyse des produits d'oxydation formés lors de l'oxydation des trois hydrocarbures dans le JSR à $T = 680$ K par FIA-APCI-HRMS, on a détecté 2542 FC à partir du 1M1CHX, 1730 et 1758 FC à partir du 3M1CHX et du 4M1CHX, respectivement. Le seuil de signal était de $5E3$. Cependant, le profil de variation des fractions molaires des hydrocarbures en fonction de la température indique une consommation légèrement moindre du 1M1CHX par rapport aux deux autres carburants. Les analyses

FIA-HRMS montrent, quant à elles, la formation de beaucoup plus de produits à partir du 1M1CHX, avec environ 780 formules chimiques supplémentaires. Toutefois, en examinant les profils de variation de la fraction molaire des espèces détectées par GC et FTIR en fonction de la température (**Figure V.4. 1**, **Figure V.4. 2**), on constate que certaines espèces, impossible à détecter par HRMS ($m/z < 50$), sont davantage formées lors de l'oxydation du 3M1CHX et du 4M1CHX à 680 K. Parmi ces espèces figurent le formaldéhyde (CH_2O), le monoxyde de carbone (CO), et l'acétaldéhyde ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$).

Il est possible que cela soit lié à la position de la ramification (groupement méthyle) qui influe sur les mécanismes réactionnels ainsi que sur la fraction molaire de certains produits ou intermédiaires. Dans ce cas, il est probable que lors de l'oxydation du 1M1CHX, même s'il est légèrement moins consommé au cours de l'oxydation, il forme plus d'espèces ayant un $m/z \geq 50$ par rapport aux deux autres carburants. En revanche, ces derniers ont tendance à réagir plus activement pour former des petites espèces ayant un $m/z < 50$ (non-détectables par HRMS).

On trouve également des espèces qui se forment au cours de l'oxydation d'un carburant et non pas pour l'autre. Comme le montre la **Figure V.4. 3**, 911 FC sont observées uniquement lors de l'oxydation du 1M1CHX, 159 ont été formées uniquement à partir de l'oxydation 3M1CHX et 338 FC ont été produites exclusivement lors de l'oxydation de 4M1CHX.

En même temps, on observe la formation d'espèces présentant des formules chimiques identiques au cours de l'oxydation des hydrocarbures. On constate que 281 FC sont partagées entre le 1M1CHX et le 3M1CHX, et 242 FC sont communes entre le 1M1CHX et le 4M1CHX. Le 3M1CHX et ce dernier ont 70 FC en commun. De plus, les trois carburants partagent 1108 formules chimiques ; celles-ci peuvent correspondre aux mêmes espèces ou être des isomères.

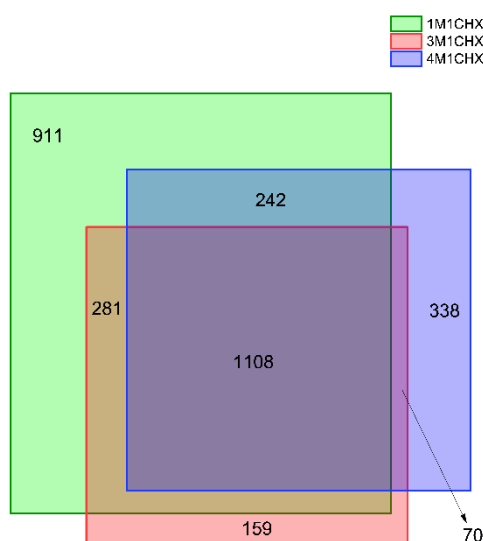


Figure V.4. 3. Diagramme de Ven montrant le nombre de différentes espèces (formules chimiques) communes ou non formées lors de l'oxydation des trois isomères des carburants 1M1CHX, 3M1CHX et 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s).

a. Les éthers cycliques, carbonylés et leurs isomères ($C_7H_{10}O$)

De nombreux isomères $C_7H_{10}O$ sont produits lors de l'oxydation des trois hydrocarbures. Des isomères identiques ont été observés. Par exemple, la 3-méthyl-2-cyclohexène-1-one, identifiée à l'aide d'un standard, s'est formée lors de l'oxydation des trois carburants, comme le montre la **Figure V.4. 4** (isomère élué à $t_r = 6,9$ min). Sur la même figure, il est également observé que l'isomère $C_7H_{10}O$ minoritaire, élué à environ 12,8 min et précédemment identifié comme un composé non carbonylé (éther cyclique ou alcool oléfinique), est également formé lors de l'oxydation des trois hydrocarbures. De plus, la présence d'un isomère commun entre le 3M1CHX et le 4M1CHX est constatée ($t_r = 8,3$ min). Il a été précédemment identifié comme un composé carbonylé, suite à sa réaction avec la 2,4-DNPH (Partie V.2.2.a et V.3.2.a). Cependant, la détermination de sa structure à partir de l'étude de son spectre MS/MS est restée difficile en raison des spectres MS/MS similaires obtenus pour tous les isomères $C_7H_{10}O$ ionisés en mode positif.

La formation des composés carbonylés à partir des isomères des MCHX est due à la formation du radical $C_7H_{11}^{\bullet}$, suivie de l'addition de O_2 et de la perte de $OH^{\bullet}$. Après l'arrachement des atomes d'hydrogène allyliques du 3M1CHX et du 4M1CHX durant leur oxydation pour former le radical $R1^{\bullet}$ et $R2^{\bullet}$ ($C_7H_{11}^{\bullet}$), respectivement (**Schéma V.4. 1**). Une addition d'oxygène suivie d'une perte de $OH^{\bullet}$ aura lieu, conduisant à la formation du 4-méthyl-2-cyclohexène-1-one dans le cas du 3M1CHX et du 6-méthyl-2-cyclohexène-1-one dans le cas du 4M1CHX, comme le présente le **Schéma V.4. 1**. De plus, les radicaux $C_7H_{11}^{\bullet}$ ($R1^{\bullet}$ et $R2^{\bullet}$) formés peuvent se stabiliser par résonance, aboutissant à la formation de la 6-méthyl-2-cyclohexène-1-one à partir du 3M1CHX et de la 4-méthyl-2-cyclohexène-1-one à partir de 4M1CHX (**Schéma V.4. 1**). Cela signifie que l'isomère $C_7H_{10}O$ formé pendant l'oxydation du 3M1CHX et 4M1CHX, élué à un temps de rétention d'environ 8,3 min, peut être soit la 4-méthyl-2-cyclohexène-1-one, soit la 6-méthyl-2-cyclohexène-1-one.

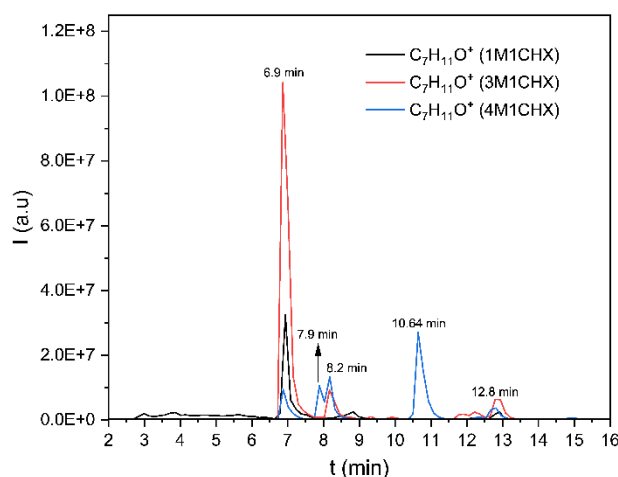


Figure V.4. 4. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O$ produits lors de l'oxydation du 1M1CHX (chromatogramme noir), 3M1CHX (chromatogramme rouge) et 4M1CHX (chromatogramme bleu) dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s). Les isomères sont ionisés à l'aide d'une APCI (+) ($C_7H_{11}O^+$, m/z 111,0806).

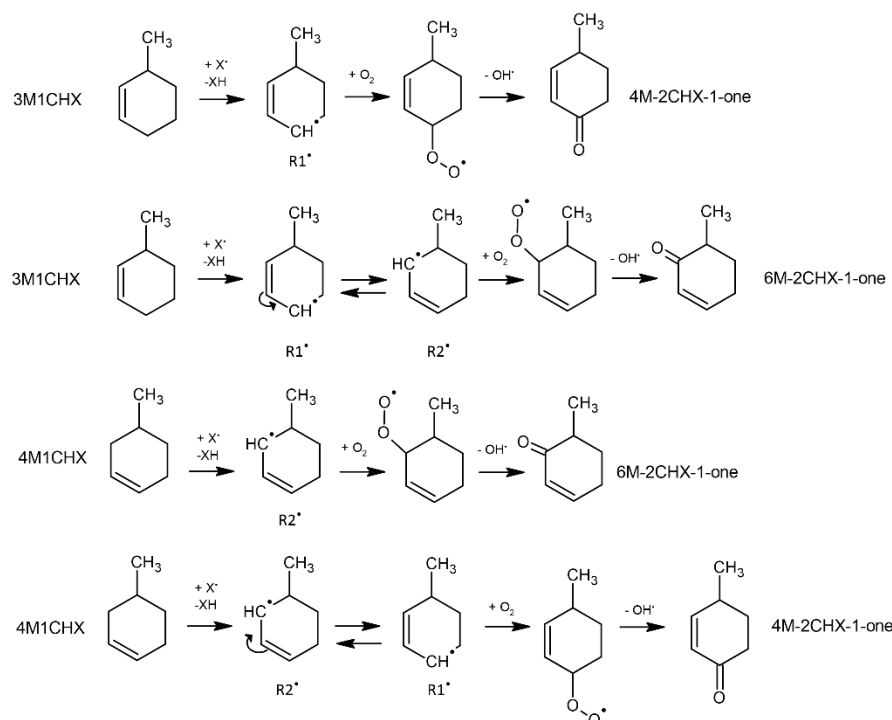


Schéma V.4. 1. Mécanismes proposés pour la formation des isomères 6M-2-CHX-1-one et 4M-2-CHX-1-one à partir du 3M1CHX et du 4M1CHX.

En ce qui concerne les isomères $C_7H_{10}O$ formés uniquement lors de l'oxydation du 4M1CHX (isomères élués à $t_r = 7,9$ et $10,64$ min), dans le cas où le radical $R3^\bullet$ se forme (voir **Schéma V.4. 2**), même s'il se stabilise par résonance, il conduit au même radical comme le présente le **Schéma V.4. 2**, et entraîne la formation de la 5-méthyl-2-cyclohexène-1-one (5M-2CHX-1-one). Il est probable que l'un des isomères formés uniquement par le 4M1CHX corresponde à la 5M-2-CHX-1-one.

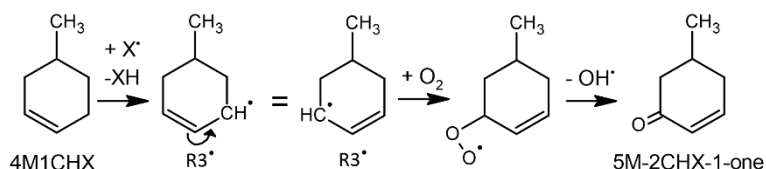


Schéma V.4. 2. Mécanisme proposé pour la formation de l'isomère 5M-2CHX-1-one à partir du 4M1CHX.

b. Les crésols C_7H_8O

Parmi les produits aromatiques formés lors de l'oxydation des trois hydrocarbures, nous avons identifié les crésols : le méta-crésol ($t_r = 9,8$ min), le para-crésol ($t_r = 11,05$ min), et le ortho-crésol ($t_r = 11,65$ min) (**Figure V.4. 5**).

Lors de l'oxydation du 1M1CHX et du 4M1CHX, une quantité équivalente de para-crésol et d'ortho-crésol est générée, contrairement à ce qui est observé lors de l'oxydation du 3M1CHX où une prédominance de l'ortho-crésol par rapport au para-crésol est observée. De plus, lors de l'oxydation du 1M1CHX, une production plus importante de crésols est notée par rapport aux deux autres carburants.

Dans les parties précédentes (V.1.2.f, V.2.2.f, et V.3.2.f), différentes voies de formation des crésols ont été proposées, notamment à partir des alcools cycliques, des méthyl-cyclohexadiènes, et du toluène.

Les variations quantitatives de la production de crésols sont probablement liées à l'effet de la position de la ramification (méthyle), ainsi qu'aux mécanismes de stabilisation par résonance des radicaux formés au cours de l'oxydation des hydrocarbures.

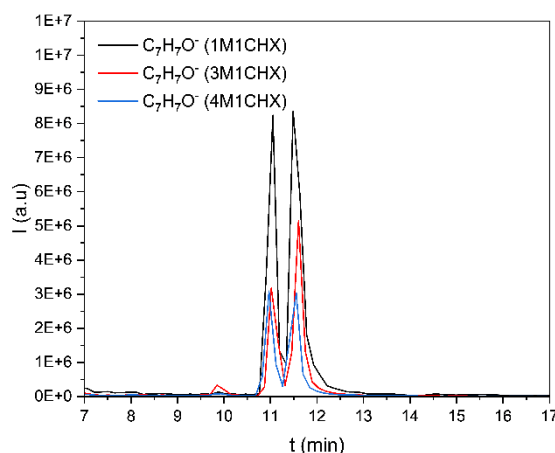


Figure V.4. 5. Chromatogrammes des isomères $C_7H_7O^+$ (m/z 107,0502), formés dans le JSR lors de l'oxydation du 1M1CHX (chromatogramme noir), du 3M1CHX (chromatogramme rouge), et du 4M1CHX (chromatogramme bleu) dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s). L'isomère élué à $t_r = 9,8$ min correspond au méta-crésol, celui élué à $t_r = 11,05$ min correspond au para-crésol, et celui élué à $t_r = 11,65$ min correspond à l'ortho-crésol.

c. Les céto/aldo acides carboxyliques

Parmi les produits d'oxydation détectés dans les échantillons d'oxydation des trois hydrocarbures, un nombre significatif de composés contenant une fonction acide carboxylique a été identifié. Nous avons observé la formation de certains isomères communs durant l'oxydation des trois carburants, ainsi que des isomères appartenant à la même famille chimique. Ceci suggère qu'au cours de l'oxydation des isomères du MCHX, les mêmes mécanismes cinétiques ont été impliqués dans la formation de ces composés.

Comme mentionné précédemment, il existe très peu d'informations dans la littérature concernant la formation des acides carboxyliques lors de l'oxydation des hydrocarbures. Parmi les espèces générées au cours de l'oxydation des MCHX, on observe la formation des isomères $C_7H_{10}O_3$, $C_7H_8O_3$, et $C_7H_{12}O_3$.

c.1. Les isomères $C_7H_{10}O_3$

Comme exposé dans les trois premières parties de ce chapitre (V.1.2.c, V.2.2.c, V.3.2.c), la majorité des isomères $C_7H_{10}O_3$ formés lors de l'oxydation des trois hydrocarbures appartient à la famille des céto/aldo-acides carboxyliques. Cependant, on observe une formation plus importante de ces espèces lors de l'oxydation du 1M1CHX par rapport au 3M1CHX et au 4M1CHX. Ceci indique que le mécanisme de formation de ces espèces est plus important dans le cas du 1M1CHX que dans celui des deux autres carburants. Toutefois, bien que certains soient élués au même temps de rétention (**Figure V.4. 6**), il ne s'agit pas toujours des mêmes isomères, comme confirmé par les spectres MS/MS obtenus. Par exemple, les spectres MS/MS de l'isomère élué à $t_r = 2,93$ min, formé lors de l'oxydation du 1M1CHX et celui formé lors de l'oxydation du 3M1CHX présentent les mêmes fragments, cependant

ils ne montrent pas un rapport similaire entre les fragments, comme le présente la **Figure V.4. 7 (a)**, suggérant qu'ils comprennent les mêmes fonctions chimiques (carbonyle et acide carboxylique) sans être les mêmes isomères. En revanche, les isomères élués à $t_r = 4,17$ min, formés lors de l'oxydation du 3M1CHX et du 4M1CHX, possèdent les mêmes spectres MS/MS avec un rapport identique entre les fragments, comme le montre la **Figure V.4. 7 (b)**. Cela indique qu'il s'agit des mêmes isomères.

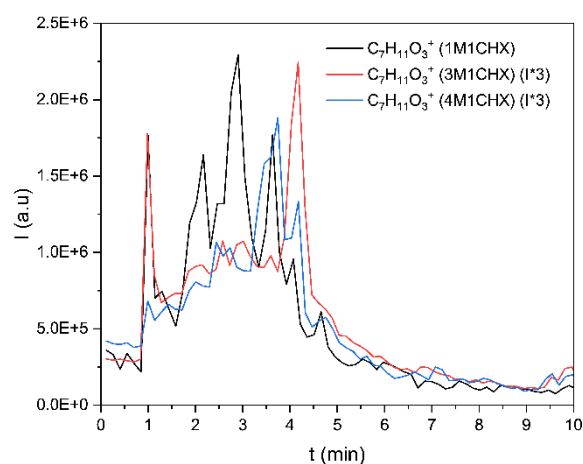


Figure V.4. 6. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O_3$ ionisés en APCI (+) ($C_7H_{11}O_3^+$, m/z 143,0702) et formés lors de l'oxydation du 1M1CHX (chromatogramme noir), du 3M1CHX (chromatogramme rouge), et du 4M1CHX (chromatogramme bleu) dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s).

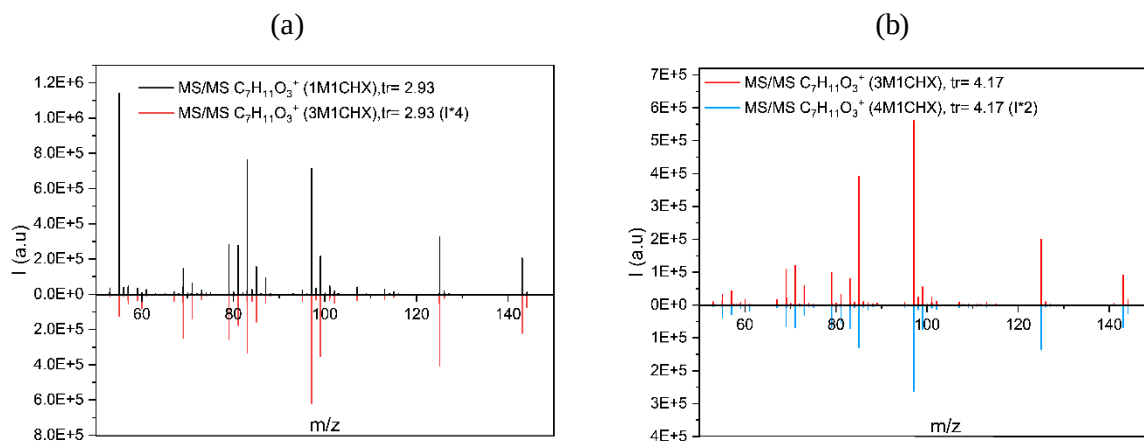


Figure V.4. 7. Spectres MS/MS des isomères $C_7H_{10}O_3$ ionisés en APCI (+), formés pendant l'oxydation du 1M1CHX (MS/MS en noir), du 3M1CHX (MS/MS en rouge) et du 4M1CHX (MS/MS en bleu).

Dans les parties précédentes nous avons proposé que la formation de ces isomères pourrait résulter de la décomposition des γ -CHPs selon le mécanisme de Korcek, de la dissociation unimoléculaire de la liaison O-O de la fonction hydroperoxyde, ou encore de l'oxydation de la fonction aldéhyde des composés $C_7H_{10}O_2$, plus précisément des dialdéhydes ou des céto-aldéhydes, Ceci suit les mécanismes suggérés par Battin-Leclerc et al.⁴, Herbinet et al.⁵ ou encore celui proposé par Madronich et al.⁶, décrits précédemment (V.1.2.h). Nous avons identifié la présence d'au moins une fonction carbonyle dans tous les isomères $C_7H_{10}O_2$ ionisés en mode positif, formés lors de l'oxydation des trois hydrocarbures

(V.1.2.i, V.2.2.i et V.3.2.i). Cependant, en raison des spectres MS/MS peu informatifs obtenus pour ces isomères, il n'était pas possible de préciser la structure des espèces ni de préciser les groupes fonctionnels qu'ils contiennent (cétones ou aldéhydes). Si les isomères possèdent une fonction aldéhyde, celle-ci peut s'oxyder pour former un acide, donnant ainsi naissance aux isomères $C_7H_{10}O_3$.

c.2. Les isomères $C_7H_8O_3$

Les isomères $C_7H_8O_3$ formés au cours de l'oxydation des trois hydrocarbures appartiennent à la même famille de composés ; ils ont été identifiés en tant que des aldo-acides carboxyliques. Cependant, en raison du faible signal des chromatogrammes, il est difficile de déterminer les isomères communs formés.

Dans les sections précédentes, nous avons avancé l'hypothèse de la déshydrogénation des isomères $C_7H_{10}O_3$ comme origine de la formation de ce type d'espèces. Dans cette partie, nous proposons un autre mécanisme par lequel on peut former des aldo-acides carboxyliques $C_7H_8O_3$ suite à la décomposition des aldo-hydroxyles $C_7H_{10}O_2$ formés dans le JSR (V.1.2.i, V.2.2.i et V.3.2.i). Un exemple est illustré dans le **Schéma V.4. 3**.

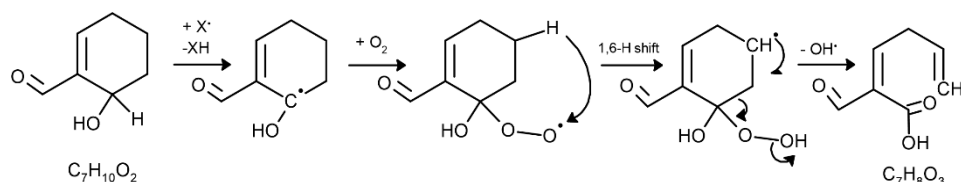


Schéma V.4. 3. Mécanisme alternatif proposé pour la formation d'un isomère d'aldo-acide carboxylique $C_7H_8O_3$ à partir de l'oxydation d'un isomère d'aldo-hydroxyle $C_7H_{10}O_2$.

c.3. Les isomères $C_7H_{12}O_3$

Les isomères $C_7H_{12}O_3$ détectés dans les échantillons d'oxydation du 1M1CHX, 3M1CHX et 4M1CHX, se trouvent co-élus et ont par ailleurs été caractérisés en tant que céto/aldo-acides carboxyliques, conformément aux explications fournies dans les parties précédentes (V.1.2.h, V.2.2.h, et V.3.2.h).

Les isomères formés pendant l'oxydation du 3M1CHX sont également produits pendant l'oxydation du 1M1CHX et du 4M1CHX, comme confirmé par la comparaison des dérivés $C_{13}H_{16}N_4O_6$ ($C_{13}H_{15}N_4O_6^-$, m/z 323,0993) résultant de la réaction des isomères $C_7H_{12}O_3$ de chaque carburant avec le 2,4-DNPH (**Figure V.4. 8**). On observe des dérivés $C_{13}H_{16}N_4O_6$ communs entre le 1M1CHX, le 3M1CHX et le 4M1CHX, indiquant ainsi la présence d'isomères $C_7H_{12}O_3$ communs aux produits de ces hydrocarbures.

La formation de ces espèces peut résulter de l'oxydation de la fonction aldéhyde des céto-aldéhydes ou des dialdéhydes des isomères $C_7H_{12}O_2$ formés lors de l'oxydation des trois hydrocarbures. Alternativement, elle peut résulter d'une réaction entre les produits de décomposition des produits d'oxydation ou bien de l'oxydation de la double liaison endo-cyclique, tel que nous l'avons proposé dans la première partie de ce chapitre (partie V.1.2.h).

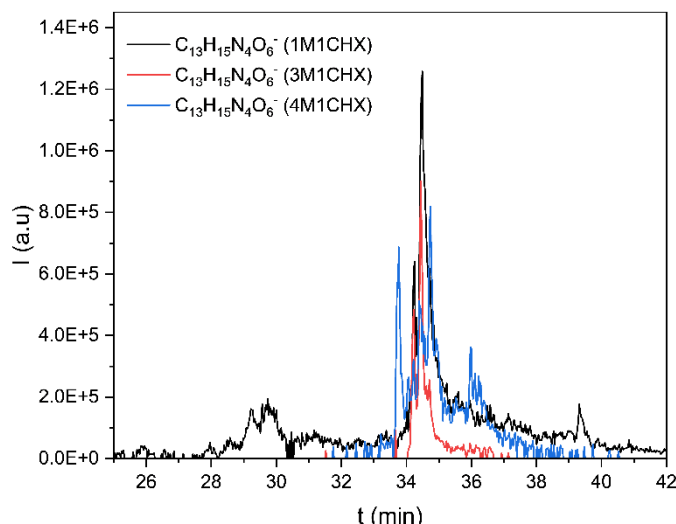


Figure V.4. 8. Chromatogrammes des dérivés $C_{13}H_{16}N_4O_6$ ionisés à l'aide de l'APCI (–) et résultant de la réaction de la 2,4-DNPH avec les isomères $C_7H_{12}O_3$ co-élus, formés lors de l'oxydation du 1M1CHX (chromatogramme noir), du 3M1CHX (chromatogramme rouge) et du 4M1CHX (chromatogramme bleu).

Les acides carboxyliques constituent une source potentielle de formation de composés organiques secondaires dans l'atmosphère¹². Leur effet sur l'environnement dépend largement de leur concentration. En cas d'émissions substantielles, ces acides peuvent contribuer à l'acidification des précipitations atmosphériques, affectant ainsi la qualité de l'eau et du sol¹³⁻¹⁴. Cependant, il a été noté que les céto-acides carboxyliques ne semblent pas exercer d'effets néfastes significatifs sur l'environnement. Cette observation s'explique par le fait que les céto-acides carboxyliques, étant les seuls parmi les acides carboxyliques, se décomposent rapidement par photolyse, ce qui les élimine efficacement par réaction en phase gazeuse¹⁵⁻¹⁶. On notera que les aldo/céto-acides carboxyliques détectés dans les échantillons d'oxydation des trois hydrocarbures présentaient des intensités faibles, même s'ils contenaient des fonctions facilement ionisables, comme la fonction cétone. Cette constatation suggère qu'ils sont produits en faibles quantités.

D'autre part, comme mentionné ci-dessus, pendant le processus d'oxydation des hydrocarbures MCHX, de nombreuses formules chimiques communes ont été détectées par HRMS (1108 FC, **Figure V.4. 3**), cependant, il est important de noter que celles-ci ne correspondent pas toutes aux mêmes isomères, comme c'était le cas pour les espèces présentées dans la partie V.4.2.c de ce chapitre. Elles partagent cependant des fonctions chimiques. La présence de ces produits confirme la similarité des mécanismes d'oxydation des isomères MCHX dans le JSR et valide l'idée qu'ils réagissent de manière similaire et qu'ils possèdent une cinétique comparable.

En même temps, nous observons plutôt un nombre significatif d'isomères communs, bien que leurs intensités varient. Autrement dit, ces isomères présentent des quantités variables comme par exemple les isomères de $C_7H_{10}O$ (V.4.2.a) et ceux de C_7H_8O (les crésols, V.4.2.b). De plus, on trouve d'autres espèces communes mentionnées dans les parties précédentes de ce chapitre, comme les isomères C_6H_8O (le 2-cyclohexène-1-one et le 3-cyclohexène-1-one) (Figure S.68 (a), en Annexe), et ceux de $C_7H_8O_2$, identifiés comme des composés dicarbonylés (Figure S.68 (b), en Annexe), les isomères $C_7H_{10}O_2$ identifiés comme des dicarbonylés et des aldo/céto-hydroxyle (Figure S.68 (c), en

Annexe), ainsi que des produits de décomposition tels que les isomères $C_6H_6O_2$ (Figure S.68 (d), en Annexe).

Les différences d'intensité entre ces espèces, c'est-à-dire probablement leurs quantités respectives, sont liées à l'importance des réactions au cours de l'oxydation, probablement influencée par la position du groupe méthyle. D'ailleurs, la présence des isomères communs pourrait être attribuée aux réactions d'isomérisation induites par la présence de la double liaison endo-cyclique dans les carburants, stabilisant par résonance les radicaux formés lors du processus d'oxydation.

4.3. Les diagrammes de Van Krevelen (VK)

Les diagrammes de Van Krevelen (VK) sont des outils graphiques couramment utilisés dans le traitement des données en spectrométrie de masse à haute résolution pour regrouper et classer les substances chimiques détectées¹⁷⁻²⁰ en fonction des rapports atomiques hydrogène/carbone (H/C) et oxygène/carbone (O/C). Ils sont également employés dans de nombreuses études pour analyser la composition d'un mélange et expliquer les différentes réactions chimiques responsables de leur formation²¹.

La **Figure V.4. 9** présente les diagrammes de VK des isomères du MCHX. Les lignes sur le diagramme du 1M1CHX indiquent les différents mécanismes réactionnels identifiés dans la littérature : ligne 1 : hydrogénation, ligne 2 : hydratation, ligne 3 : oxydation, ligne 4 : carbonylation et ligne 5 : carboxylation, ou des processus inverses. Les couleurs représentent le nombre d'atomes d'oxygène présents dans la molécule. Dans cette étude, nous avons pris en considération les espèces ayant un maximum de 5 atomes d'oxygène, un rapport H/C compris entre 0 et 2,8, et un rapport O/C compris entre 0 et 1,5.

Sur la ligne 1 (réactions d'hydrogénation/déshydrogénation), pour un rapport H/C > 0,7 et un rapport O/C = 0, les trois carburants présentent presque la même distribution d'espèces non oxygénées. Parmi ces espèces, on trouve les hydrocarbures étudiés (C_7H_{12}) qui ont un rapport H/C égal à 1,7 et un rapport O/C égal à 0. Pour un rapport H/C ≤ 0,7, le 3M1CHX montre moins d'espèces que les deux autres carburants. Cela suggère que, contrairement au 1M1CHX et au 4M1CHX, le processus de déshydrogénation à cette température était moins important lors de l'oxydation du 3M1CHX. Les espèces qui ont un H/C ≤ 0,7 et un O/C = 0 peuvent être considérées comme des composés aromatiques ou des hydrocarbures insaturés linéaires ou cycliques²²⁻²³. Sur la ligne 2 (réactions de hydratation/déshydratation), les diagrammes de VK montrent une similarité pour les trois hydrocarbures. Sur la ligne 3 (H/C constant, 0 < O/C < 1,5), une oxydation des espèces insaturées non oxygénées, ainsi que celle des espèces oxygénées a lieu pour les trois hydrocarbures. Par ailleurs, entre les lignes 4 et 5, on constate que le nombre de produits hautement oxygénés pour les trois carburants est proche (espèces avec 5 atomes d'oxygène, couleur rose). Mais, il est légèrement plus faible dans le cas du 3M1CHX, ce qui indique que le degré d'oxydation est comparable pour les trois carburants. La similarité des trois diagrammes de VK correspondant aux trois hydrocarbures confirme notre hypothèse précédente selon laquelle les mêmes mécanismes cinétiques d'oxydation ont probablement eu lieu durant l'oxydation des trois isomères C_7H_{12} .

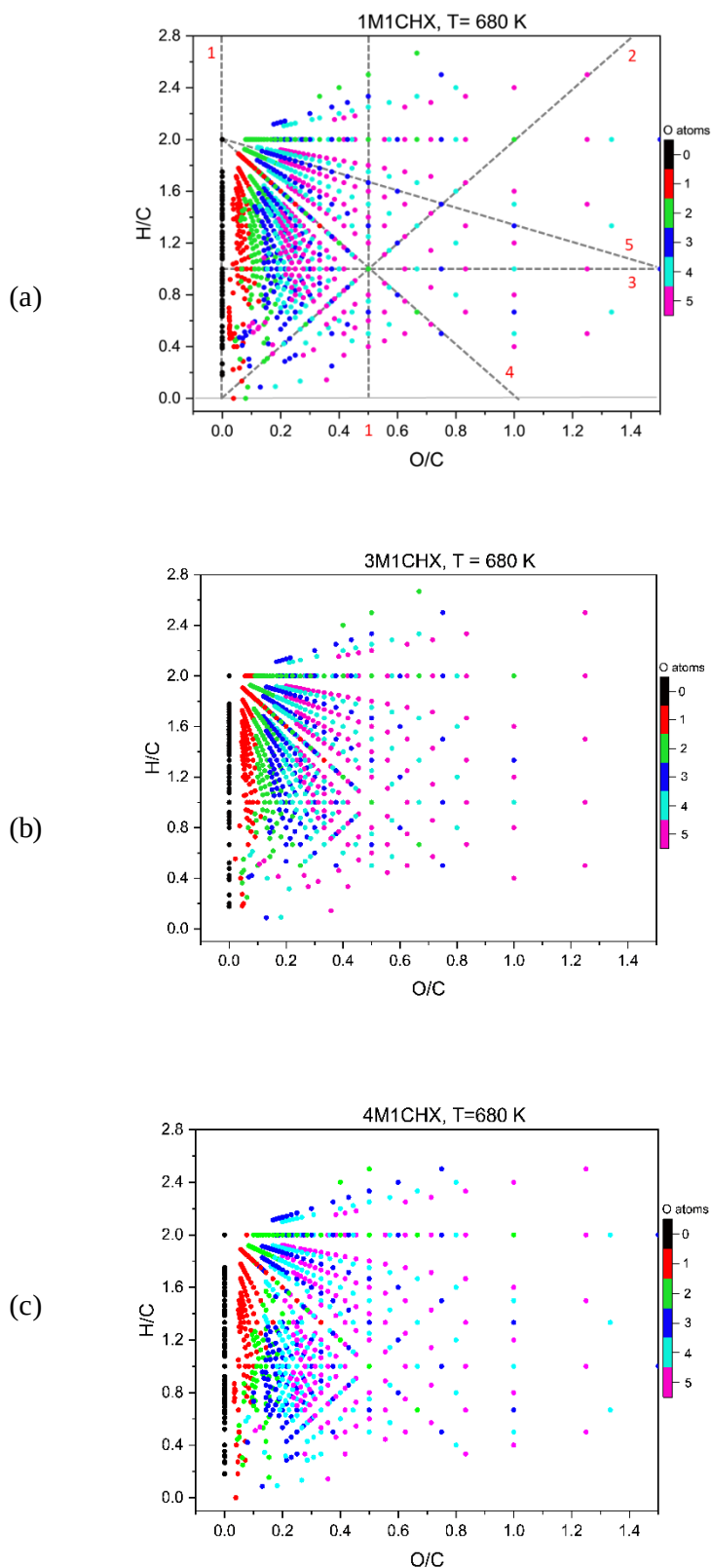


Figure V.4. 9. Diagrammes de Van Krevelen des produits d'oxydation du 1M1CHX (a), 3M1CHX (b) et 4M1CHX (c) ayant maximum 5 atomes d'oxygène, formés dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s) et détectés par FIA-APCI (+/-)-HRMS. Les espèces sont colorées en fonction du nombre d'atomes d'oxygène qu'ils possèdent. Les lignes sur le diagramme du 1M1CHX (a) indiquent les différents mécanismes réactionnels : ligne 1 :

hydrogénation, ligne 2 : hydratation, ligne 3 : oxydation, ligne 4 : carbonylation et ligne 5 : carboxylation, ou des processus inverse.

4.4. Le rapport maximal du carbonyle « Maximum Carbonyl Ratio MCR »

Complémentaire aux diagrammes de VK, le MCR permet de saisir de manière globale la nature et la famille chimique des différentes espèces qui se forment lors de l'oxydation et permet également de prédire le maximum de groupes carbonyle dans les molécules. En d'autres termes, on estime que la majorité des atomes d'oxygène sont sous forme de groupe carbonyle et que les doubles liaisons C=C se sont oxydées¹⁹.

Selon Zhang et al.¹⁹, le MCR dans le cas où le $\text{DBE} \geq \text{O}$, est calculé comme suit : $\text{MCR} = \text{DBE}/\text{O}$ avec DBE représentant le nombre d'insaturations présentes dans une molécule et O le nombre d'atomes d'oxygène. Dans le cas où le nombre d'atomes d'oxygène est inférieur au DBE ($\text{DBE} < \text{O}$), le MCR est considéré égal à 1.

En se basant sur les valeurs MCR, les produits oxygénés sont classés en 4 catégories¹⁹ :

- 1- Composés organiques très hautement oxygénés ($0 \leq \text{MCR} \leq 0,2$)
- 2- Composés organiques hautement oxygénés ($0,2 < \text{MCR} \leq 0,5$)
- 3- Composés organiques moyennement oxygénés ($0,5 < \text{MCR} \leq 0,9$)
- 4- Composés organiques insaturés oxygénés ($0,9 < \text{MCR} \leq 1$)

Les différentes catégories peuvent nous fournir une vue globale concernant la nature des différents produits d'oxydation formés lors de l'oxydation des isomères de MCHX dans le JSR.

La **Figure V.4. 10** montre les diagrammes de VK-MCR des produits formés lors de l'oxydation des hydrocarbures. Chaque point correspond à des produits d'oxydation ayant de même H/C et O/C ; il est coloré en fonction de la valeur du MCR. Les noirs correspondent aux espèces avec $0 \leq \text{MCR} \leq 0,2$ (catégorie 1), les rouges correspondent aux espèces avec $0,2 < \text{MCR} \leq 0,5$ (catégorie 2), les verts correspondent aux produits avec $0,5 < \text{MCR} \leq 0,9$ (catégorie 3) et les bleus aux produits avec $0,9 < \text{MCR} \leq 1$ (catégorie 4). D'après cette figure, on observe que le 1M1CHX a une zone colorée en bleu plus dense que les deux autres carburants, indiquant que lors de l'oxydation du 1M1CHX, on forme plus de composés organiques insaturés oxygénés que lors de l'oxydation des deux autres hydrocarbures. En même temps, cette région est plus dense dans le cas du 3M1CHX que dans le cas du 4M1CHX, indiquant que le 4M1CHX forme le moins de composés organiques insaturés oxygénés au cours de son oxydation. De même, la formation de composés organiques très hautement oxygénés (catégorie 1 (couleur noir)) est un peu plus importante lors de l'oxydation du 1M1CHX et du 4M1CHX. La majorité de ces composés ne contiennent aucune fonction carbonyle. Seulement 20 % des atomes d'oxygènes sont contenus dans des liaisons C=O¹⁹. Ainsi, il est plus probable qu'ils correspondent à des éthers, alcools ou hydroperoxydes. On constate également, que la densité des points appartenant aux catégories 2 ($0,2 < \text{MCR} \leq 0,5$) et 3 ($0,5 < \text{MCR} \leq 0,9$) est plus importante dans le cas du 1M1CHX que dans le cas de ses isomères, le 3M1CHX et le 4M1CHX, montrant une formation similaire des composés organiques hautement oxygénés et moyennement oxygénés.

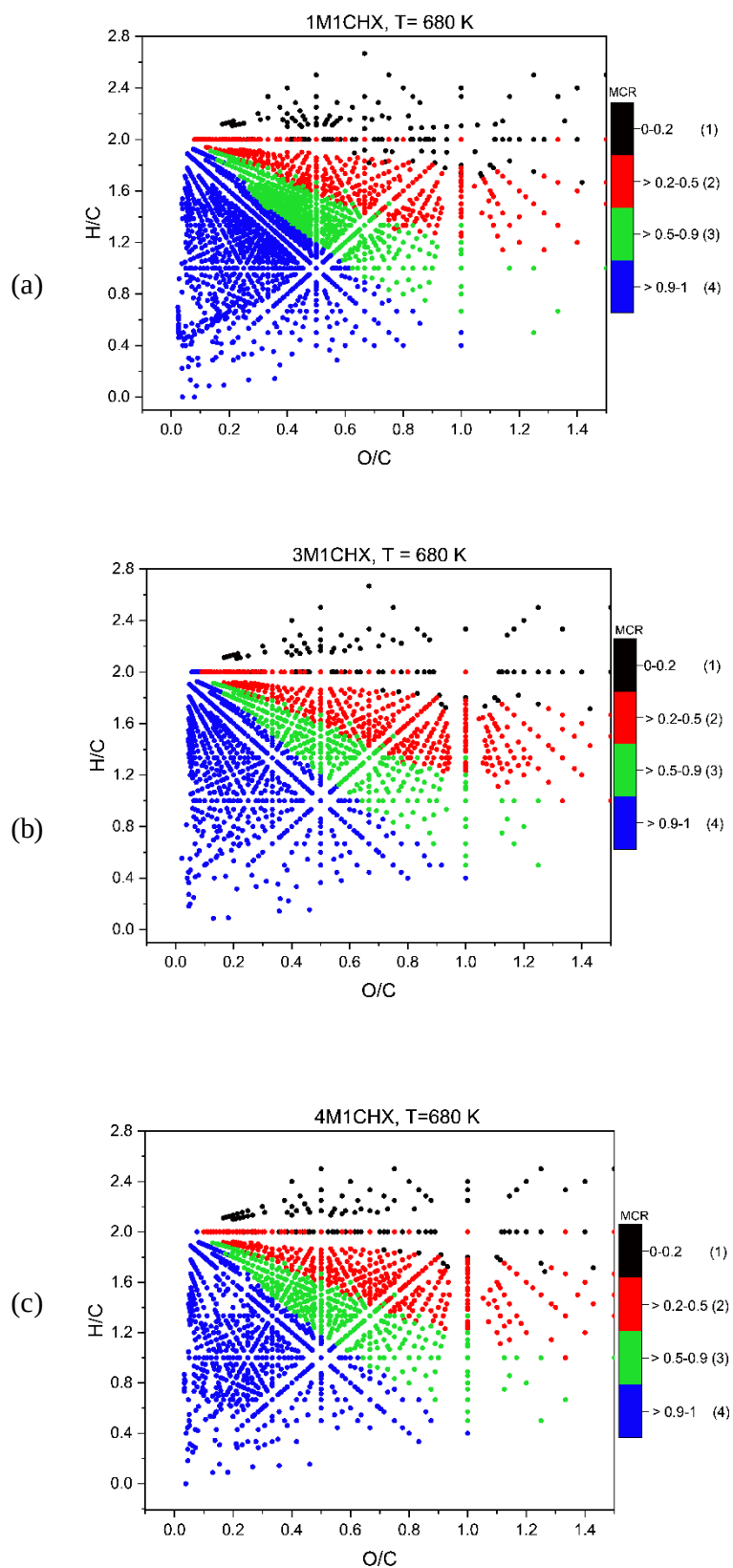


Figure V.4. 10 . Diagrammes de VK-MCR des produits d'oxydation du 1M1CHX (a), 3M1CHX (b) et 4M1CHX (c) formés dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T=680\text{ K}$, $\phi=0,5$, $\tau=2\text{ s}$) et détectés par FIA-APCI (+/-)-HRMS. Les points sont colorés en fonction de la valeur de leur MCR.

4.5. Indice d'aromaticité modifié (AI_{mod}) et Indice d'aromaticité équivalent (Xc)

Comme mentionné précédemment, le MCR (DBE/O) fournit une vue d'ensemble des différentes familles chimiques formées lors de l'oxydation. Cependant, le MCR ne tient pas compte simultanément de la contribution des liaisons C=O et C=C (environ tous les DBE sont considérés comme des liaisons C=O puisqu'il est considéré que les doubles liaisons C=C se sont oxydées¹⁹). Par conséquent, pour obtenir une classification plus précise des produits d'oxydation et vérifier la présence des espèces aromatiques et poly-aromatiques parmi eux, l'indice d'aromaticité modifié (AI_{mod}) et l'indice d'aromaticité équivalent (Xc) ont été utilisés.

a. Indice d'aromaticité modifié AI_{mod}

L' AI_{mod} est un outil qui estime le degré d'aromaticité d'un composé organique en utilisant uniquement sa formule moléculaire²⁴. Il s'agit d'une mesure de la densité de la double liaison C=C qui considère simultanément la contribution des liaisons π par les hétéroatomes^{7,19}. Il est calculé en utilisant la formule $AI_{mod} = (1 + C - 0,5xO - 0,5xH) / (C - 0,5xO)$, où C, H, et O représentent respectivement le nombre d'atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène, et d'atomes d'oxygène dans la formule chimique^{7,25}. En fonction de la valeur de l' AI_{mod} , on peut classer les produits d'oxydation en 5 classes chimiques²⁶ :

- 1- Composés aliphatiques ($AI \leq 0$)
- 2- Composés oléfiniques et naphéniques ($0 < AI \leq 0,3$)
- 3- Composés hautement insaturés ($0,3 < AI \leq 0,5$)
- 4- Composés aromatiques ($0,5 < AI \leq 0,67$)
- 5- Composés poly-aromatiques ($AI > 0,67$)

On notera que les hydrocarbures étudiés appartiennent à la classe 2 (composés oléfiniques et naphéniques) puisqu'ils possèdent une valeur de AI_{mod} de 0,28.

Afin d'évaluer la présence de différentes classes chimiques dans les produits d'oxydation des carburants, nous avons calculé l' AI_{mod} de toutes les espèces détectées. La Figure V.4. 11 montre les fréquences relatives de tous les produits d'oxydation obtenus lors de l'oxydation des trois hydrocarbures à 680 K. On constate d'après cette figure qu'au cours de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s), la majorité des espèces formées appartiennent à la famille des composés oléfiniques et naphéniques (38,5 %). En revanche, pour le 3M1CHX et le 4M1CHX, les composés oléfiniques et naphéniques (33,6 % et 29,4 %, respectivement) et les composés aliphatiques (33,3 % pour le 3M1CHX et 31,6 % pour le 4M1CHX) sont produits en des quantités presque équivalentes, représentant ainsi la majorité des produits formés. Pour les trois carburants, nous avons observé une formation modérée de composés aromatiques (9 %, 8,5 %, et 13,2 % pour le 1M1CHX, 3M1CHX et 4M1CHX, respectivement) ainsi que des composés poly-aromatiques (8,9 %, 7,7 %, et 10 % pour le 1M1CHX, 3M1CHX et 4M1CHX, respectivement). Ces espèces sont les moins générées et sont formées en quantités comparables.

Le même travail a été réalisé pour les produits obtenus lors de l'oxydation des isomères de MCHX à 620 K dans le JSR. Les fréquences relatives des classes chimiques des produits d'oxydation obtenus lors de l'oxydation des trois hydrocarbures à 620 K sont présentées dans la Figure S.69, en Annexe. Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus dans le cas des produits formés à 680 K. De plus, on observe également une formation d'espèces aromatiques et poly-aromatiques.

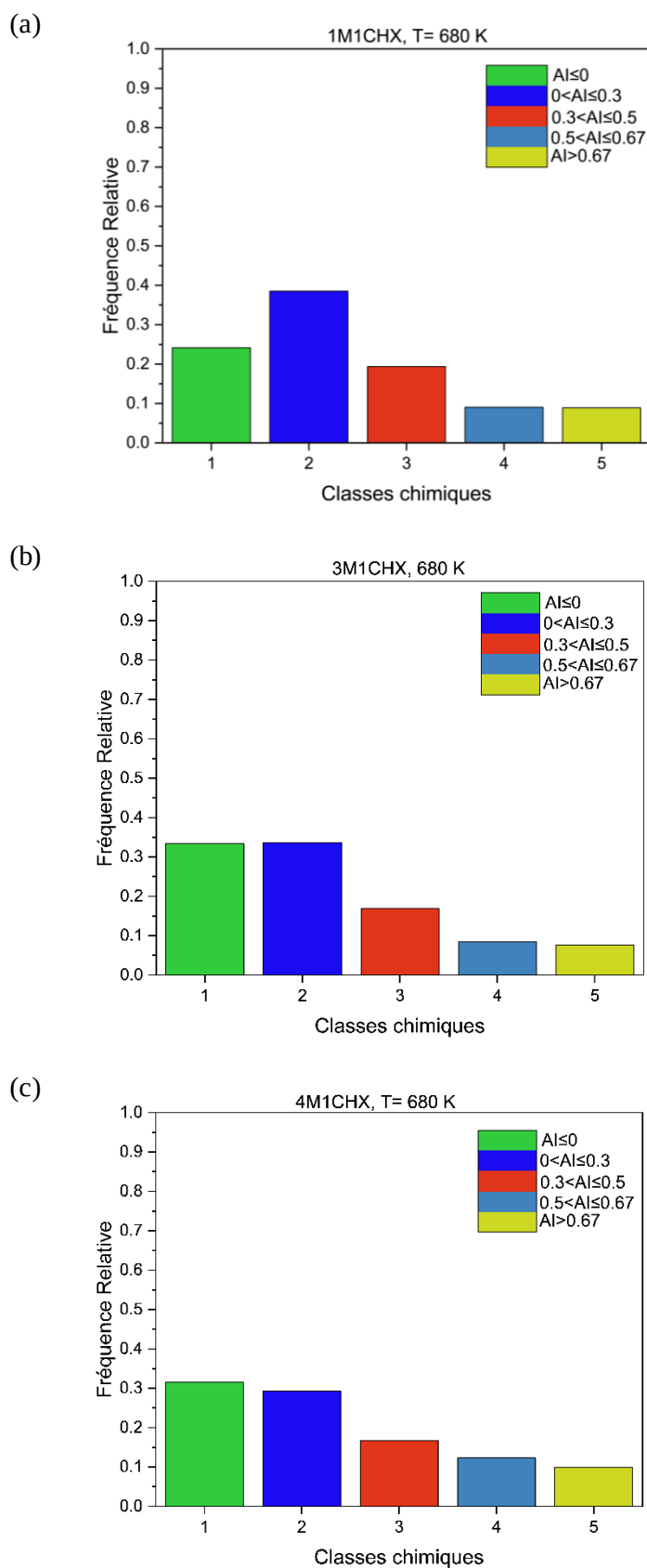


Figure V.4. 11. Fréquences relatives des différentes classes chimiques observées lors de l'oxydation du 1M1CHX (a), du 3M1CHX (b) et du 4M1CHX (c).

b. L'indice d'aromaticité équivalent (Xc)

L'indice d'aromaticité équivalent X_c est un autre paramètre utilisé pour trier les composés en fonction de leur famille chimique. Il complète la classification du AI_{mod} ainsi que l'identification des espèces aromatiques et poly-aromatiques dans les mélanges complexes²⁷. Il s'agit d'une méthode plus sensible que l' AI_{mod} pour l'identification des espèces aromatiques et poly-aromatiques avec une longue chaîne alkyle. Il dépend du nombre de doubles liaisons, mais non pas des groupes fonctionnels. Les atomes d'oxygène avec une liaison sigma, présents dans les molécules, ne sont pas pris en considération lors du calcul de X_c , car ils n'affectent pas le DBE (Double bond equivalent, degré d'insaturation)^{19, 27}.

L' X_c est calculé en utilisant la formule : $[3(DBE - m \times O) - 2] / (DBE - m \times O)$. Dans le cadre de cette étude, nous avons considéré que $m=1$, c'est-à-dire que nous avons considéré que tous les atomes d'oxygène forment des liaisons π avec les atomes de carbone. Dans cette hypothèse, la quantité des espèces aromatiques et poly-aromatiques est sous-estimée. Cette approche évalue la probabilité minimale de la présence d'espèces aromatiques parmi les produits d'oxydation²⁷. Les formules chimiques sont triées en fonction de leurs valeurs de X_c , et nous avons considéré, en se référant au travail de Zhang et al.¹⁹ et de Yassine et al.²⁷, que $X_c \geq 2,5$ correspond à des espèces aromatiques, et $X_c \geq 2,7143$ correspond à des espèces aromatiques condensées (**Tableau V.4. 1**).

La **Figure V.4. 12** présente les diagrammes de VK- X_c des trois hydrocarbures, avec les espèces chimiques colorées en fonction de leur valeur X_c . Sur ces graphes, on ne présente que les espèces ayant une valeur $2.5 \leq X_c \leq 3$.

On observe que durant l'oxydation des isomères des MCHX, de nombreuses espèces aromatiques et poly-aromatiques sont formées avec $0 \leq H/C < 1,7$ et $0 \leq O/C < 0,5$. La distribution du nombre d'atomes de carbone des composés aromatiques formés au cours de l'oxydation du 1M1CHX à $T=680$ K varie de 6 à 28. Pour ceux produits lors de l'oxydation du 3M1CHX et du 4M1CHX, elle varie respectivement de 6 à 23 atomes de carbone, et de 5 à 29 atomes de carbone. En ce qui concerne les espèces aromatiques condensées, la distribution s'étend de 13 à 51 atomes de carbone pour le 1M1CHX, de 13 à 55 atomes de carbone pour le 3M1CHX, et de 11 à 55 atomes de carbone pour le 4M1CHX. De plus, on constate que la majorité des produits ayant un $O/C = 0$ et $H/C \leq 0,7$ correspondent aux espèces aromatiques condensées ($2,7 < X_c \leq 3$). Par ailleurs, la majorité des espèces formées ayant une valeur de O/C supérieure à environ 0,25 correspondent à des composés aromatiques ($2,5 \leq X_c \leq 2,7$).

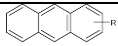
Pour les produits obtenus à partir de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR à 680 K avec $2,5 \leq X_c \leq 3$, on observe que 55,7 % de ces produits correspondent à des composés aromatiques, alors que 44,3 % correspond à des composés aromatiques condensés. En revanche, pour les produits obtenus à partir de l'oxydation du 3M1CHX dans les mêmes conditions, la majorité est constituée de composés aromatiques (66.3 %). Dans le cas des produits obtenus à partir du 4M1CHX, on trouve un pourcentage très proche entre composés aromatiques simples (48.1 %) et condensés (51.9 %).

La formation des produits aromatiques et poly-aromatiques dans des conditions de basse température n'est pas courante ni très attendue. À ce jour, aucun mécanisme réactionnel n'est disponible pour décrire leur formation, bien que l'on puisse supposer qu'ils se forment via des réactions de recombinaison impliquant, par exemple, des radicaux d'hydrocarbures et des hydrocarbures.

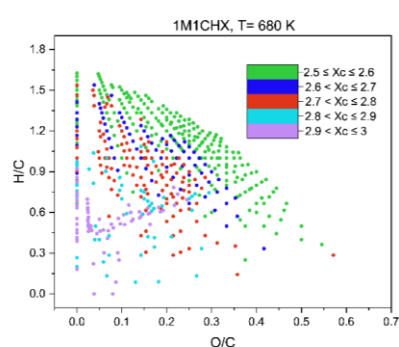
L'oxydation des composés aromatiques pourrait jouer un rôle significatif dans la création d'aérosols organiques secondaires dans la troposphère²⁸. De plus, leur impact sur l'environnement est notable en raison de leur persistance élevée, attribuable à leur structure chimiquement stable et à leur résistance à

la biodégradation²⁹. Ces composés aromatiques présentent également des risques biologiques, tels que la génotoxicité et la cancérogénicité³⁰. Par conséquent, il est essentiel de mener des études approfondies sur leur formation.

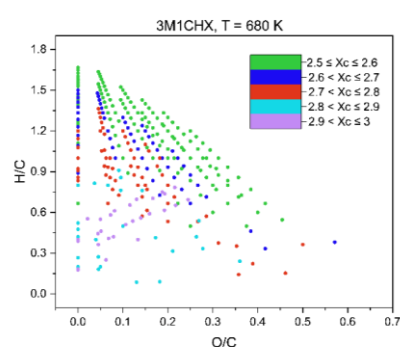
Tableau V.4. 1. Catégorisation des produits d'oxydation en fonction de leurs valeurs X_c .

X_c	Types de composés	Exemples de structure
$2,5 \leq X_c \leq 2,6$	Mono-aromatiques	
$2,6 < X_c \leq 2,7$	di-aromatiques	
$2,7 < X_c \leq 2,8$	tri-aromatiques	
$2,8 < X_c \leq 2,9$	Poly-aromatiques condensés	
$2,9 < X_c \leq 3$	Poly-aromatiques hautement condensés	

(a)



(b)



(c)

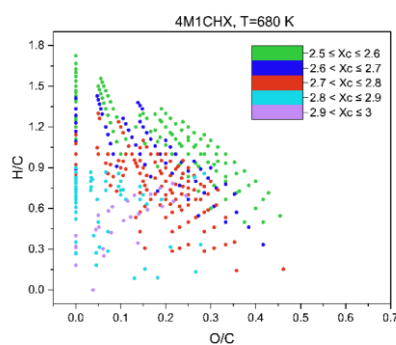
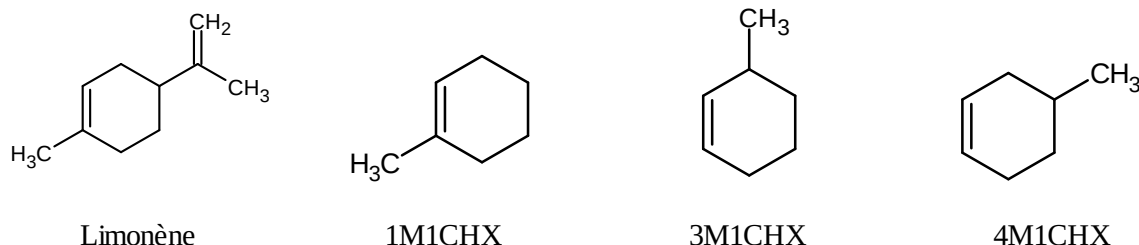


Figure V.4. 12. Les diagrammes de Van Krevelen- X_c des produits d'oxydation du 1M1CHX (a), du 3M1CHX (b) et du 4M1CHX (c) formés à 680 K. Les espèces sont colorées en fonction de leur valeur X_c .

4.6. Similarité limonène et isomères MCHX

La structure des isomères du MCHX présente des similitudes avec celle du limonène, bien qu'elle soit plus simple :

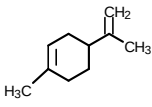
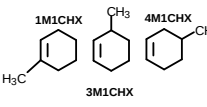
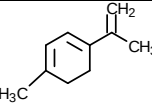
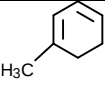
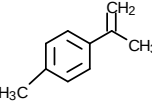
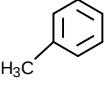
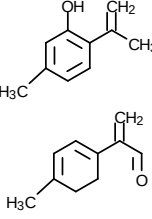
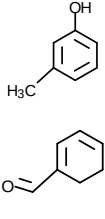
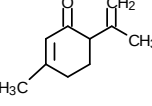
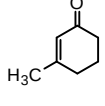
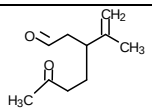
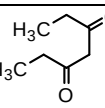
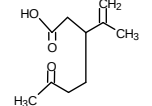
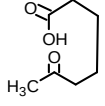


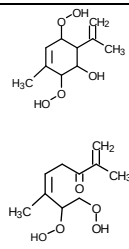
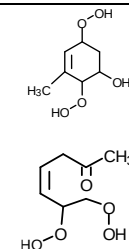
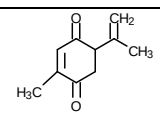
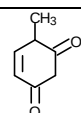
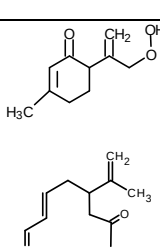
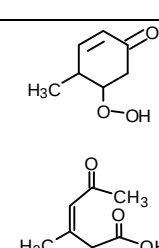
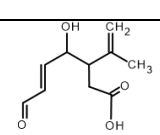
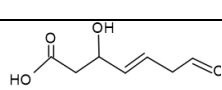
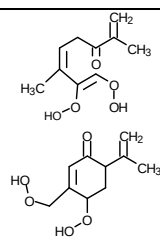
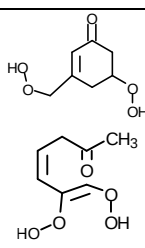
Une comparaison des produits issus de leur oxydation dans le JSR, présentés dans le **Tableau V.4. 2**, révèle une remarquable similitude au niveau des familles chimiques et des groupes fonctionnels. Cette observation suggère que les mécanismes d'oxydation conduisant à la formation des produits des isomères MCHX sont probablement similaires à ceux du limonène, indiquant qu'ils réagissent de manière semblable lors de leur oxydation dans le JSR.

De plus, nous avons vérifié et confirmé la formation des espèces aromatiques et poly-aromatiques lors de l'oxydation du limonène et de l' α -pinène ($C_{10}H_{16}$, isomère du limonène), à une pression atmosphérique dans le JSR et à des températures plus basses que 680 K (540 et 620 K), ainsi qu'à 680 K. Ces observations ont été faites en utilisant les mêmes outils graphiques (VK, AI_{mod} et Xc)²² que ceux utilisés afin de confirmer la présence de composés aromatiques et poly-aromatiques dans les produits d'oxydation des MCHX. Cette similarité souligne que la structure moléculaire initiale est importante pour déterminer les produits d'oxydation, ouvrant ainsi des perspectives intéressantes pour mieux comprendre les réactions qui se produisent.

Par ailleurs, l'étude menée par P. Rissanen et al.³¹ sur la formation de composés organiques extrêmement peu volatils, a souligné des similarités dans les mécanismes d'oxydation observés entre l' α -pinène et les isomères 1M1CHX et 4M1CHX, malgré leurs différences structurales. Néanmoins, ils ont mentionné que l' α -pinène nécessite des étapes mécanistiques supplémentaires pour expliquer la formation des produits par rapport aux MCHX. Cette observation renforce l'idée d'une réactivité commune entre ces composés et les monoterpènes lors de leur oxydation. En outre, notre propre étude sur l'oxydation de l' α -pinène dans le JSR à une pression de 1 bar a également révélé la formation de composés chimiques partageant des formules identiques à celles du limonène²², parmi lesquels figurent ceux présentés dans le **Tableau V.4. 2**. Cependant, l'absence de spectres MS/MS pour les différents produits obtenus a limité la caractérisation précise de ces composés et la détermination de leur nature chimique.

Tableau V.4. 2. Composés formés durant l'oxydation du limonène et des isomères du MCHX dans le JSR. Le limonène a été oxydé à pression atmosphérique (100 00 ppm, $\phi = 0,5$, $\tau = 1.5$ s) alors que les isomères du MCHX ont été oxydés à 10 bar (3000 ppm, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s).

		Limonène		MCHX	
Molécules	Note	Exemple	Structure	Exemple	Structure
$C_xH_yO_z$	x et y et z représente le nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène, et d'oxygène, respectivement	$C_{10}H_{16}$		C_7H_{12}	
$C_xH_{y-2}O_{z+0}$	Oléfines avec le même squelette carboné que les carburants	$C_{10}H_{14}$		C_7H_{10}	
$C_xH_{y-4}O_{z+0}$	Oléfines avec le même squelette carboné que les carburants	$C_{10}H_{12}$		C_7H_8	
$C_xH_{y-4}O_{z+1}$	Carbonyles et alcools avec le même squelette carboné que les carburants	$C_{10}H_{12}O$		C_7H_8O	
$C_xH_{y-2}O_{z+1}$	Carbonyle avec le même squelette carboné que les carburants	$C_{10}H_{14}O$		$C_7H_{10}O$	
$C_xH_yO_{z+2}$	Dicarbonylés obtenus suite à l'ouverture du cycle du carburant	$C_{10}H_{16}O_2$		$C_7H_{12}O_2$	
$C_xH_yO_{z+3}$	Céto/aldo-acides carboxyliques pourraient être obtenir de l'oxydation de la fonction aldéhyde du $C_xH_yO_{z+2}$ ou bien à partir de l'oxydation de la double liaison endo-cyclique du carburant	$C_{10}H_{16}O_3$		$C_7H_{12}O_3$	

$C_xH_yO_{z+5}$	Hydroxy-dihydroperoxydes et/ou des céto-dihydroperoxydes	$C_{10}H_{16}O_5$		$C_7H_{12}O_5$	
$C_xH_{y-4}O_{z+2}$	Dicétones obtenus à partir de la décomposition des CHPs	$C_{10}H_{12}O_2$		$C_7H_8O_2$	
$C_xH_{y-2}O_{z+3}$	CHPs et Céto/aldo-acides carboxyliques pourraient être obtenus à partir de la décomposition des γ -CHPs	$C_{10}H_{14}O_3$		$C_7H_{10}O_3$	
$C_xH_{y-2}O_{z+4}$	Hydroxy-céto/aldo-acides carboxyliques et/ou dicéto-acides carboxyliques	$C_{10}H_{14}O_4$		$C_7H_{10}O_4$	
$C_xH_{y-2}O_{z+5}$	Céto-dihydroperoxydes et/ou éthers cycliques dihydroperoxydes avec ou sans le même squelette carboné que les hydrocarbures	$C_{10}H_{14}O_5$		$C_7H_{10}O_5$	

Partie 5

Conclusion

et

Références bibliographiques

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence les différents produits d'oxydation des isomères MCHX dans un JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 500-1150$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s). Pour caractériser les échantillons des mélanges réactionnels, nous avons utilisé plusieurs techniques analytiques. Ces approches incluent la quantification par FTIR, GC-FID/TCD, ainsi que l'analyse HRMS hors ligne des échantillons collectés dans de l'acétonitrile par barbotage.

L'évolution des fractions molaires mesurées par FTIR et GC-TCD/FID de certaines espèces ($m/z < 50$) a été présentée. Bien que les mêmes espèces se forment au cours de l'oxydation des trois hydrocarbures, des variations significatives des fractions molaires ont été observées à basse température pour certaines espèces telles que le formaldéhyde CH_2O , et l'acétaldéhyde $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

Nous avons utilisé la méthode d'échange H/D ainsi que des réactions avec la 2,4-DNPH pour confirmer la présence de groupes OH ou OOH et de groupes $\text{C}=\text{O}$, respectivement. L'ensemble de ces analyses a démontré la formation d'une vaste gamme de produits, dont une grande partie est commune entre les trois hydrocarbures. Ces produits incluent des espèces non oxygénées à des produits poly-oxygénés contenant jusqu'à six atomes d'oxygène : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$, C_7H_8 , C_7H_{10} , $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6$, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_7$, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_9$, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_7$, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_9$.

Des analyses MS/MS à une énergie de collision de 10 eV ont été utilisées pour caractériser certains intermédiaires d'oxydation en étudiant leurs fragments. Certaines espèces ont été identifiées, et des mécanismes de leur formation ont été proposés. Parmi ces espèces, on trouve des céto/aldo-acides carboxyliques tels que les isomères $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ et $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$, des dicarbonylés, comme par exemple les isomères $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ et $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, ainsi que des composés aromatiques, notamment les crésols ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$). Nous avons observé la présence de produits communs entre les trois hydrocarbures, ainsi que des produits appartenant à la même famille chimique, contenant les mêmes fonctions chimiques, avec des importances variant selon l'hydrocarbure. Cette observation suggère qu'au cours de l'oxydation de ces trois isomères, des mécanismes cinétiques similaires conduisant à la formation de ces produits ont été mis en œuvre. Ainsi, les trois hydrocarbures présentent une cinétique comparable dans le processus d'oxydation étudié.

Nous avons noté que le 1M1CHX produit plus d'espèces ayant un $m/z \geq 50$ au cours de son oxydation à 680 K par rapport aux deux autres hydrocarbures (2542 formules chimiques à partir du 1M1CHX, 1730 et 1758 formules chimiques à partir du 3M1CHX et le 4M1CHX, respectivement) bien que ces derniers soient plus consommés à basse température. Il est probable que les produits d'oxydation du 3M1CHX et du 4M1CHX aient tendance à se décomposer en petites espèces ($m/z < 50$), plus que ceux du 1M1CHX. De même, on constate que ce dernier génère plus d'espèces directement issues du carburant, car dans la plupart des cas, l'intensité de ces espèces, telles que les isomères $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ et $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$, est plus importante dans le cas du 1M1CHX. Par conséquent, l'oxydation des trois isomères est très similaire. Cependant, on observe que celle du 3M1CHX et celle du 4M1CHX présentent une ressemblance plus marquée, en comparaison avec le 1M1CHX.

Grâce à l'utilisation d'outils graphiques tels que les diagrammes VK, MCR, AI_{mod} et Xc , nous avons extrait une vue globale sur la nature des produits formés. Il est notable que la majorité des produits générés au cours de l'oxydation du 1M1CHX sont des espèces oléfiniques et naphténiques, tandis que lors de l'oxydation des deux autres hydrocarbures, la majorité des produits formés est constituée d'espèces aliphatiques, en plus des espèces oléfiniques et naphténiques. De plus, nous avons détecté la

présence d'espèces aromatiques et poly-aromatiques condensées dans les échantillons d'oxydation des hydrocarbures étudiés.

Une similarité entre l'oxydation des isomères du MCHX et celle du limonène a été observée et cela a été confirmé par l'observation d'une similarité importante au niveau des familles chimiques et des groupes fonctionnels des produits formés au cours de l'oxydation de ces hydrocarbures.

6. Références bibliographiques

- Herbinet, O.; Battin-Leclerc, F.; Bax, S.; Gall, H. L.; Glaude, P.-A.; Fournet, R.; Zhou, Z.; Deng, L.; Guo, H.; Xie, M.; Qi, F., Detailed product analysis during the low temperature oxidation of n-butane. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (1), 296-308.
- Goldsmith, C. F.; Green, W. H.; Klippenstein, S. J., Role of O₂ + QOOH in Low-Temperature Ignition of Propane. 1. Temperature and Pressure Dependent Rate Coefficients. *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116* (13), 3325-3346.
- Jalan, A.; Alecu, I. M.; Meana-Pañeda, R.; Aguilera-Iparraguirre, J.; Yang, K. R.; Merchant, S. S.; Truhlar, D. G.; Green, W. H., New Pathways for Formation of Acids and Carbonyl Products in Low-Temperature Oxidation: The Korcek Decomposition of γ -Ketohydroperoxides. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (30), 11100-11114.
- Battin-Leclerc, F.; Konnov, A. A.; Jaffrezo, J. L.; Legrand, M., To Better Understand the Formation of Short-Chain Acids in Combustion Systems. *Combustion Science and Technology* **2007**, *180* (2), 343-370.
- Herbinet, O.; Husson, B.; Serinyel, Z.; Cord, M.; Warth, V.; Fournet, R.; Glaude, P. A.; Sirjean, B.; Battin-Leclerc, F.; Wang, Z.; Xie, M.; Cheng, Z.; Qi, F., Experimental and modeling investigation of the low-temperature oxidation of n-heptane. *Combust Flame* **2012**, *159* (12), 3455-3471.
- Madronich, S.; Chatfield, R. B.; Calvert, J. G.; Moortgat, G. K.; Veyret, B.; Lesclaux, R., A photochemical origin of acetic acid in the troposphere. *Geophysical Research Letters* **1990**, *17* (13), 2361-2364.
- Koch, B. P.; Dittmar, T., From mass to structure: an aromaticity index for high-resolution mass data of natural organic matter. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2006**, *20* (5), 926-932.
- Koritzke, A. L.; Davis, J. C.; Caravan, R. L.; Christianson, M. G.; Osborn, D. L.; Taatjes, C. A.; Rotavera, B., QOOH-mediated reactions in cyclohexene oxidation. *Proceedings of the Combustion Institute* **2019**, *37* (1), 323-335.
- Neta, P.; Simón-Manso, Y.; Liang, Y.; Stein, S. E., Loss of H₂ and CO from protonated aldehydes in electrospray ionization mass spectrometry. *Rapid communications in mass spectrometry: RCM* **2014**, *28* 17, 1871-82.
- Schwantes, R. H.; Schilling, K. A.; McVay, R. C.; Lignell, H.; Coggon, M. M.; Zhang, X.; Wennberg, P. O.; Seinfeld, J. H., Formation of highly oxygenated low-volatility products from cresol oxidation. *Atmos. Chem. Phys.* **2017**, *17* (5), 3453-3474.
- Herbinet, O.; Husson, B.; Ferrari, M.; Glaude, P.-A.; Battin-Leclerc, F., Low temperature oxidation of benzene and toluene in mixture with n-decane. *Proceedings of the Combustion Institute* **2013**, *34* (1), 297-305.
- Chhantyal-Pun, R.; Rotavera, B.; McGillen, M. R.; Khan, M. A. H.; Eskola, A. J.; Caravan, R. L.; Blacker, L.; Tew, D. P.; Osborn, D. L.; Percival, C. J.; Taatjes, C. A.; Shallcross, D. E.; Orr-Ewing, A. J., Criegee Intermediate Reactions with Carboxylic Acids: A Potential Source of Secondary Organic Aerosol in the Atmosphere. *ACS Earth and Space Chemistry* **2018**, *2* (8), 833-842.
- Charbouillot, T.; Gorini, S.; Vyard, G.; Parazols, M.; Brigante, M.; Deguillaume, L.; Delort, A.-M.; Mailhot, G., Mechanism of carboxylic acid photooxidation in atmospheric aqueous phase: Formation, fate and reactivity. *Atmospheric Environment* **2012**, *56*, 1-8.

14. Keene, W. C.; Galloway, J. N.; Holden Jr., J. D., Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **1983**, *88* (C9), 5122-5130.
15. Chebbi, A.; Carlier, P., Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review. *Atmospheric Environment* **1996**, *30* (24), 4233-4249.
16. Grosjean, D., Atmospheric reactions of pyruvic acid. *Atmospheric Environment (1967)* **1983**, *17* (11), 2379-2382.
17. Schramm, S.; Carré, V.; Scheffler, J.-L.; Aubriet, F., Analysis of Mainstream and Sidestream Cigarette Smoke Particulate Matter by Laser Desorption Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **2011**, *83* (1), 133-142.
18. Reemtsma, T., Determination of molecular formulas of natural organic matter molecules by (ultra-) high-resolution mass spectrometry: Status and needs. *Journal of Chromatography A* **2009**, *1216* (18), 3687-3701.
19. Zhang, Y.; Wang, K.; Tong, H.; Huang, R.-J.; Hoffmann, T., The maximum carbonyl ratio (MCR) as a new index for the structural classification of secondary organic aerosol components. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2021**, *35* (14), e9113.
20. Kim, S.; Kramer, R. W.; Hatcher, P. G., Graphical Method for Analysis of Ultrahigh-Resolution Broadband Mass Spectra of Natural Organic Matter, the Van Krevelen Diagram. *Analytical Chemistry* **2003**, *75* (20), 5336-5344.
21. Baldock, J.; Smernik, R., Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood. *Organic Geochemistry* **2002**, *33*, 1093-1109.
22. Dbouk, Z.; Belhadj, N.; Lailliau, M.; Benoit, R.; Dagaut, P., On the autoxidation of terpenes: Detection of oxygenated and aromatic products. *Fuel* **2024**, *358*, 130306.
23. Zhou, Z.; Chen, X.; Ma, H.; Liu, C.; Zhou, C.; Qi, F., Real-time monitoring biomass pyrolysis via on-line photoionization ultrahigh-resolution mass spectrometry. *Fuel* **2019**, *235*, 962-971.
24. Willoughby, A. S.; Wozniak, A. S.; Hatcher, P. G., A molecular-level approach for characterizing water-insoluble components of ambient organic aerosol particulates using ultrahigh-resolution mass spectrometry. *Atmos. Chem. Phys.* **2014**, *14* (18), 10299-10314.
25. Brege, M. A.; China, S.; Schum, S.; Zelenyuk, A.; Mazzoleni, L. R., Extreme Molecular Complexity Resulting in a Continuum of Carbonaceous Species in Biomass Burning Tar Balls from Wildfire Smoke. *ACS Earth and Space Chemistry* **2021**, *5* (10), 2729-2739.
26. Schneider, E.; Czech, H.; Popovicheva, O.; Lütcke, H.; Schnelle-Kreis, J.; Khodzher, T.; Rüger, C. P.; Zimmermann, R., Molecular Characterization of Water-Soluble Aerosol Particle Extracts by Ultrahigh-Resolution Mass Spectrometry: Observation of Industrial Emissions and an Atmospherically Aged Wildfire Plume at Lake Baikal. *ACS Earth and Space Chemistry* **2022**, *6* (4), 1095-1107.
27. Yassine, M. M.; Harir, M.; Dabek-Zlotorzynska, E.; Schmitt-Kopplin, P., Structural characterization of organic aerosol using Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: Aromaticity equivalent approach. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2014**, *28* (22), 2445-2454.
28. Jesus, F.; Pereira, J. L.; Campos, I.; Santos, M.; Ré, A.; Keizer, J.; Nogueira, A.; Gonçalves, F. J. M.; Abrantes, N.; Serpa, D., A review on polycyclic aromatic hydrocarbons distribution in freshwater ecosystems and their toxicity to benthic fauna. *Science of The Total Environment* **2022**, *820*, 153282.
29. Haritash, A. K.; Kaushik, C. P., Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Journal of hazardous materials* **2009**, *169* (1-3), 1-15.
30. Baird, W. M.; Hooven, L. A.; Mahadevan, B., Carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA adducts and mechanism of action. *Environmental and molecular mutagenesis* **2005**, *45* (2-3), 106-14.
31. Rissanen, M. P.; Kurtén, T.; Sipilä, M.; Thornton, J. A.; Kausiala, O.; Garmash, O.; Kjaergaard, H. G.; Petäjä, T.; Worsnop, D. R.; Ehn, M.; Kulmala, M., Effects of Chemical Complexity on the Autoxidation Mechanisms of Endocyclic Alkene Ozonolysis Products: From Methylcyclohexenes toward Understanding α -Pinene. *The Journal of Physical Chemistry A* **2015**, *119* (19), 4633-4650.

Chapitre VI

Conclusion générale et perspectives

L'accroissement de la demande en énergie au fil du temps, résultant de divers facteurs, comme présenté dans l'Introduction, entraîne l'épuisement des réserves de combustibles fossiles tels que le pétrole. Pour répondre à cette problématique, l'utilisation de sources alternatives d'énergie renouvelable et propre est indispensable. Les biocarburants, notamment les monoterpènes, jouent un rôle primordial à cet égard. Ils se distinguent par leur indice d'octane élevé et leurs caractéristiques similaires à celles des carburants utilisés dans les moteurs à combustion interne. Par ailleurs, quoique l'oxydation de ces composés dans des conditions troposphériques ait été largement étudiée, les recherches sur leur oxydation dans le domaine de la flamme froide demeurent limitées. C'est dans cette optique que cette thèse a été menée.

Dans ce travail, nous avons étudié les mécanismes d'oxydation d'un des monoterpènes les plus abondants dans la nature, le limonène, dans le domaine de flamme froide. La complexité de la structure du limonène, présentant deux doubles liaisons, une liaison endo-cyclique et une autre exo-cyclique, a rendu difficile la compréhension des différents mécanismes chimiques d'oxydation. Cependant, afin de mieux comprendre la cinétique d'oxydation de cet hydrocarbure, nous avons étudié l'oxydation des trois isomères du méthyl-cyclohexène. Ces isomères présentent des structures similaires à celle du limonène, mais sont plus simples que ce dernier, offrant ainsi la perspective d'une clarification des processus d'oxydation.

Ces travaux ont été menés en réacteur parfaitement agité (JSR), dans une large gamme de températures. Les conditions expérimentales d'oxydation des carburants sont présentées dans le Tableau VI. 1.

Tableau VI. 1. Récapitulatif des expériences menées au cours de ce travail

Combustible	Fraction molaire initiale (ppm)	Richesse	Température (K)	Pression (bar)	Temps de passage (s)
Limonène	1000	0.5	520-800	1	1.5
1M1CHX	3000	0.5	500-1150	10	2
3M1CHX	3000	0.5	520-1150	10	2
4M1CHX	3000	0.5	500-1100	10	2

Les échantillons prélevés au cours de ces expériences ont été analysés à l'aide de différentes techniques analytiques, notamment la chromatographie en phase gazeuse couplée à différents détecteurs (TCD, FID et MS), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), ainsi que la spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) couplée ou non à la chromatographie en phase liquide, en phase inverse. Pour cette dernière technique, les produits obtenus ont été dissous dans de l'acétonitrile maintenu à 0°C par barbotage pendant une heure. L'ensemble des échantillons a été conservé à -15°C jusqu'au moment de l'analyse. Ces techniques nous ont permis d'identifier, de caractériser et de quantifier de nombreux produits d'oxydation formés lors de nos expériences, dont des composés spécifiques de la flamme froide connus pour leur instabilité et leur faible concentration, tels que les cétohydroperoxydes et les composés poly-oxygénés.

Afin de caractériser plus précisément les nombreux isomères fonctionnels générés lors de l'oxydation des hydrocarbures étudiés, nous avons utilisé une série d'outils physico-chimiques. Tout d'abord, la dérivation à la 2,4-DNPH nous a permis de caractériser les fonctions carbonyles C=O. Cette technique permet de distinguer les composés carbonylés (cétones ou aldéhydes) des éthers cycliques, par exemple, et les hydroxy-carbonylés des hydroperoxydes oléfiniques. Ensuite, nous avons confirmé la présence des groupements hydroperoxydes et hydroxydes grâce à l'utilisation de l'eau lourde (D₂O),

qui a permis d'observer les échanges OH/OD. De plus, l'utilisation de la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) s'est avérée extrêmement utile pour établir une identification structurale partielle ou totale. Cependant, la présence de fragments communs entre les isomères, ainsi que le problème de co-fragmentation, où des fragments provenant de plusieurs ions parents ayant des masses exactes très proches, obtenus dans le même spectre MS/MS, ont restreint la caractérisation de plusieurs intermédiaires d'oxydation formés. En outre, la bibliographie révèle un manque de références détaillant les mécanismes de fragmentation des molécules similaires à nos produits d'oxydation. Afin de mieux interpréter les fragmentations observées, nous avons utilisé le "Bond Dissociation Energy Estimator" du NREL. Ce logiciel en ligne nous a permis d'estimer l'énergie de dissociation de liaisons des molécules organiques ; l'outil utilise un modèle d'apprentissage automatique. Cette prédiction a été utile pour distinguer les voies réactionnelles favorables et élaborer les mécanismes de fragmentation des isomères détectés par RP-UHPLC-HRMS. Il convient cependant de noter que dans certains cas, il n'était pas possible de recourir à cette approche.

Les études menées durant cette thèse ont mis en évidence la formation de nombreux intermédiaires d'oxydation qui avaient été peu étudiés auparavant. Parmi les produits d'oxydation identifiés, on trouve une variété de composés hydroperoxydiques, tels que les hydroperoxydes, les hydroperoxydes oléfiniques, les cétohydroperoxydes, les dihydroperoxydes oléfiniques, ainsi que les hydroxy-hydroperoxydes oléfiniques, et des molécules poly-oxygénées résultant d'au moins trois additions successives de molécules d'oxygène sur le radical issu du carburant. À cela s'ajoutent les éthers cycliques oléfiniques et les composés carbonylés oléfiniques. Nous avons également observé une formation remarquable des céto/aldo-acides carboxyliques, probablement issue de la décomposition des cétohydroperoxydes selon différents mécanismes, tels que le mécanisme de Korcek.

En ce qui concerne la consommation des réactifs ou la formation de produits en fonction de température, nous avons tracé l'évolution de la fraction molaire de certaines espèces formées au cours de l'oxydation des hydrocarbures étudiés, quantifiées par FID, TCD et FTIR. De plus, nous avons tracé les profils des signaux HRMS des CHPs et des dicétones, avec leurs isomères, formés au cours de l'oxydation du limonène dans le JSR. En l'absence de standards, il n'a pas été possible de quantifier les espèces détectées par HRMS et de tracer l'évolution des fractions molaires en fonction de la température pour les espèces spécifiques de la flamme froide, telles que les hydroperoxydes, les cétohydroperoxydes et les composés hautement oxygénés. Au cours de cette étude, nous avons proposé et présenté des voies réactionnelles pouvant expliquer la formation des produits oxygénés, tels que les crésols, les acides carboxyliques, les dicarbonylés résultant de l'ouverture du cycle et les espèces hautement oxygénées, mettant particulièrement en évidence le mécanisme de Korcek et le mécanisme de Waddington concernant les doubles liaisons exo-cyclique et endo-cyclique des hydrocarbures. Pour ce dernier mécanisme, nous avons découvert qu'il est important au cours de l'oxydation du limonène, tandis qu'il est d'une importance mineure au cours de l'oxydation des isomères du méthyl-cyclohexène MCHX, ou n'a pas lieu, étant donné que les produits résultant de ce mécanisme n'ont pas été détectés parmi les produits d'oxydation de ces hydrocarbures.

Après la comparaison des produits d'oxydation des isomères MCHX, nous avons observé qu'ils partagent 1108 formules chimiques. De plus, nous avons constaté la présence de produits communs aux trois hydrocarbures, ainsi que des produits appartenant à la même famille chimique, contenant les mêmes fonctions chimiques, malgré des variations de leurs importances relatives selon l'hydrocarbure. Cette observation suggère qu'au cours de l'oxydation de ces trois isomères, des mécanismes cinétiques similaires ont été impliqués dans la formation de ces produits. Enfin, les trois hydrocarbures ont montré une cinétique comparable dans les conditions d'oxydation étudiées ici.

En utilisant des outils graphiques tels que les diagrammes Van Krevelen, le rapport maximal du carbonyle, l'indice d'aromaticité modifié et équivalent, nous avons pu obtenir une vue d'ensemble assez détaillée de la nature des produits formés au cours de l'oxydation des isomères de méthyl cyclohexène. Parmi ces espèces, nous avons trouvé des composés aromatiques et poly-aromatiques condensés, ce qui est rarement observé dans le domaine de la flamme froide. Les mécanismes conduisant à la formation de ces composés restent encore inconnus.

Finalement, nous avons observé une similitude entre l'oxydation des isomères du MCHX et celle du limonène, confirmée par une similarité marquée au niveau des familles chimiques et des groupes fonctionnels des produits formés lors de l'oxydation de ces hydrocarbures. Cette observation souligne l'importance d'étudier l'oxydation des composés modèles plus simples pour mieux comprendre la cinétique d'oxydation du limonène, établissant ainsi des liens significatifs entre la structure moléculaire des composés étudiés et leurs réactions d'oxydation. Les données expérimentales recueillies au cours de cette thèse jettent donc les bases d'une compréhension approfondie des processus réactionnels impliqués dans l'oxydation des hydrocarbures cycliques insaturés complexes, en particulier dans le domaine de la flamme froide, et pourront contribuer à l'élaboration de modèles cinétiques.

Plusieurs perspectives peuvent être envisagées pour approfondir notre compréhension des processus étudiés. Les paragraphes suivants explorent ces possibilités.

Dans le cadre de cette étude, nous avons oxydé le limonène en introduisant 10000 ppm dans le JSR sous une pression atmosphérique en présence d'un excès d'oxygène ($\phi = 0,5$). Pour oxyder les isomères du MCHX, nous avons introduit 3000 ppm sous une pression de 10 bar également en présence d'un excès d'oxygène. Nous avons choisi ces conditions pour nous assurer que les isomères du MCHX réagissent. Il serait intéressant d'oxyder les isomères du MCHX dans les mêmes conditions que celles du limonène afin d'évaluer leur réactivité.

D'autres solvants que l'acétonitrile peuvent être testés pour dissoudre les produits d'oxydation, à condition qu'ils répondent à différentes exigences. Parmi celles-ci, on compte une volatilité modérée pour éviter la perte des produits lors du barbotage, une compatibilité avec les sources d'ionisation utilisées, une nature non-protique pour éviter toute réaction avec l'eau lourde et ainsi empêcher tout échange H/D avec les produits d'intérêt, ainsi que l'absence d'une fonction C=O pour éviter toute réaction avec la 2,4-DNPH. Le tétrahydrofurane (C_4H_8O) répond à ces critères et pourrait être envisagé pour des essais.

Il existe d'autres méthodes pour collecter les produits d'oxydation émis par le JSR qui pourraient être développées. Parmi celles-ci, le piégeage par adsorption en utilisant des matériaux adsorbants disponibles dans le commerce (e.g., Amberlite™ XAD®-2). De plus, le piégeage cryogénique peut être envisagé, impliquant l'utilisation d'un dispositif de refroidissement pour condenser les gaz à des températures très basses, les transformant ainsi en liquide. Les gaz condensés peuvent ensuite être collectés dans un récipient approprié pour une analyse ultérieure.

Afin d'éviter toute perte du produit, l'échantillonnage des gaz d'oxydation par dissolution dans un solvant peut être contourné en couplant le JSR avec le spectromètre de masse Q-Exactive®. Cela nécessiterait l'installation d'une interface reliant la sortie du JSR à l'entrée de la source d'ionisation du spectromètre de masse. Cette méthode permettrait de détecter toutes les espèces formées au cours de l'oxydation, ayant un $m/z \geq 50$. Cependant, elle exclurait la possibilité de la séparation des produits par la chromatographie en phase liquide et la concentration par barbotage.

La méthode de séparation des composés par chromatographie en phase liquide peut être améliorée pour une meilleure séparation des produits d'oxydation, en particulier des isomères

fonctionnels et des isomères de position. De plus, l'utilisation d'autres colonnes chromatographiques peut être envisagée en complément de la colonne C18, comme la colonne C8, qui permet de séparer les produits moins polaires que ceux séparés par la colonne C18.

D'autres techniques séparatives peuvent être testées, tels que la spectrométrie à mobilité ionique (Ion Mobility Spectrometry IMS). Cette technique analytique permet de mesurer la mobilité des ions dans un gaz en présence d'un champ électrique. Elle est utilisée pour séparer, identifier et quantifier des composés ionisés en fonction de leur mobilité dans un gaz, ce qui permet de caractériser des échantillons complexes et de détecter des substances à des concentrations très faibles¹⁻³. En outre, elle pourrait être directement reliée à la sortie du JSR, offrant ainsi une analyse en temps réel des produits d'oxydation. Nous avons récemment acquis un équipement IMS et nous sommes actuellement en train de réaliser des tests pour développer une méthode d'analyse adaptée à nos échantillons d'oxydation. L'objectif est de détecter et de séparer le maximum de produits présents.

Les standards de certains des produits d'oxydation sont disponibles commercialement. Un étalonnage peut être réalisé afin de quantifier ces espèces dans les échantillons d'oxydation. Cependant, une légère erreur peut survenir si une partie de ces composés n'est pas dissoute dans le solvant utilisé pour le barbotage.

Concernant l'ionisation des espèces afin de les détecter par la spectrométrie de masse, en complément de l'APCI, d'autres sources d'ionisation peuvent être testées, telles que l'ionisation par photo-ionisation à pression atmosphérique (APPI). Cette source est particulièrement efficace pour ioniser les petites molécules ayant une faible polarité. En conséquence, elle permettrait éventuellement de détecter plus d'espèces dans les échantillons d'oxydation, enrichissant ainsi l'analyse.

Pour détecter les petites espèces ayant un $m/z < 50$ par HRMS, d'autres types de spectromètres de masse que l'Orbitrap Q-Exactive® peuvent être utilisés, tels que le spectromètre de masse à temps de vol (TOF). De plus, pour caractériser plus précisément les intermédiaires d'oxydation, il est judicieux d'explorer d'autres spectromètres de masse haute résolution permettant de réaliser des fragmentations multiples (MS^n), avec une énergie de collision inférieure à 10 eV, offrant ainsi une vue détaillée de la structure et de la composition des espèces détectées.

Après avoir établi une base de données expérimentale sur l'oxydation des alcènes cycliques insaturés étudiés dans le cadre de cette thèse, il serait pertinent d'élaborer un modèle cinétique d'oxydation sur la base des profils de fractions molaires obtenus par GC-FID/TCD/MS.

Références bibliographiques

1. Kanu, A. B.; Dwivedi, P.; Tam, M.; Matz, L.; Hill, H. H., Jr., Ion mobility-mass spectrometry. *Journal of mass spectrometry : JMS* **2008**, *43* (1), 1-22.
2. Dodds, J. N.; Baker, E. S., Ion Mobility Spectrometry: Fundamental Concepts, Instrumentation, Applications, and the Road Ahead. *J Am Soc Mass Spectrom* **2019**, *30* (11), 2185-2195.
3. Gabelica, V.; Shvartsburg, A. A.; Afonso, C.; Barran, P.; Benesch, J. L. P.; Bleiholder, C.; Bowers, M. T.; Bilbao, A.; Bush, M. F.; Campbell, J. L.; Campuzano, I. D. G.; Causon, T.; Clowers, B. H.; Creaser, C. S.; De Pauw, E.; Far, J.; Fernandez-Lima, F.; Fjeldsted, J. C.; Giles, K.; Groessl, M.; Hogan Jr, C. J.; Hann, S.; Kim, H. I.; Kurulugama, R. T.; May, J. C.; McLean, J. A.; Pagel, K.; Richardson, K.; Ridgeway, M. E.; Rosu, F.; Sobott, F.; Thalassinos, K.; Valentine, S. J.; Wytenbach,

T., Recommendations for reporting ion mobility Mass Spectrometry measurements. *Mass spectrometry reviews* **2019**, 38 (3), 291-320.

Les résultats de cette thèse ont été publiés dans plusieurs articles et présentés lors de diverses conférences.

1. Publications d'articles dans des revues scientifiques

Zahraa Dbouk, Nesrine Belhadj, Maxence Lailliau, Roland Benoit, and Philippe Dagaut. **"Characterization of the Autoxidation of Terpenes at Elevated Temperature Using High-Resolution Mass Spectrometry: Formation of Ketohydroperoxides and Highly Oxidized Products from Limonene."** Journal of Physical Chemistry A 126, no. 48 (2022-12-08 2022): 9087-96. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.2c06323>.

Zahraa Dbouk, Nesrine Belhadj, Maxence Lailliau, Roland Benoit, and Philippe Dagaut. **"On the Autoxidation of Terpenes: Detection of Oxygenated and Aromatic Products."** Fuel 358 (2024/02/15/ 2024): 130306. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130306>.

Zahraa Dbouk, Nesrine Belhadj, Maxence Lailliau, Guillaume Dayma, Philippe Dagaut, and Roland Benoit. **"Normal Butane Oxidation: Measurements of Autoxidation Products in a Jet-Stirred Reactor."** Fuel 350 (2023 2023): 128865. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128865>.

Nesrine Belhadj, **Zahraa Dbouk**, Maxence Lailliau, Roland Benoit, Bruno Moreau, Fabrice Foucher, and Philippe Dagaut. **"Low-Temperature Oxidation of Di-N-Butyl Ether in a Motored Homogeneous Charge Compression Ignition (Hcci) Engine: Comparison of Characteristic Products with Rcm and Jsr Speciation by Orbitrap."** Energy & Fuels 36, no. 11 (2022 2022): 5885-96. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00749>.

Nesrine Belhadj, Maxence Lailliau, **Zahraa Dbouk**, Roland Benoit, Bruno Moreau, Fabrice Foucher, and Philippe Dagaut. **"Gasoline Surrogate Oxidation in a Motored Engine, a Jsr, and a Rcm: Characterization of Cool-Flame Products by High-Resolution Mass Spectrometry."** Energy & Fuels 36, no. 7 (2022-04-07 2022): 3893-908. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00259>.

Roland Benoit, Nesrine Belhadj, **Zahraa Dbouk**, Maxence Lailliau, and Philippe Dagaut. **"On the Formation of Highly Oxidized Pollutants by Autoxidation of Terpenes under Low-Temperature-Combustion Conditions: The Case of Limonene and α -Pinene."** Atmospheric Chemistry and Physics 23, no. 10 (2023 2023): 5715-33. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-23-5715-2023>.

2. Publications d'articles dans des conférences scientifiques

Philippe Dagaut, **Zahraa Dbouk**, Nesrine Belhadj, Maxence Lailliau, and Roland Benoit, **"Characterization of the Combustion of Terpene Biofuels with the Help of High-Resolution Mass Spectrometry."** ACS Spring 2024, New Orleans (LA), United States, 2024-03-17, 2024, <https://hal.science/hal-04528431>.

Philippe Dagaut, **Zahraa Dbouk**, Nesrine Belhadj, Maxence Lailliau, and Roland Benoit. "**On the Combustion of Terpenes Biofuels.**" INFUB-14, Algrave, Portugal, 2024-04-02, 2024, <https://hal.science/hal-04528441>.

Philippe Dagaut, **Zahraa Dbouk**, Nesrine Belhadj, Roland Benoit, and Maxence Lailliau. "**Towards a Better Understanding of the Complex Oxidation Processes Occurring in Cool Flames.**" The 61st Japanese Combustion Symposium, Akita, Japan, 2023-11-15, 2023, <https://univ-orleans.hal.science/hal-04385196>.

Philippe Dagaut, **Zahraa Dbouk**, Nesrine Belhadj, Roland Benoit, and Maxence Lailliau. "**Unravelling the Complex Oxidation Processes Occurring under Cool Flame Conditions.**" 20th International Conference on Flow Dynamics (ICFD2023). Sendai (JP), Japan, 2023. Originally published as Proceedings of the 20th International Conference on Flow Dynamics (ICFD2023).

Philippe Dagaut, **Zahraa Dbouk**, Nesrine Belhadj, Maxence Lailliau, and Roland Benoit, "**Laboratory Studies of the Combustion of Terpenes Biofuels and Pollutants Characterization.**" 4th International Conference on Biofuels and Bioenergy, London, United Kingdom, 2023-10-12, 2023, <https://hal.science/hal-04244344>.

3. Présentations orales et par affiches

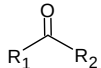
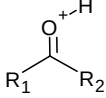
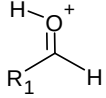
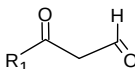
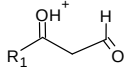
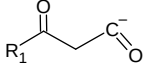
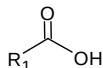
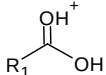
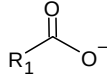
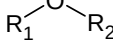
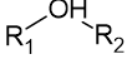
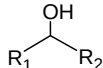
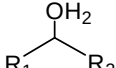
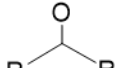
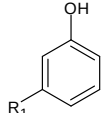
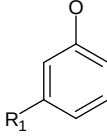
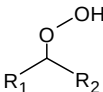
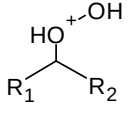
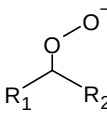
J'ai eu l'opportunité présenter mes travaux lors d'événements scientifiques, aussi bien au niveau national qu'international :

- Présentation orale lors d'une conférence internationale : MCS-12 à Louxor, Égypte, en janvier 2023 : **Zahraa Dbouk**, Nesrine Belhadj, Maxence Lailliau, Guillaume Dayma, Philippe Dagaut, and Roland Benoit. "**Normal Butane Oxidation: Measurements of Autoxidation Products in a Jet-Stirred Reactor**".
- Présentation d'un poster lors du 15ème Congrès de l'Association Francophone des Sciences Séparatives (SEP23) à Paris, France, du 28 au 30 mars 2023, ainsi que lors des journées de la section régionale Centre-Ouest à Orléans, France, les 15 et 16 juin 2023 : "**Caractérisation des produits d'oxydation d'un monoterpène par spectrométrie de masse haute résolution : Formation de produits oxygénés complexes**" : **Zahraa Dbouk**, Nesrine Belhadj, Maxence Lailliau, Guillaume Dayma, Philippe Dagaut, and Roland Benoit.

Annexe

Annexe du Chapitre II

Tableau S. 1. Ionisation en deux modes, positif et négatif, appliquée à pression atmosphérique, aux fonctions chimiques des intermédiaires d'oxydation. Le signe (-) indique une ionisation inefficace, (+) indique une ionisation modérée, et (++) indique une ionisation très efficace.

Familles/ Fonctions chimiques	Forme d'ion en mode positif	Forme d'ion en mode négatif	Efficacité d'ionisation en mode positif	Efficacité d'ionisation en négatif
Cétone 		/	+	-
Aldéhyde 			+	+
Céto-aldéhyde 			++	+
Acide carboxylique 			+	++
Ether 		/	++	-
Hydroxyle (fonction liée à une molécule linéaire) 			+	++
Hydroxyle (fonction liée à un cycle aromatique) 	/		-	++
Hydroperoxyde 			+	++

Ester $\text{R}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_2$	$\text{R}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^+-\text{R}_2$ $\text{R}_1-\text{C}(\text{OH}^+)=\text{O}-\text{R}_2$	/	++	-
Alcènes $\text{R}_1-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}_2$	$\text{R}_1-\text{CH}^+-\text{CH}=\text{R}_2$	/	+	-
Alcane $\text{R}_1-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}_2$	/	/	-	-

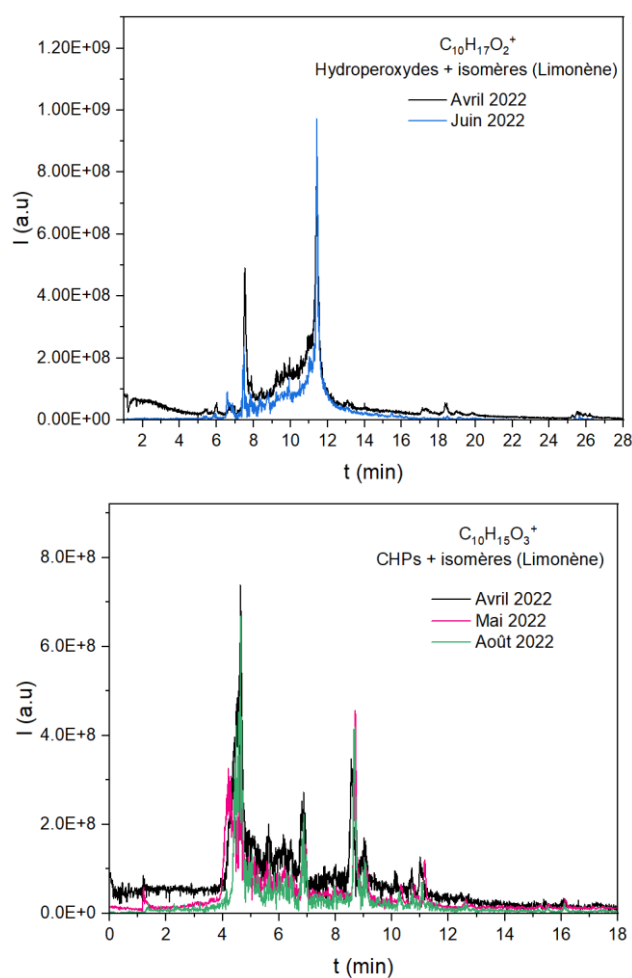


Figure S. 1. Etude de la stabilité des hydroperoxydes (C₁₀H₁₇O₂⁺, *m/z* 169,1223) et des CHPs (C₁₀H₁₅O₃⁺, *m/z* 183,1016), ainsi que leurs isomères en fonction du temps (conservation à -15 °C). Exemple du signal UHPLC-HRMS (APCI positif) des CHPs et des hydroperoxydes formés lors de l'oxydation du limonène dans le JSR.

➔ Les intermédiaires d'oxydation restent stables pendant plusieurs semaines.

Annexe du Chapitre III

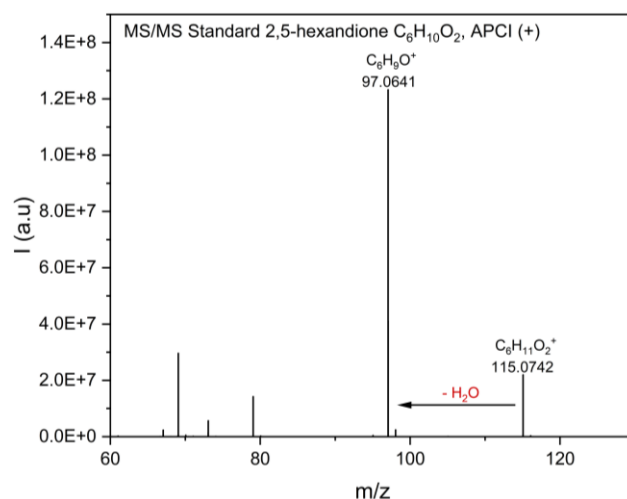
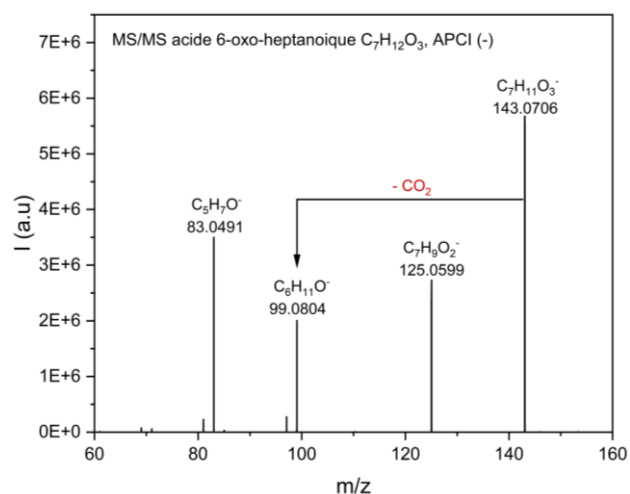


Figure S. 2. Spectre MS/MS en mode positif du standard 2,5-hexandione $C_6H_{10}O_2$. Le fragment principal obtenu après une fragmentation à 10 eV dans l'HCD correspond à la perte de H_2O à partir de l'ion parent.

(a)



(b)

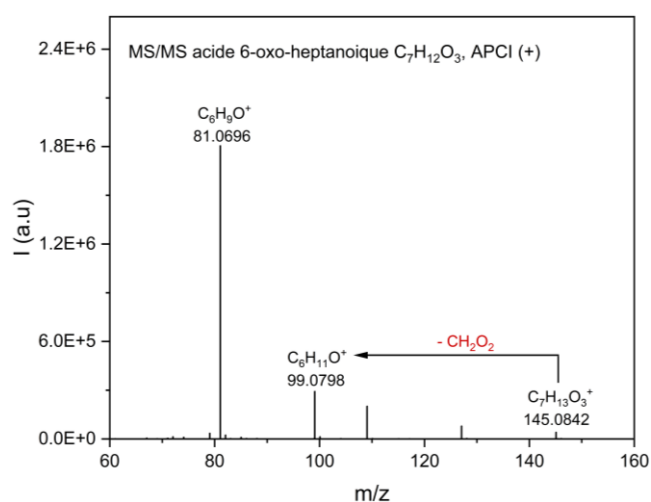
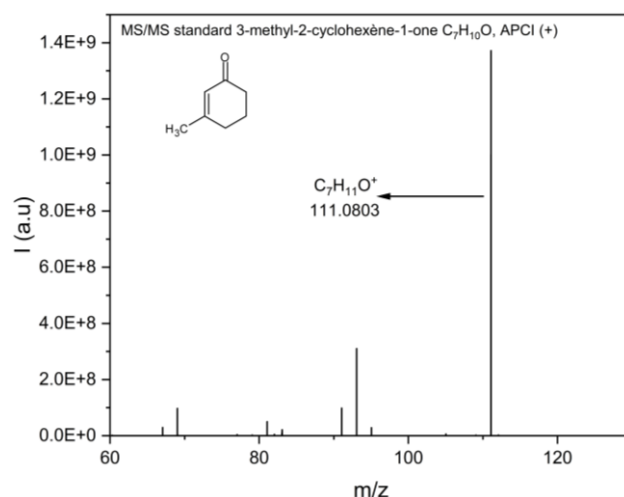


Figure S. 3. Spectres de fragmentation MS/MS de l'acide 6-oxo-heptanoïque $C_{10}H_{16}O_3$ en mode négatif (a) et positif (b). L'ion déprotoné de l'acide subit la perte de CO_2 lors de la collision à haute énergie dans l'HCD, tandis que l'ion protoné subit la perte de CH_2O_2 .

(a)



(b)

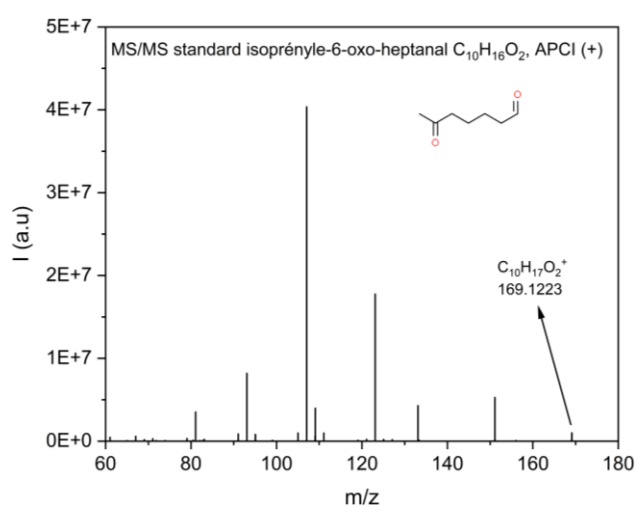
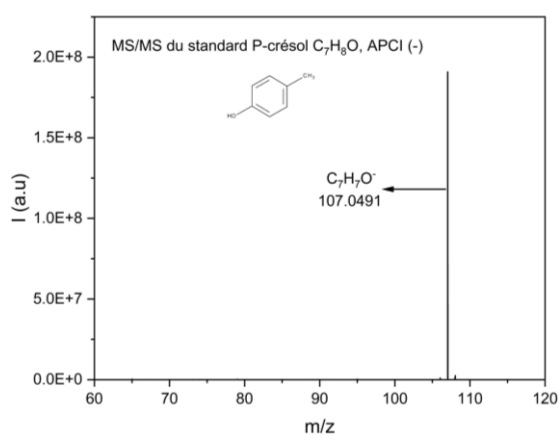


Figure S. 4. Spectres MS/MS des standards 3-méthyl-2-cyclohexène-1-one ($C_7H_{10}O$) (a) et isoprényle-6-oxo-heptanal (b) en mode d'ionisation positif. On constate une fragmentation limitée du standard $C_7H_{10}O$, avec une intensité de l'ion parent nettement supérieure à celle des fragments (10 fois plus élevée) contrairement à ce qui est observé pour le standard linéaire $C_{10}H_{16}O_2$.

(a)



(b)

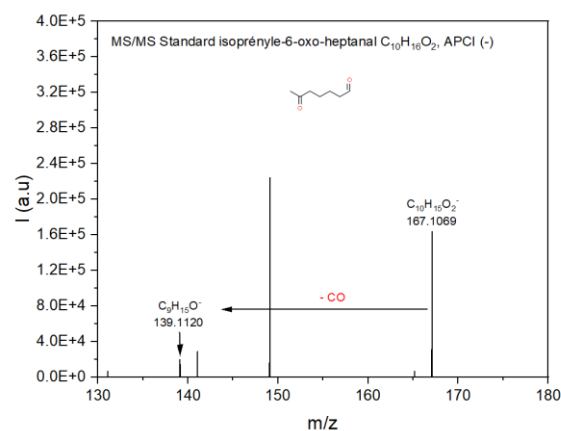


Figure S. 5. (a) Spectre MS/MS du para-crésol (C_7H_8O) ionisé en mode négatif et soumis à une fragmentation à 10 eV dans l'HD. Aucune fragmentation n'a été observée. (b) Spectre MS/MS du standard isoprényle-6-oxo-heptanal en mode d'ionisation négatif. Une perte de $C=O$ est détectée, résultante de la dissociation de la fonction aldéhyde déprotonée.

Annexe du Chapitre IV

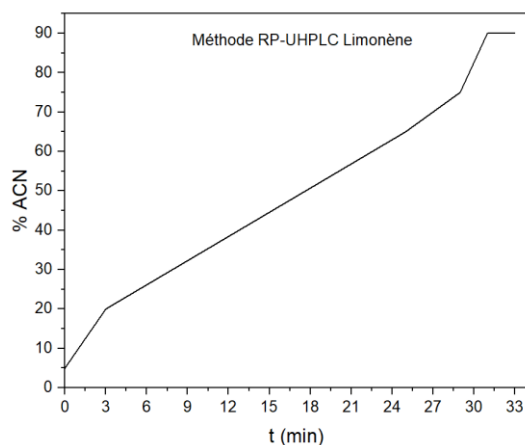


Figure S. 6. Méthode RP-UHPLC utilisée pour la séparation des différents produits issus de l'oxydation du limonène dans le JSR à une pression atmosphérique. Le débit de la phase mobile est de 250 $\mu\text{L}/\text{min}$.

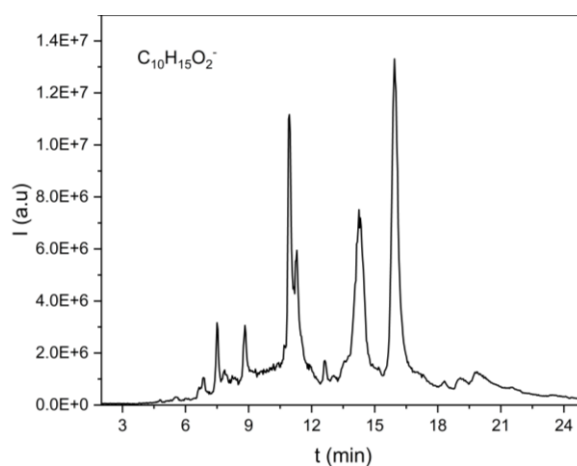
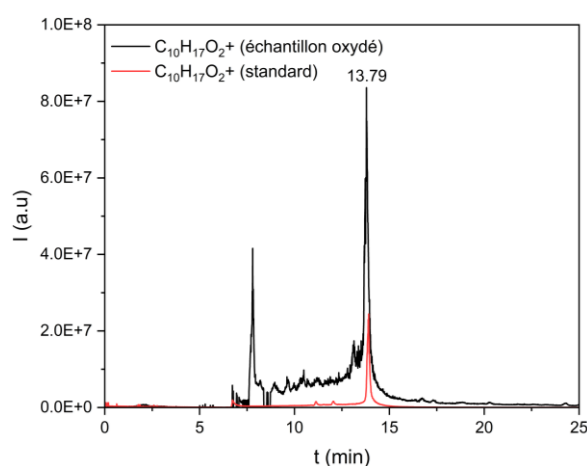


Figure S.7. Signal RP-UHPLC-HRMS (APCI négatif) des isomères $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2^-$ (m/z 167.1077) formés lors de l'oxydation de limonène dans le JSR (10000 ppm, 1,013 bar, $T = 640\text{ K}$, $\phi = 0.5$, $\tau = 1,5\text{ s}$).

(a)



(b)

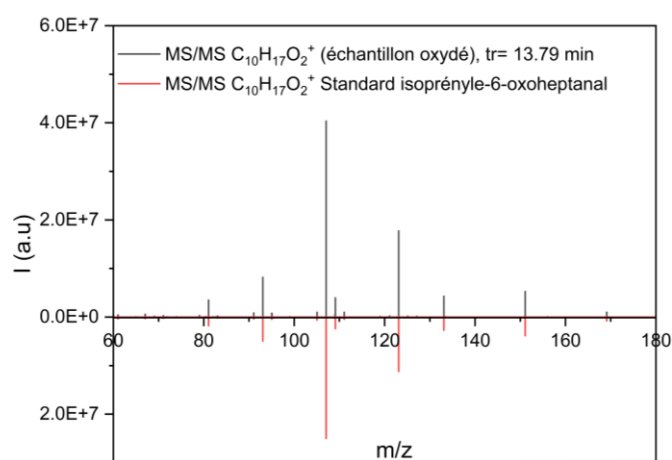


Figure S. 8. (a) Les chromatogrammes des isomères $C_{10}H_{16}O_2$ obtenus lors de l'oxydation du limonène (en noir) et du standard d'isoprényle-6-oxoheptanal, $C_{10}H_{16}O_2$ (en rouge). (b) Les spectres MS/MS des isomères $C_{10}H_{16}O_2$ élués à $t_r = 13.79$ min (en noir) et du standard d'isoprényle-6-oxoheptanal (en rouge). Les spectres MS/MS sont identiques, confirmant ainsi la présence de cette espèce dans l'échantillon de limonène oxydé et son élution à $t_r = 13.79$ min. Ces analyses ont été réalisées à l'aide de la RP-UHPLC-APCI (+)-HRMS.

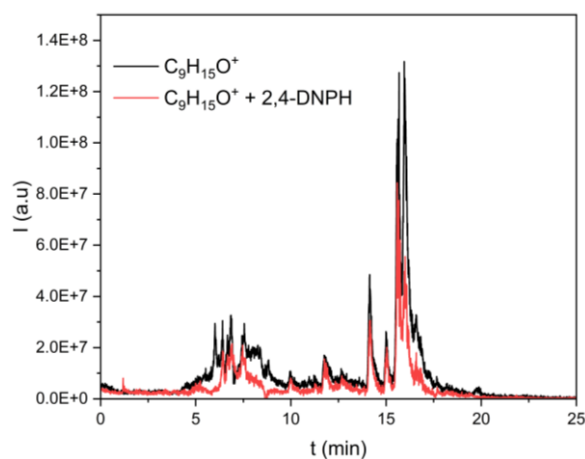


Figure S. 9. Signal RP-UHPLC-HRMS (APCI positif) des isomères $C_9H_{15}O^+$ (m/z 139.1117) avant (noir) et après (rouge) une réaction avec la 2,4-DNPH.

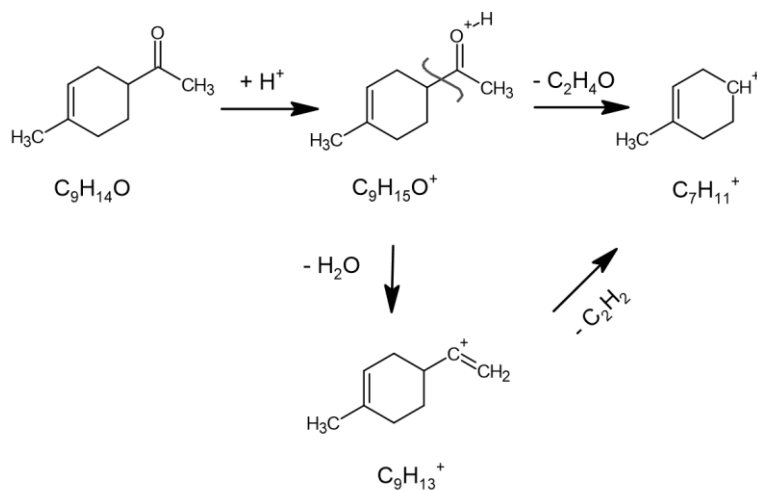


Schéma S. 1. Mécanisme de fragmentation proposé pour le limonacétone protoné $C_9H_{15}O^+$.

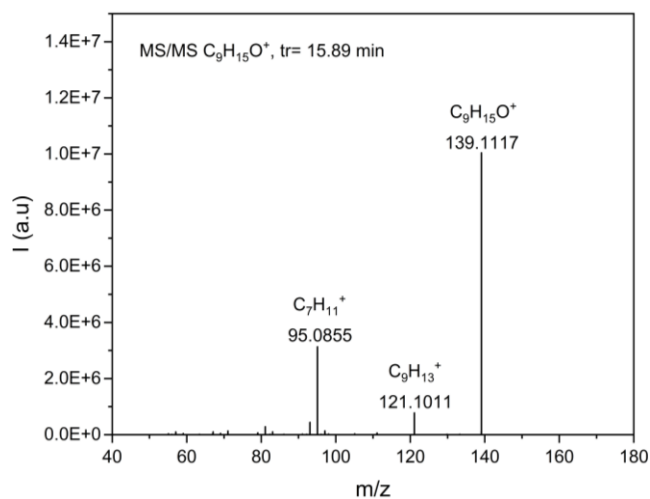


Figure S.10. Spectre MS/MS d'un isomère $C_9H_{14}O$ ionisé en APCI(+) et élué à un $tr= 15.89$ min.

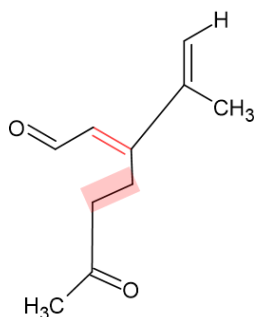


Figure S. 11. Isomère $C_{10}H_{14}O_2$ obtenu à partir de l'isoprenyl-6-oxoheptanal $C_{10}H_{16}O_2$. La liaison entre les deux atomes de carbone indiquée en rose présente la plus faible énergie de dissociation parmi toutes les autres liaisons C-C.

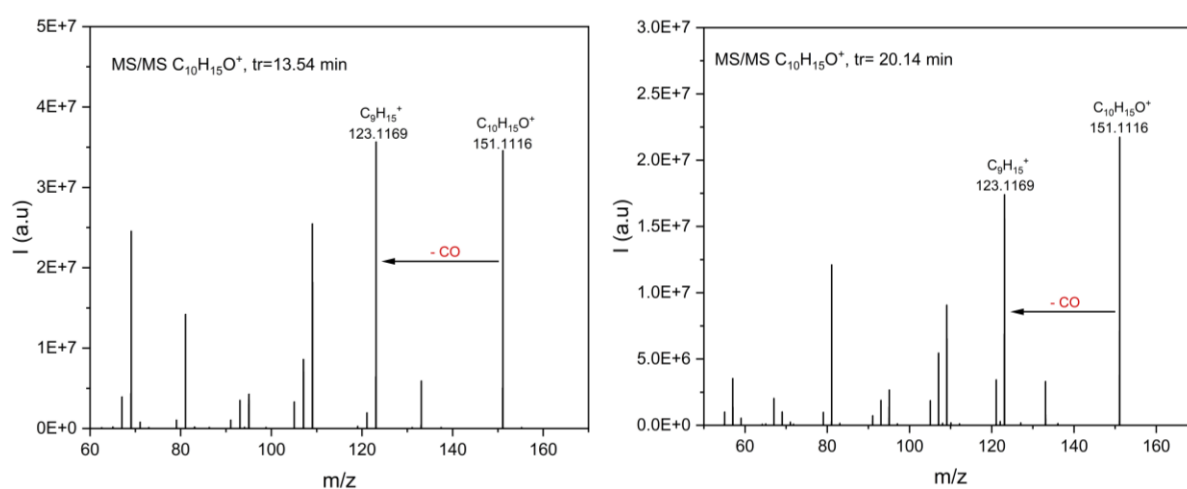


Figure S. 12. Spectres MS/MS en mode positif des isomères $C_{10}H_{14}O$ élués à $tr=13.54$ min (à droite) et à $tr=20.14$ min (à gauche). Dans les deux spectres, le fragment $C_9H_{15}^+$ correspondant à $[C_{10}H_{15}O^+ - CO]$ est le fragment prédominant, ce qui indique que les isomères sont des aldéhydes.

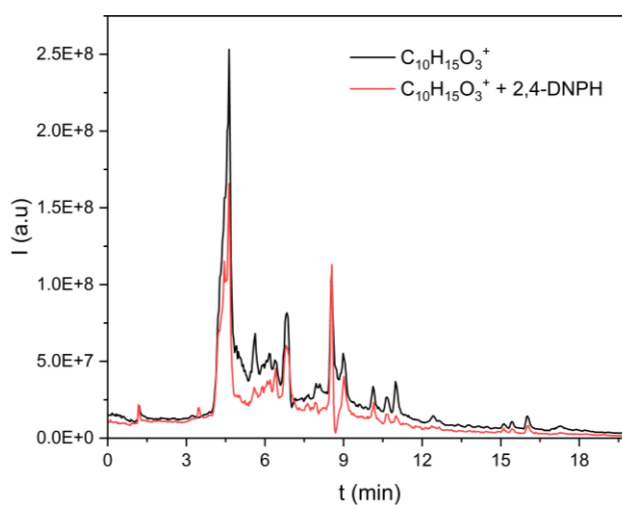
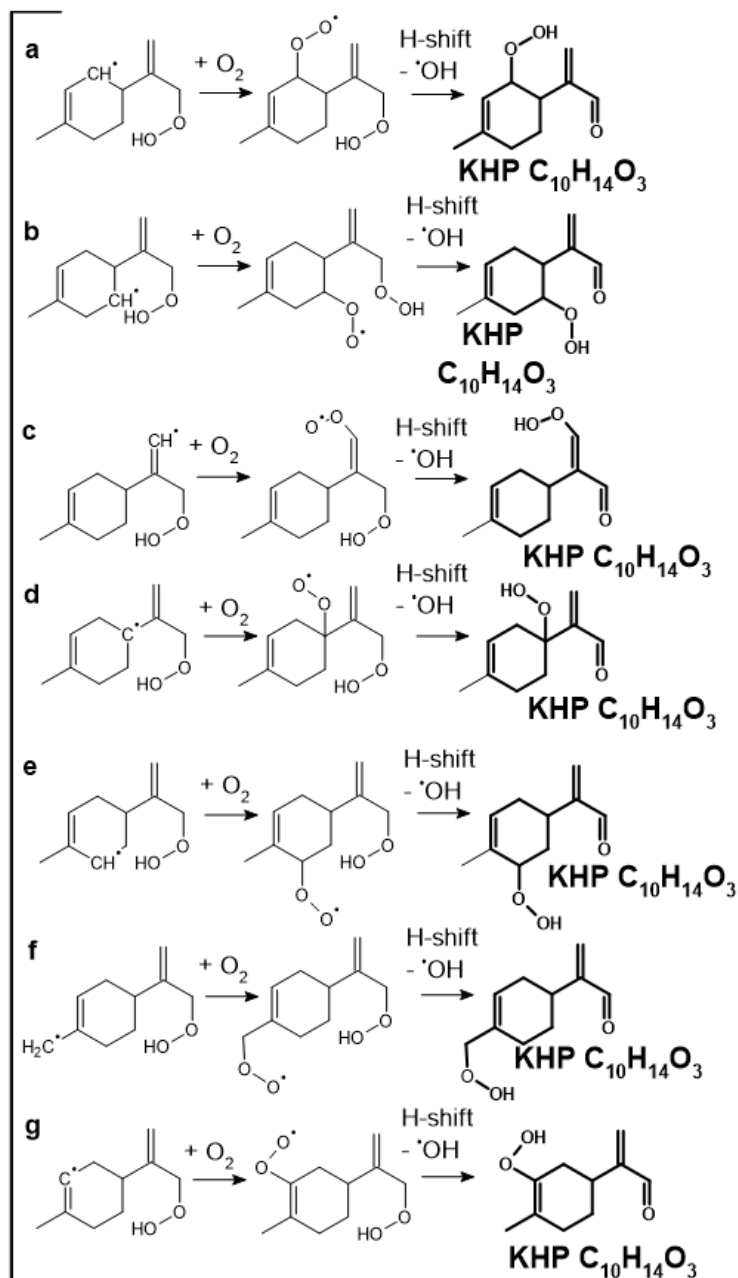
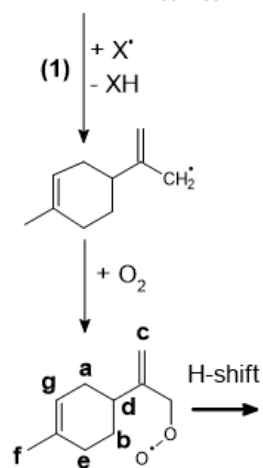
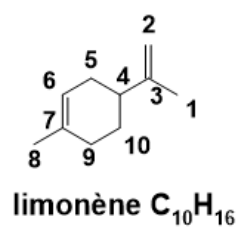


Figure S. 13. Chromatogrammes des isomères $C_{10}H_{14}O_3$ ionisés en APCI (+) ($C_{10}H_{15}O_3^+$, m/z 183.1015) avant (noir) et après (rouge) la réaction avec la 2,4-DNPH.

Schéma S. 2. Mécanismes de formation des CHPs (KHP) $C_{10}H_{14}O_3$.

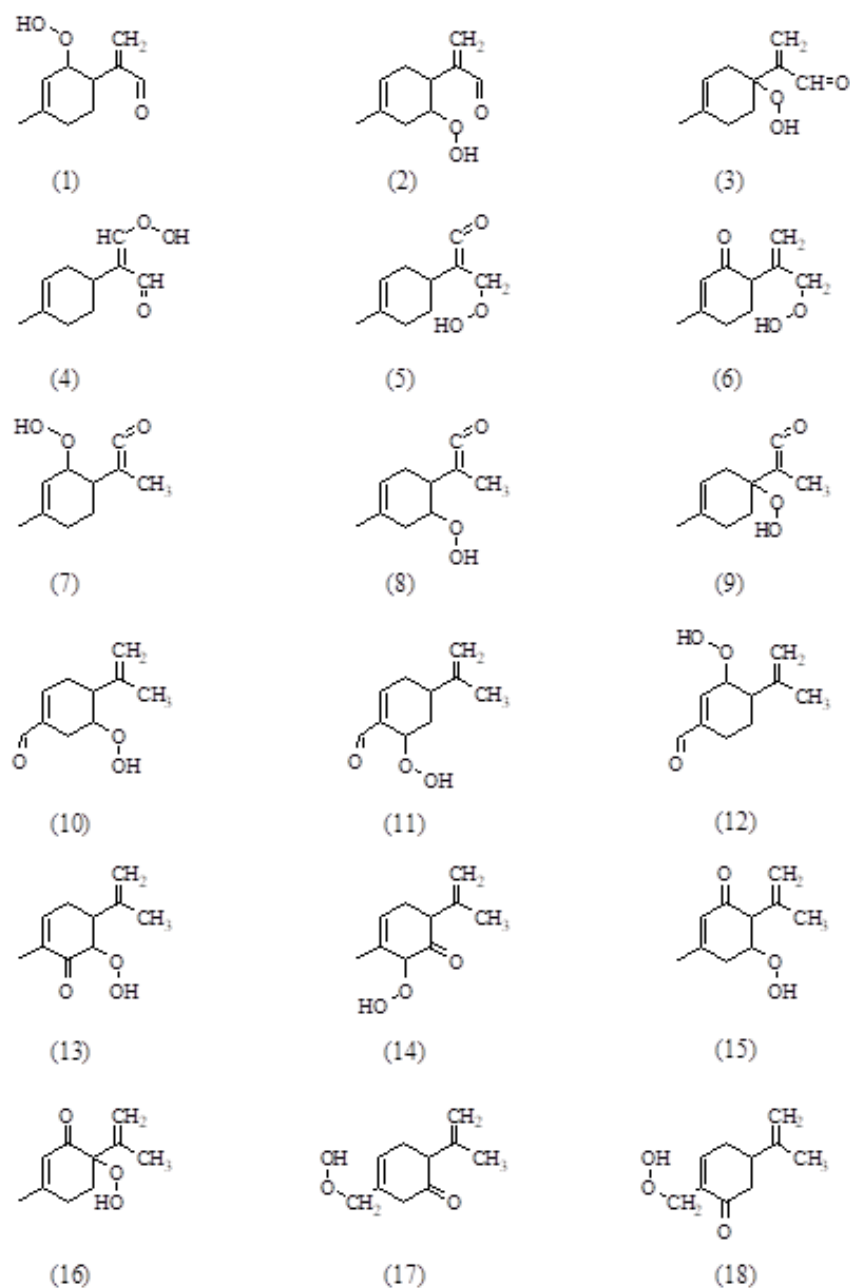


Figure S. 14. Isomères possibles de CHPs formés à partir du limonène.

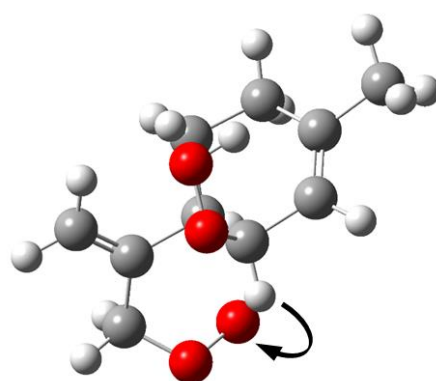


Figure S. 15. Schéma du transfert d'atome d'hydrogène conduisant à la formation du CHP #6. On peut observer que le -O-O• (en bas) est proche de l'atome d'hydrogène qui va être arraché.

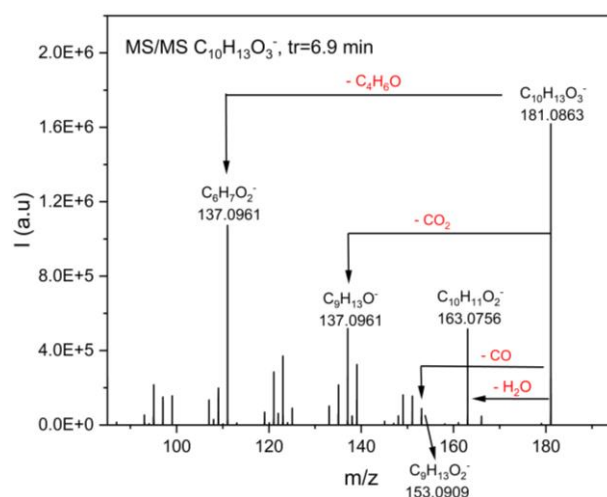


Figure S. 16. Spectre MS/MS d'un isomère $C_{10}H_{14}O_3$ ionisé en APCI (-) ($C_{10}H_{13}O_3^-$, m/z 181.0863). La perte de CO_2 à partir de l'ion parent indique la présence de la fonction acide.

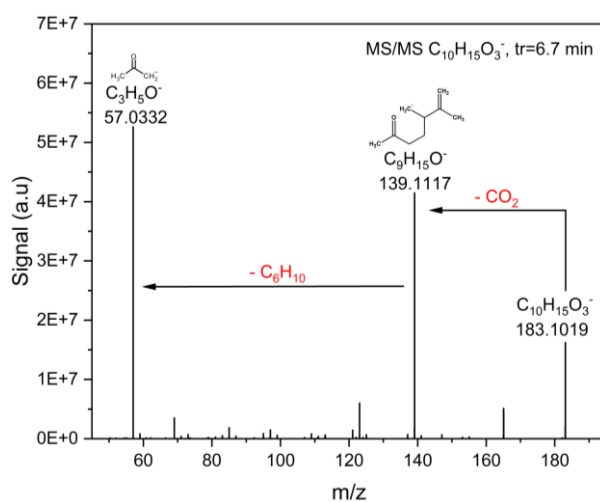


Figure S. 17. Spectre MS/MS d'isomère $C_{10}H_{16}O_3$, ionisé en APCI (-) et élué à tr=6.7 min.

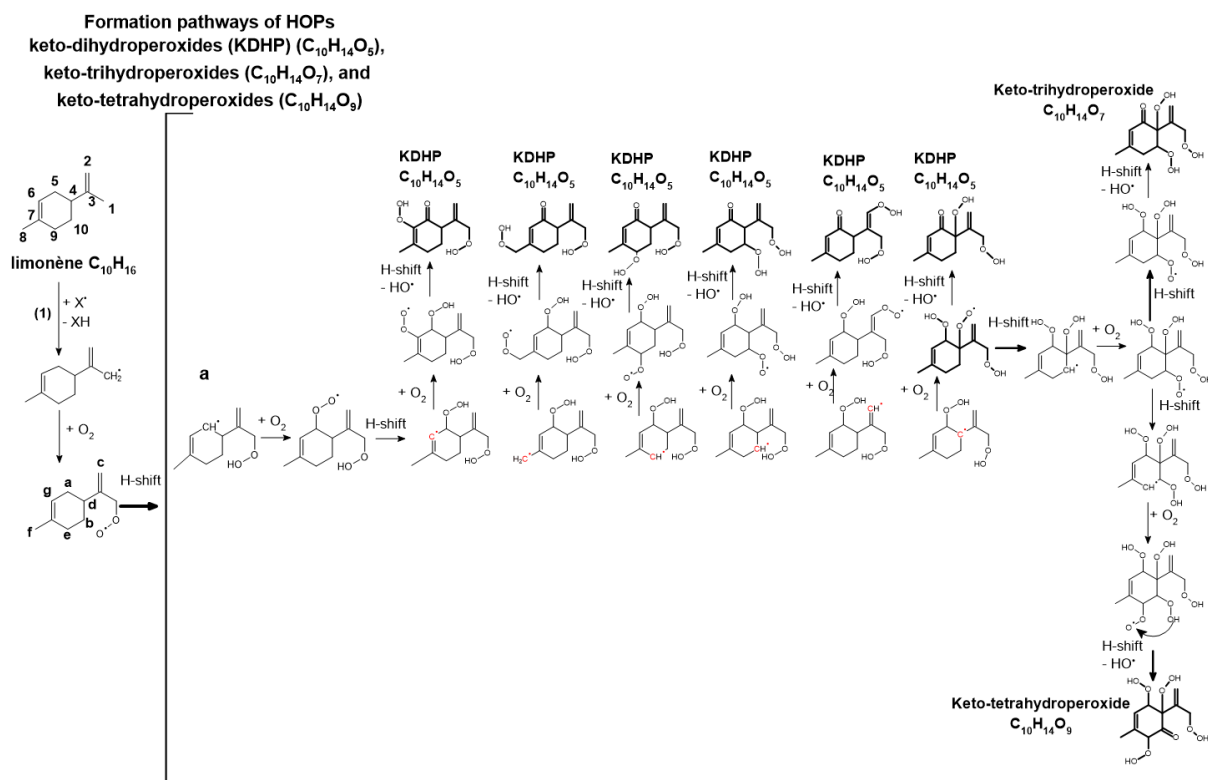


Schéma S. 3. Mécanismes de formations des produits poly-oxygénés.

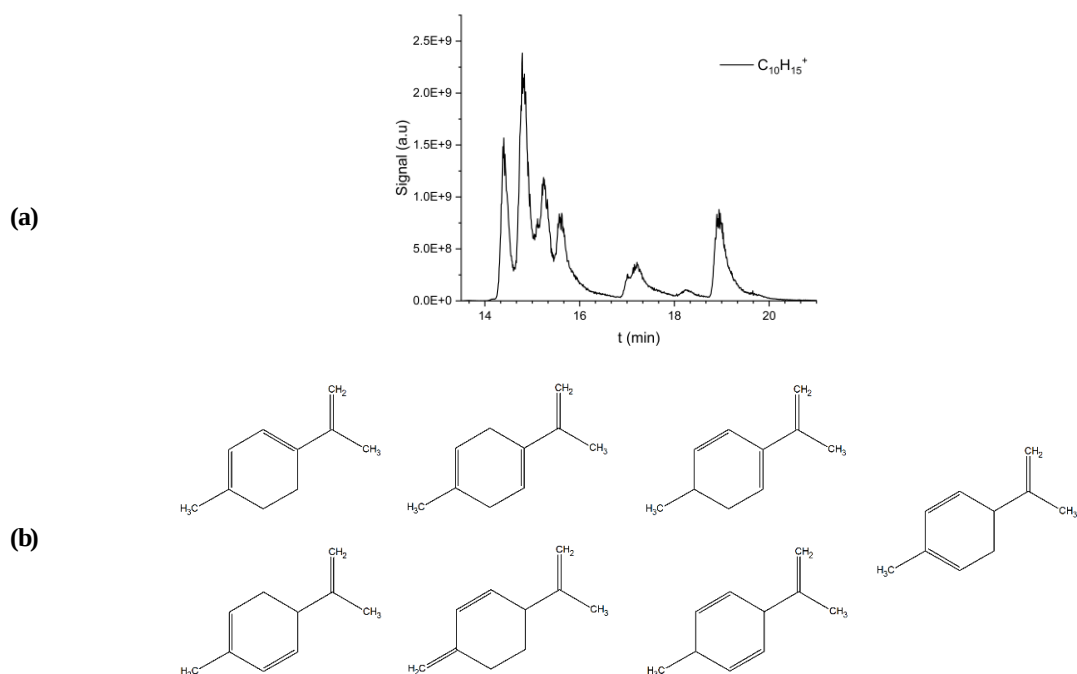


Figure S. 18. (a) Chromatogramme des isomères $C_{10}H_{14}$ ionisés en APCI (+) ($C_{10}H_{15}^+$, m/z 135,1168) et formés durant l'oxydation du limonène dans le JSR (100 00 ppm, 1,013 bar, $T = 540$ K, $\phi = 0.5$, $\tau = 1,5$ s). (b) Structure des isomères cycliques $C_{10}H_{14}$.

Tableau S. 2. Produits d'oxydation du limonène formés dans le JSR (10 000 ppm, 1,013 bar, T= 640 K, $\phi = 0,5$, $\tau = 1.5$ s). Le signal des intermédiaires d'oxydation, des échanges H/D, et des complexes obtenus suite à la réaction des produits d'oxydation avec la 2,4-DNPH a été obtenu à partir d'une analyse par RP- UHPLC-HRMS.

M (g/mol)	Formule chimique	Espèces	APCI (+)		APCI (-)	
			m/z (MH) ⁺	Signal (a.u)	m/z (MH) ⁻	Signal (a.u)
136	C ₉ H ₁₂ O		137.0960	1.30E9	135.0815	1.40E7
137	C ₉ H ₁₁ D ₁ O		138.1023	2.83E8	136.0878	SPIKE
316*	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₄		317.1244		315.10988	3.93E6
138	C ₉ H ₁₄ O	Limonacétone	139.1117	1.14E8	137.0962	4.39E6
139	C ₉ H ₁₃ D ₁ O	C ₉ H ₁₄ O + D ₂ O	140.1178	3.65E7	138.1024	1.28E6
320*	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₄		321.1191	1.72E5	317.1257	4.29E7
140	C ₈ H ₁₂ O ₂		141.0905	9.03E7	139.0755	1.01E8
141	C ₈ H ₁₁ D ₁ O ₂		142.0971	1.74E7	140.0816	4.19E7
142	C ₈ H ₁₀ D ₂ O ₂		143.1034	5.63E6	141.0880	3.89E6
320*	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₅		321.1191	1.72E5	319.1049	6.58E7
142	C ₈ H ₁₄ O ₂		143.1061	6.80E7	141.0911	9.31E6
143	C ₈ H ₁₃ D ₁ O ₂		144.1127	1.40E7	142.0973	7.95E5
144	C ₈ H ₁₂ D ₂ O ₂		145.1190	2.11E6	-	-
322*	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₅		323.1350	1.88E5	321.1206	4.81E6
150	C ₁₀ H ₁₄ O	Éther cyclique, cétone, ou aldéhyde	151.11174	1.38E8	149.096	6.72E6
151	C ₁₀ H ₁₃ D ₁ O		152.1178	1.91E8	150.1024	7.10E7
330*	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₄		331.1396	1.09E7	329.1259	4.53E7
152	C ₉ H ₁₂ O ₂		153.0907	1.19E9	151.0755	1.14E8

Annexe du Chapitre IV

153	C ₉ H ₁₁ D ₁ O ₂		154.0971	3.51E8	152.0818	1.72E7
154	C ₉ H ₁₀ D ₂ O ₂		155.1037	5.72E7	153.0850	5.46E6
332*	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₅		333.1188	2.15E5	331.1052	5.82E6
154	C ₉ H ₁₄ O ₂	Cétone ou aldéhyde	155.1063	1.54E9	153.0910	1.47E6
155	C ₉ H ₁₃ D ₁ O ₂		156.1126	2.59E9	154.0974	7.38E6
156	C ₉ H ₁₂ D ₂ O ₂		157.1160	4.38E7	155.1006	4.21E6
336*	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₅		335.1344	1.18E6	333.1209	7.53E6
156	C ₈ H ₁₂ O ₃		157.0855	1.51E7	155.0704	3.19E7
157	C ₈ H ₁₁ D ₁ O ₃		158.0920	1.07E7	156.0767	1.72E7
158	C ₈ H ₁₀ D ₂ O ₃		159.0982	4.09E6	157.0831	5.15E6
336*	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₆		337.1125	-	335.1000	3.02E6
158	C ₇ H ₁₀ O ₄	Acide 3.6-oxoheptanoïque	159.0646	3.91E6	157.0497	3.54E7
159	C ₇ H ₉ D ₁ O ₄		160.0712	7.50E5	158.0559	-
160	C ₇ H ₈ D ₂ O ₄		161.0774	1.91E5	159.0623	2.94E6
332*	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₇		333.0949	SPIKE	337.0793	4.22E5
164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Dicétones ou énols	165.0910	7.94E7	163.0760	1.01E8
165	C ₁₀ H ₁₁ D ₁ O ₂		166.0971	9.98E7	164.0819	3.05E7
166	C ₁₀ H ₁₀ D ₂ O ₂		167.1037	8.59E6	-	-
344*	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ O ₅		345.1188	5.21E5	343.10479	2.98E6
166	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	Hydroperoxydes insaturés ou céto-hydroxyle	167.10490	2.94E8	165.0906	2.77E7
167	C ₁₀ H ₁₃ D ₁ O ₂		168.11189	1.11E8	166.0966	1.69E7
168	C ₁₀ H ₁₂ D ₂ O ₂		169.1192	-	167.1046	-
346*	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₅		347.1392	1.69E6	343.1031	2.98E6
168	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	Isoprenyl-6-oxoheptanal ou diols	169.1223	1.68E8	167.1058	1.37E8
169	C ₁₀ H ₁₅ D ₁ O ₂		170.1274	1.48E8	168.1123	4.43E8

Annexe du Chapitre IV

170	C ₁₀ H ₁₄ D ₂ O ₂		171.1340	4.26E7	169.1186	6.78E7
348*	C ₁₆ H ₂₀ N ₄ O ₄		349.1489	4.28E7	347.1344	8.60E8
170	C ₉ H ₁₄ O ₃	Acide Limonique, céto-limonaldéhyde	171.1008	6.59E7	169.0860	1.01E7
171	C ₉ H ₁₃ D ₁ O ₃		172.1075	4.12E5	170.0925	8.46E6
172	C ₉ H ₁₂ D ₂ O ₃		173.1139	7.32E6	171.0988	6.79E6
348*	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₆		351.1293	3.50E5	349.1156	1.32E7
172	C ₈ H ₁₂ O ₄	Acide céto- limononique	173.0808	1.61E6	171.0655	5.65E
173	C ₈ H ₁₁ D ₁ O ₄		174.0869	3.53E5	172.0717	7.68E6
174	C ₈ H ₁₀ D ₂ O ₄		175.0932	4.72E5	173.0779	4.61E6
352*	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₇		353	-	351.0949	3.46E5
174	C ₈ H ₁₄ O ₄	3-isopropyl acide pentanedioïque	175.0958	2.55E6	173.0812	5.82E6
175	C ₈ H ₁₃ D ₁ O ₄		176.1026	3.22E5	174.0872	1.91E6
176	C ₈ H ₁₂ D ₂ O ₄		177.1089	2.12E5	175.0937	1.97E6
354*	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₇		355.1248	-	353.1102	7.01E5
174	C ₇ H ₁₀ O ₅	Acide cétonorlimonique, Acide 4- oxoheptanedioïque	175.0593	-	173.0448	1.08E7
175	C ₇ H ₉ D ₁ O ₅		176.0650	SPIKE	174.0510	2.55E6
176	C ₇ H ₈ D ₂ O ₅		177	-	175.0585	2.37E6
354*	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₈		355	-	353.0737	SPIKE
182	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	CHPs	183.1015	1.48E8	181.0865	7.65E7
183	C ₁₀ H ₁₃ D ₁ O ₃		184.1068	1.25E8	182.0927	5.94E7
184	C ₁₀ H ₁₂ D ₂ O ₃		185.1139	5.22E7	183.0988	2.53E7

Annexe du Chapitre IV

362*	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₆		363.1292	6.29E5	361.1157	8.78E6
184	C ₁₀ H ₁₆ O ₃	Acide Limononique	185.1172	8.98E7	185.1172	4E8
185	C ₁₀ H ₁₅ D ₁ O ₃		186.1216	1.16E7	184.1063	2.15E7
186	C ₁₀ H ₁₄ D ₂ O ₃		187.1286	8.32E6	185.1137	3.01E7
364*	C ₁₆ H ₂₀ N ₄ O ₆		365.1433	7.95E5	363.1297	7.56E7
186	C ₉ H ₁₄ O ₄	Acide céto-limononique ou acide di-carboxylique	187.0965	4.63E6	185.0817	5.40E7
187	C ₉ H ₁₃ D ₁ O ₄		188.1026	8.59E5	186.0877	1.27E7
188	C ₉ H ₁₂ D ₂ O ₄		189.1088	6.54E5	187.0940	4.16E6
366*	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₇		367.1248	-	365.1101	6.88E5
198	C ₁₀ H ₁₄ O ₄	HOMs	199.0964	5.94E6	197.08193	2.41E7
199	C ₁₀ H ₁₃ D ₁ O ₄		200.1026	4.96E6	198.0878	1.04E7
200	C ₁₀ H ₁₂ D ₂ O ₄		201.1085	1.77E6	199.0933	2.32E6
378*	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₇		3793.1248		377.1105	1.28E6
200	C ₁₀ H ₁₆ O ₄	Acide 7-hydroxy-limononique, Acide 2-hydroxy limononique, Acide 5-hydroxy limononique	201.1120	4.14E6	199.0975	1.63E7
201	C ₁₀ H ₁₅ D ₁ O ₄		202.1187	2.99E6	200.1035	2.30E7
202	C ₁₀ H ₁₄ D ₂ O ₄		203.1246	1.98E6	201.1100	1.83E7
380*	C ₁₆ H ₂₀ N ₄ O ₇		381.1404		379.1261	9.50E5
202	C ₉ H ₁₄ O ₅	5 ou acide 7-hydroxy-céto-limononique	203.09140	9.24E5	201.0768	1.51E7
203	C ₉ H ₁₃ D ₁ O ₅		-	-	202.0828	4.07E6
204	C ₁₉ H ₁₂ D ₂ O ₅		-	-	203.0894	5.86E6

Annexe du Chapitre IV

358*	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₈		-	-	357.0843	2.41E5
214	C ₁₀ H ₁₄ O ₅	HOMs	215.0913	2.76E6	213.0768	5.52E6
215	C ₁₀ H ₁₃ D ₁ O ₅		216.0973	6.41E5	214.0826	4.79E6
216	C ₁₀ H ₁₂ D ₂ O ₅		217.1035	5.01E5	215.0891	2.46E6
394*	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₈		395.11974	-	393.1057	3.72E5
216	C ₁₀ H ₁₆ O ₅		217.10705	3.37E6	215.0922	2.42E7
217	C ₁₀ H ₁₅ D ₁ O ₅		218.1131	8.21E5	216.0983	3.31E6
218	C ₁₀ H ₁₄ D ₂ O ₅		219.1193	5.99E5	217.1053	2.32E6
396*	C ₁₆ H ₂₀ N ₄ O ₈		-	-	-	-
234	C ₁₀ H ₁₈ O ₆		235.1176	-	233.1036	1.46E7
235	C ₁₀ H ₁₇ D ₁ O ₆		236.1238		234.1075	3.09E6
236*	C ₁₆ H ₂₂ N ₄ O ₉		415.1459	-	413.1314	-

Note : * Produits de réaction avec la 2,4-DNPH

Annexe du Chapitre V

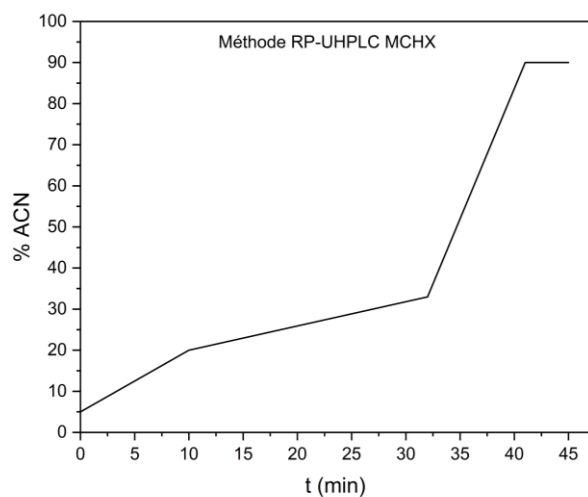


Figure S. 19. Méthode RP-UHPLC utilisée pour la séparation des différents produits issus de l'oxydation des trois isomères du MCHX dans le JSR à une pression de 10 bar. Le débit de la phase mobile est de 300 μ L/min.

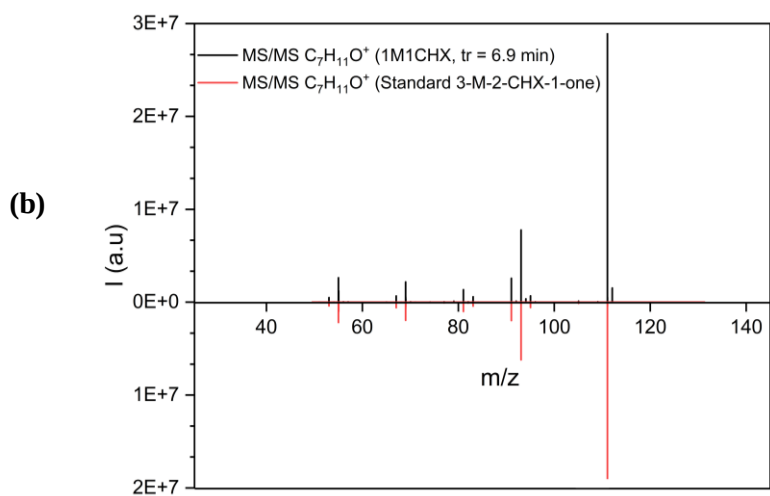
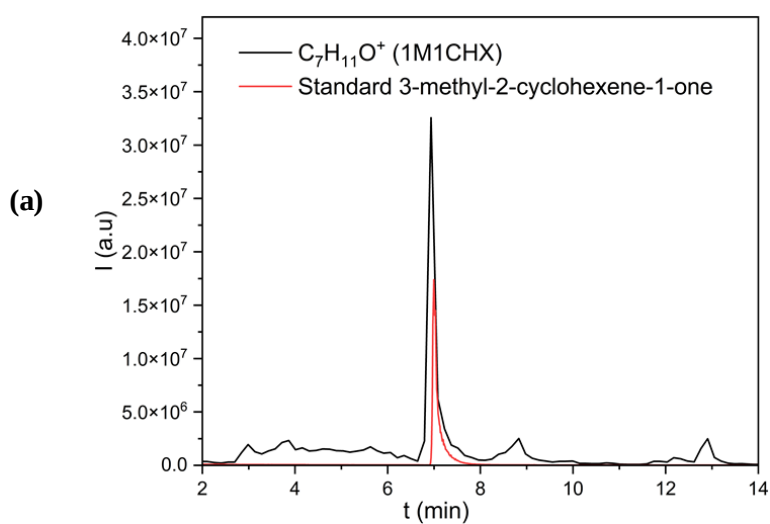


Figure S. 20. (a) Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O$ (en noir) et du standard de 3-méthyl-2-cyclohexène-1-one (en rouge). Le standard est élué au même temps de rétention que l'isomère principal du $C_7H_{10}O$. (b) Les spectres MS/MS de l'isomère $C_7H_{10}O$ principal et du standard de 3-méthyl-1-cyclohexène-2-one. Le standard présente le même spectre MS/MS que l'isomère principal ainsi que le même temps de rétention, confirmant qu'il s'agit de la même espèce.

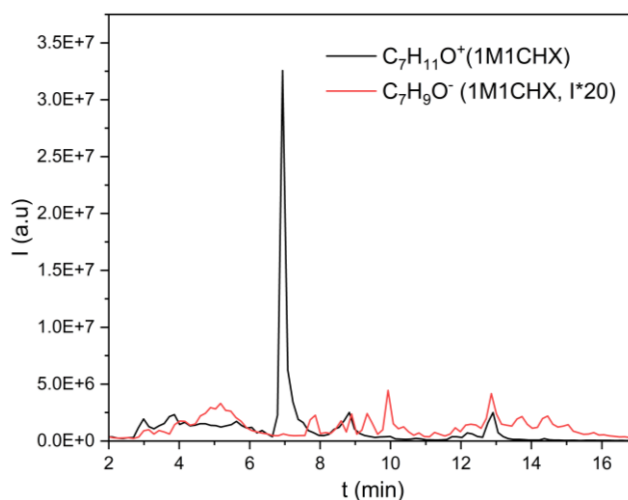


Figure S. 21. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O$ ionisés en APCI (+) (en noir) et en APCI (-) (en rouge). Les isomères minoritaires sont ionisés en deux modes positif et négatif indiquant qu'il s'agit d'alcools.

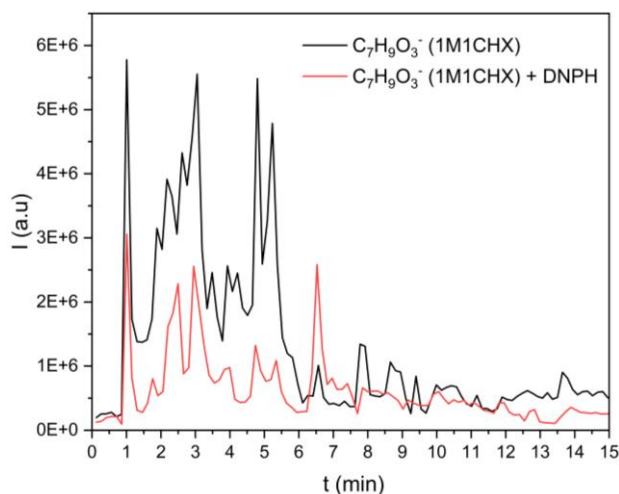


Figure S. 22. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O_3$ ionisés en mode négatif (APCI (-)) ($C_7H_9O_3^-$, m/z 141,0557) avant (en noir) et après (en rouge) la réaction avec la 2,4-DNPH.

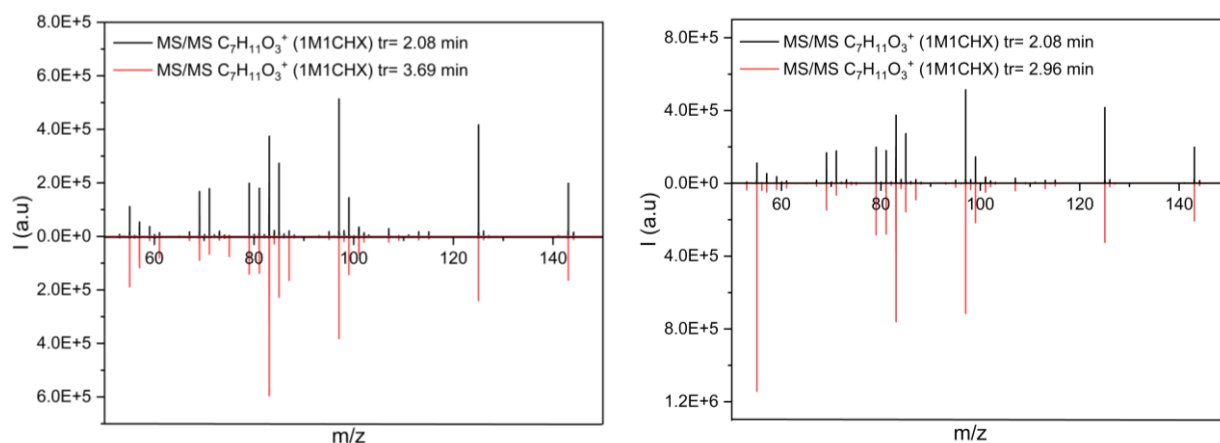


Figure S. 23. Spectres MS/MS des isomères $C_7H_{10}O_3$ du 1M1CHX ionisés en mode positif. Les mêmes fragments ont été obtenus mais avec des intensités variables.

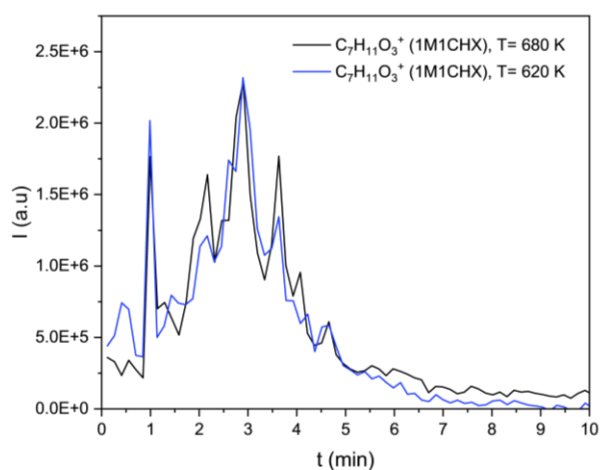


Figure S. 24. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O_3$ ionisés en APCI (+) et formés lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR à 680 K (noir) et à 620 K (bleu).

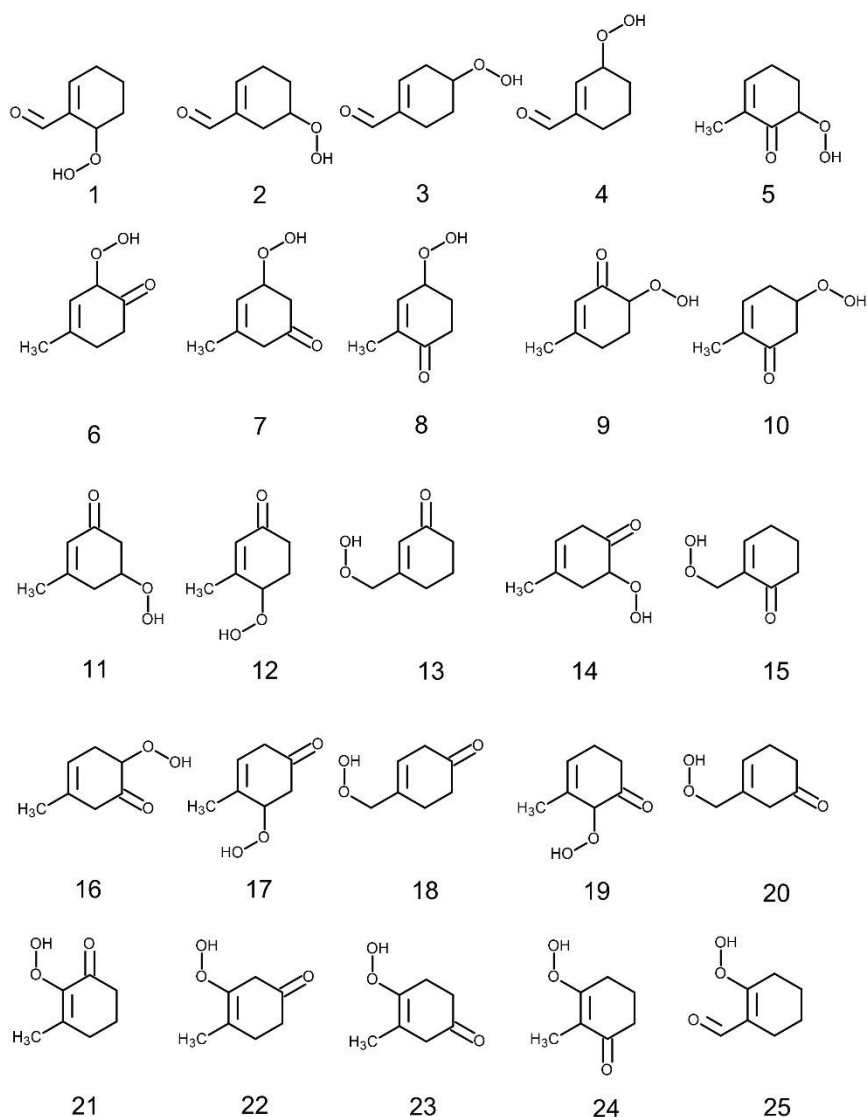


Figure S. 25. Isomères possibles de CHPs $C_7H_{10}O_3$ formés à partir du 1M1CHX.

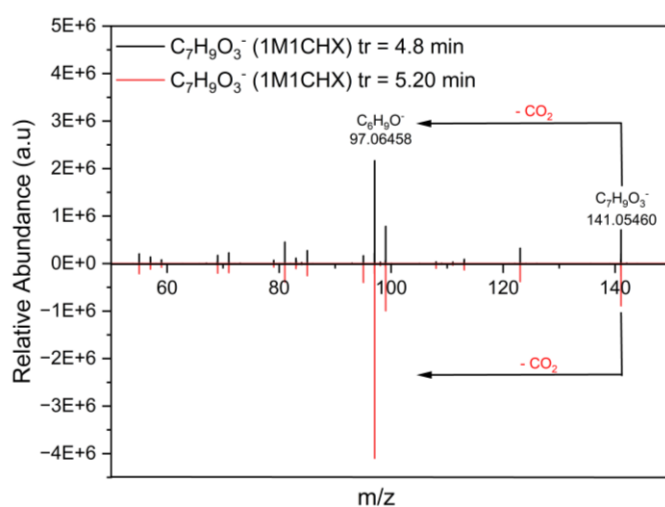


Figure S. 26. Spectres MS/MS des isomères $C_7H_{10}O_3$ ionisés en APCI (-). Le faible taux de fragmentation suggère qu'il s'agit probablement d'isomères cycliques.

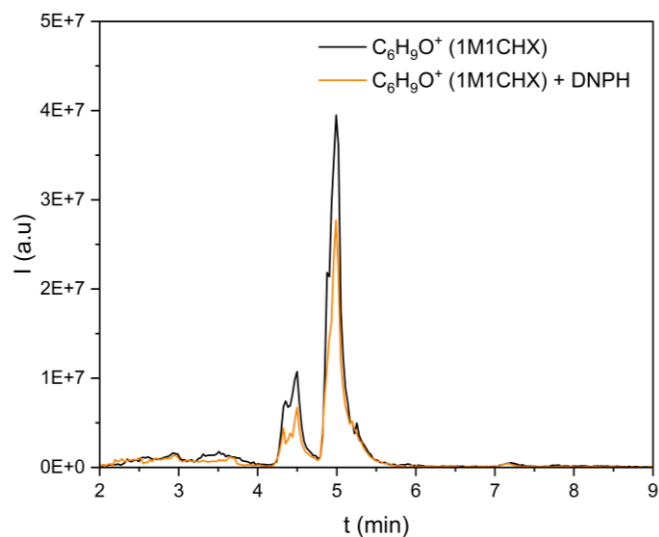


Figure S. 27. Chromatogrammes des isomères C_6H_8O ionisés en APCI (+) avant (en noir) et après (en orange) la réaction avec la 2,4-DNPH. L'intensité des pics correspondant aux isomères majoritaires diminue suite à cette réaction, indiquant qu'il s'agit d'isomères carbonylés.

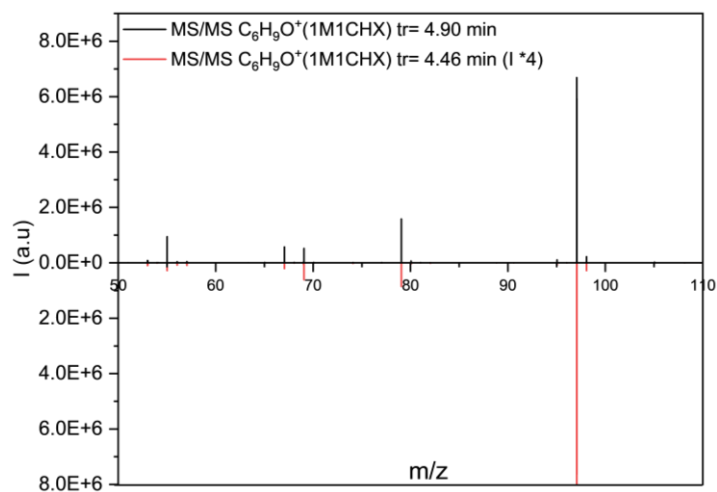


Figure S. 28. Les spectres MS/MS des isomères C_6H_8O ionisés en APCI (+) et élués à un $tr= 4,90$ min (en noir) et un $tr= 4,46$ min (en rouge).

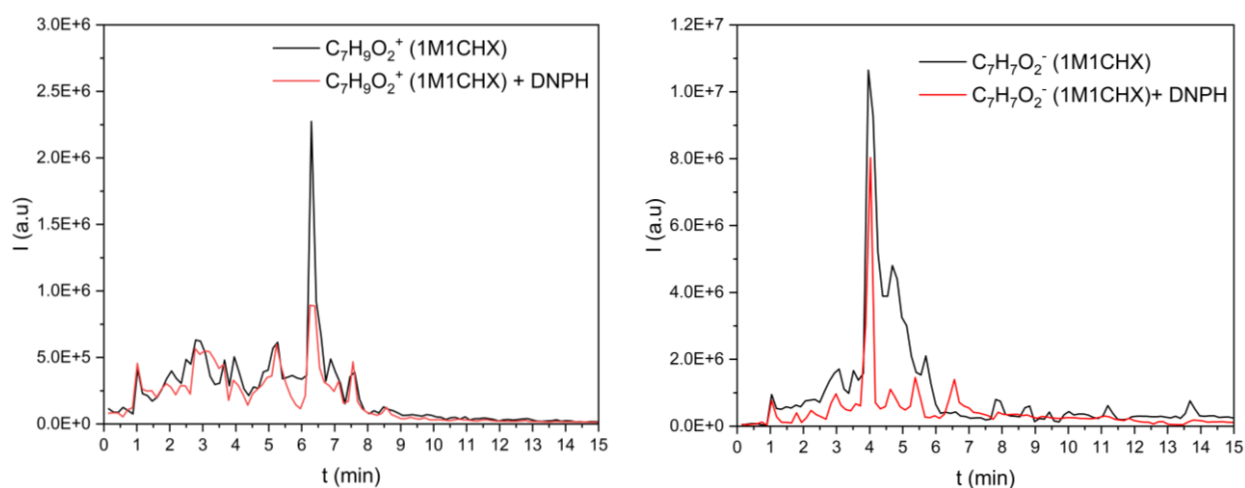


Figure S. 29. Chromatogrammes des isomères $C_7H_8O_2$ ionisés en APCI (+) (à gauche) et en APCI (-) (à droite) avant (en noir) et après (en rouge) la réaction avec la 2,4-DNPH.

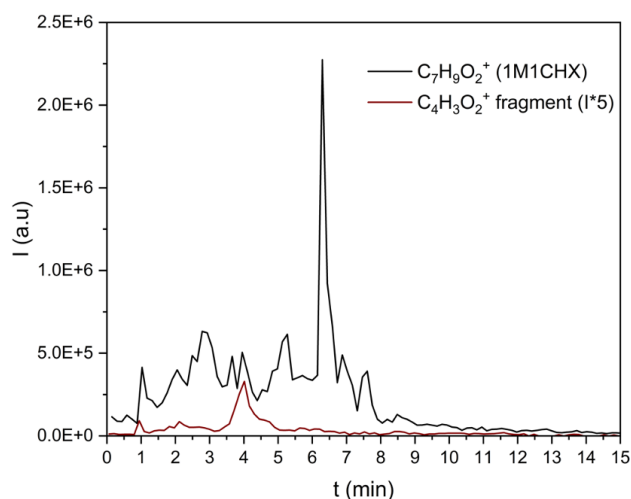


Figure S. 30. Chromatogramme des isomères $C_7H_8O_2$ ionisés en APCI (+) (en noir) et le profil du fragment $C_4H_3O_2^+$ (en rouge) produit dans la cellule HCD. On trouve que l'intensité du fragment n'est importante qu'à $t_r = 4$ min, indiquant qu'il s'agit d'un fragment spécifique de l'isomère élué.

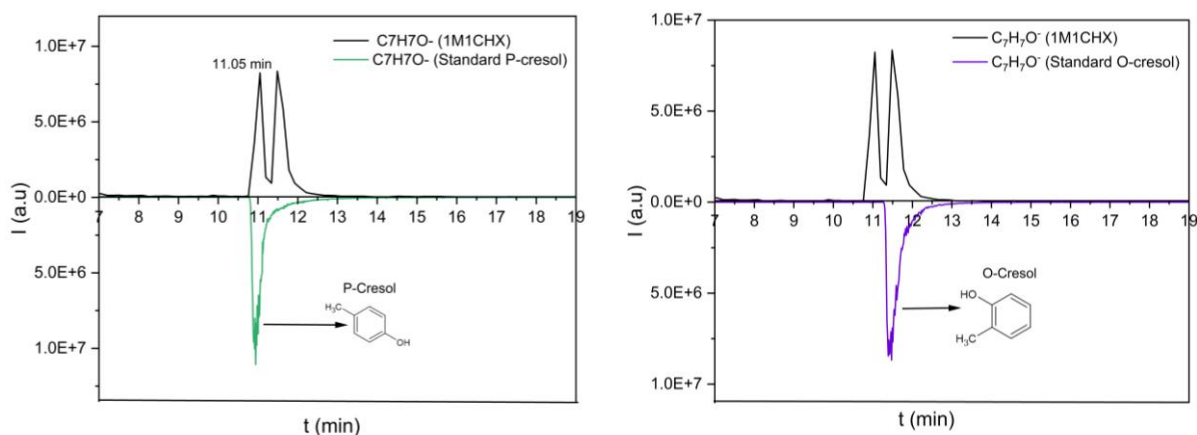


Figure S. 31. Chromatogrammes des isomères C_7H_8O ionisés en APCI (–) (en noir) et des standards p-crésol (en vert) et o-crésol (en violet). Les temps de rétention de ces standards sont similaires à ceux des isomères C_7H_8O présents dans l'échantillon 1M1CHX.

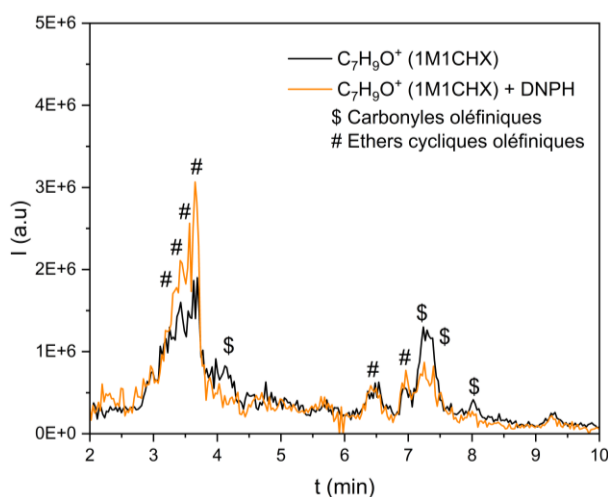


Figure S. 32. Chromatogrammes des isomères C_7H_8O ($C_7H_9O^+$, m/z 109,0651) produits lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s) avant (en noir) et après (en orange) la réaction avec la 2,4-DNPH. Les données ont été obtenues par RP-UHPLC-APCI (+)-HRMS.

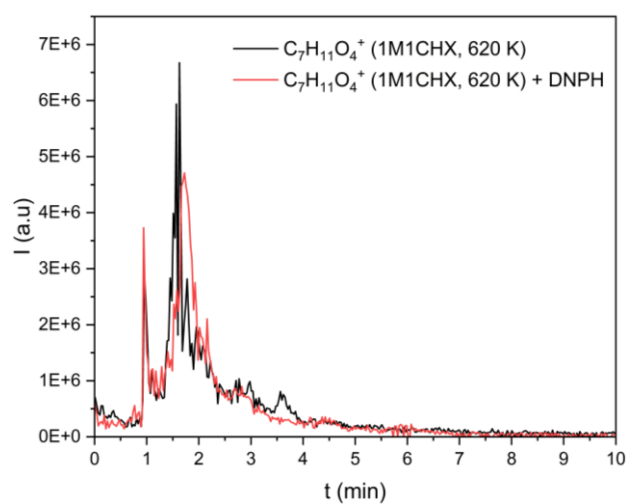


Figure S. 33. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O_4$ ionisés en APCI (+) avant (en noir) et après (en rouge) la réaction avec la 2,4-DNPH.

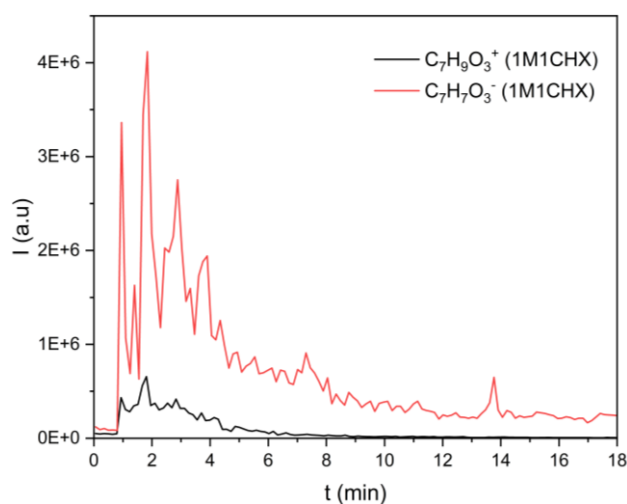


Figure S. 34. Chromatogrammes des isomères $C_7H_8O_3$ ionisés en APCI (+) (noir) et en APCI (-) (rouge). Les isomères sont co-élus.

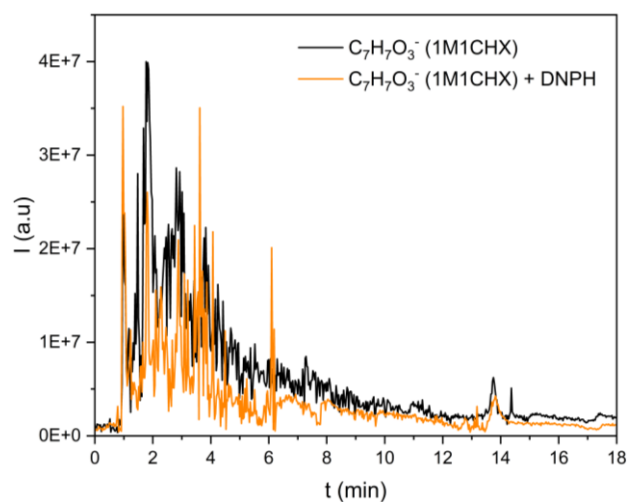


Figure S. 35. Chromatogrammes des isomères $C_7H_8O_3$ ionisés en APCI (-) avant (en noir) et après (en orange) la réaction avec la 2,4-DNPH.

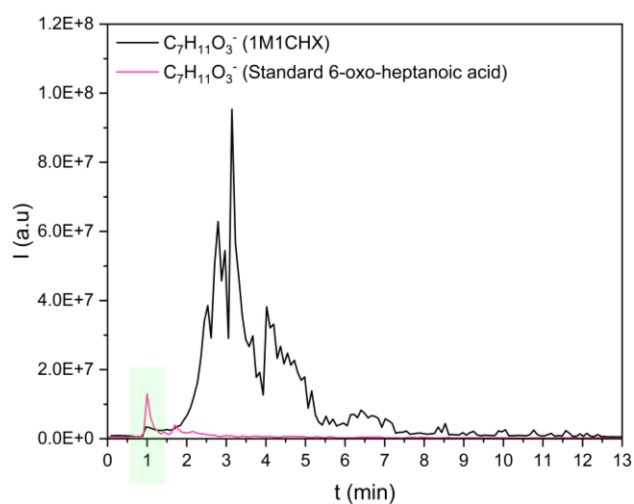


Figure S. 36. Chromatogramme des isomères $C_7H_{12}O_3$ ionisés en APCI (-) (en noir) et du standard d'acide-6-oxo-heptanoïque (en rose) également ionisé en APCI (-).

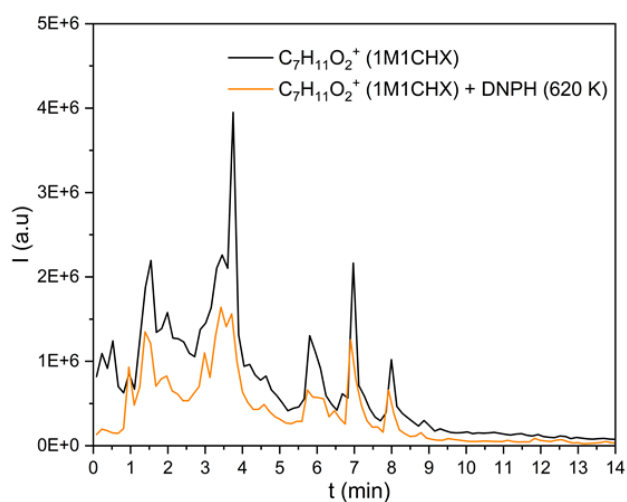


Figure S. 37. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O_2$ ionisés en APCI (+) avant (en noir) et après (en orange) la réaction avec la 2,4-DNPH.

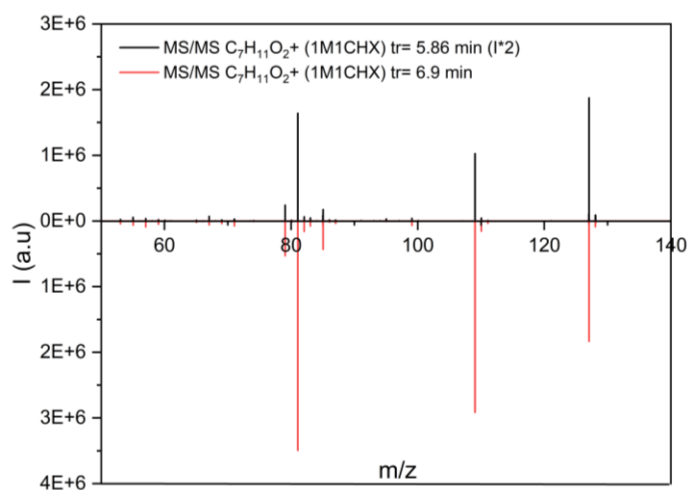


Figure S. 38. Les spectres MS/MS des isomères $C_7H_{10}O_2$ ionisés en APCI (+) et élués à un $t_r = 5,86$ min (en noir) et un $t_r = 6,9$ min (en rouge).

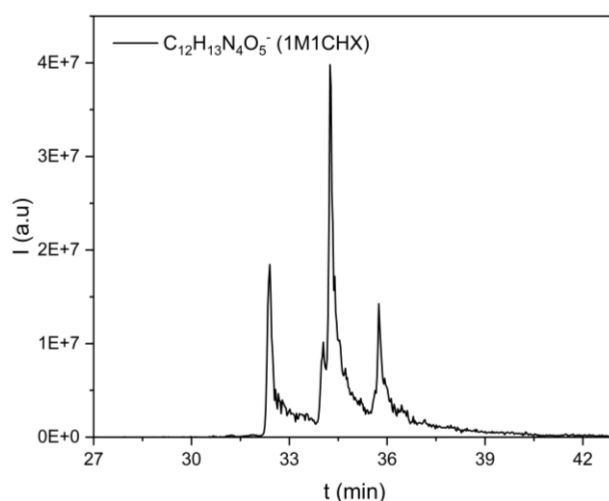


Figure S. 39. Chromatogramme des produits de dérivation $C_{12}H_{13}N_4O_5^-$ formés suite à la réaction entre les isomères de $C_6H_{10}O_2$ et la 2,4-DNPH. Les données ont été obtenues par RP-UHPLC-APCI (-) - HRMS.

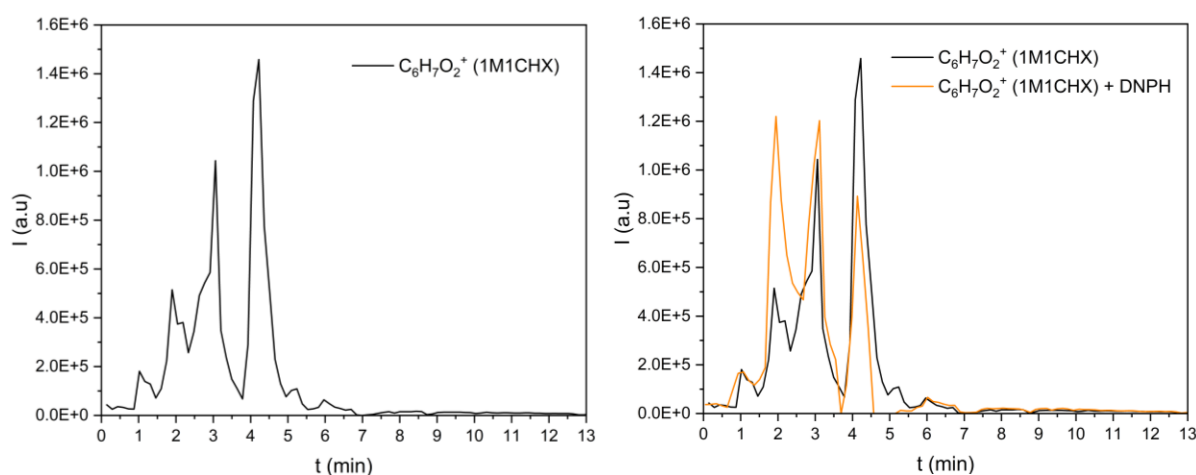


Figure S. 40. (À gauche) Chromatogramme des isomères $C_6H_7O_2^+$ ionisés en APCI (+) et produits lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s). (À droite) Chromatogrammes des mêmes isomères avant (en noir) et après (en orange) la réaction avec la 2,4-DNPH.

Tableau S. 3. Produits d'oxydation du 1M1CHX formés dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s). Le signal des intermédiaires d'oxydation et des échanges H/D a été obtenu suite à une analyse d'échantillon par FIA-HRMS. Le signal des complexes obtenus suite à la réaction des produits d'oxydation avec la 2,4-DNPH a été obtenu à partir d'une analyse par RP-UHPLC-HRMS.

M (g/mol)	Formule chimique	Espèce	APCI (+)		APCI (-)	
			m/z [M+H] ⁺	Signal (a.u)	m/z [M-H] ⁻	Signal (a.u)
96	C_6H_8O	2-Cyclohexen-1-one	97,0647	4,92E6	95,0502	1,84E6

		3-Cyclohexen-1-one + isomères				
97	C ₆ H ₇ D ₁ O	C ₆ H ₈ O + D ₂ O	98,0710	1,40E6	96,0565	3,13E4
276*	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₄	C ₆ H ₈ O + DNPH	277,0931	0	275,0785	1,38E5
108	C ₇ H ₈ O	Éthers cycliques oléfiniques, les carbonylés oléfiniques + isomères	109,0651	1,68E6	107,0502	4,62E5
109	C ₇ H ₇ D ₁ O	C ₇ H ₈ O + D ₂ O	110,0710	2,12E5	108,0565	0
288*	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₄	C ₇ H ₈ O + DNPH	289,0931	1,29E4	287,0785	1,46E5
110	C ₇ H ₁₀ O	Carbonyles, éthers cycliques, alcools di- oléfiniques	111,0806	4,02E7	109,0647	1,29E6
111	C ₇ H ₉ D ₁ O	C ₇ H ₁₀ O + D ₂ O	112,0867	0	110,0721	2,12E5
290*	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₄	C ₇ H ₁₀ O + DNPH	291,1087	0	289,0942	1,86E6
110	C ₆ H ₆ O ₂	-	111,0440	4,66E6	109,0295	8,30E6
111	C ₆ H ₅ D ₁ O ₂	C ₆ H ₆ O ₂ + D ₂ O	112,0503	1,30E6	110,0357	0
112	C ₆ H ₄ D ₂ O ₂	C ₆ H ₆ O ₂ + D ₂ O	113,0566	5,07E5	111,0420	0
290*	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₅	C ₆ H ₆ O ₂ + DNPH	291,0724	0	289,0578	6,10E4
112	C ₆ H ₈ O ₂	Dicarbonylés + isomères	113,0597	1,09E7	111,0440	3,23E7
113	C ₆ H ₇ D ₁ O ₂	C ₆ H ₈ O ₂ + D ₂ O	114,0659	1,95E6	112,0514	4,49E6
114	C ₆ H ₆ D ₂ O ₂	C ₆ H ₈ O ₂ + D ₂ O	115,0722	1,30E5	113,0577	0
276*	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₅	C ₆ H ₈ O ₂ + DNPH	277,0931	0	275,0785	1,38E5
112	C ₇ H ₁₂ O	1,2-epoxy-cyclohexane + isomères	113,0960	6,94E7	111,0815	0
113	C ₇ H ₁₁ D ₁ O	C ₇ H ₁₂ O + D ₂ O	114,1023	5,92E6	112,0878	0
292*	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₄	C ₇ H ₁₂ O + DNPH	293,1244	0	291,1098	1,81E5
114	C ₆ H ₁₀ O ₂	Dicétones + isomères	115,0753	1,07E7	113,0608	1,37E7
115	C ₆ H ₉ D ₁ O ₂	C ₆ H ₁₀ O ₂ + D ₂ O	116,0816	1,69E6	114,0670	1,45E6
116	C ₆ H ₈ D ₂ O ₂	C ₆ H ₁₀ O ₂ + D ₂ O	117,0879	3,80E5	115,0733	0
294*	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₅	C ₆ H ₁₀ O ₂ + DNPH	295,1037	0	293,0891	6,31E5
108	C ₇ H ₈ O	Crésols + isomères	109,0647	1,68E6	107,0502	4,64E5
109	C ₇ H ₇ D ₁ O	C ₇ H ₈ O + D ₂ O	110,0710	2,12E5	108,0565	0

288*	$C_{13}H_{12}N_4O_4$	$C_7H_8O + DNPH$	289,0931	0	287,0785	8,68E4
124	$C_7H_8O_2$	Dicétones + isomères	125,0597	5,10E6	123,0439	1,85E7
125	$C_7H_7D_1O_2$	$C_7H_8O_2 + D_2O$	126,0659	1,16E6	124,0514	1,14E6
126	$C_7H_6D_2O_2$	$C_7H_8O_2 + D_2O$	127,0722	0	125,0577	0
304*	$C_{13}H_{12}N_4O_5$	$C_7H_8O_2 + DNPH$	305,0880	0	303,0734	9,76E4
126	$C_7H_{10}O_2$	Dicarbonylés + isomères	127,0753	1,55E7	125,0608	2,75E7
127	$C_7H_9D_1O_2$	$C_7H_{10}O_2 + D_2O$	128,0816	2,83E6	126,0670	1,00E6
128	$C_7H_8D_2O_2$	$C_7H_{10}O_2 + D_2O$	129,0881	1,16E5	127,0733	0
306*	$C_{13}H_{14}N_4O_5$	$C_7H_{10}O_2 + DNPH$	307,1037	0	305,0891	2,19E5
128	$C_7H_{12}O_2$	Dicarbonylés linéaires + isomères	129,0910	9,18E6	127,0764	7,58E6
129	$C_7H_{11}D_1O_2$	$C_7H_{12}O_2 + D_2O$	130,0972	8,14E5	128,0827	5,49E5
130	$C_7H_{10}D_2O_2$	$C_7H_{12}O_2 + D_2O$	131,1035	0	129,0890	0
308*	$C_{13}H_{16}N_4O_5$	$C_7H_{12}O_2 + DNPH$	309,1193	0	307,1047	4,15E6
128	$C_6H_8O_3$	Céto- acides carboxyliques + isomères	129,0546	2,16E6	127,0400	1,00E8
129	$C_6H_7D_1O_3$	$C_6H_8O_3 + D_2O$	130,0609	7,18E5	128,0463	1,70E7
130	$C_6H_6D_2O_3$	$C_6H_8O_3 + D_2O$	131,0671	1,26E5	129,0526	3,20E6
131	$C_6H_5D_3O_3$	$C_6H_8O_3 + D_2O$	132,0734	2,15E4	130,0589	0
308*	$C_{12}H_{12}N_4O_6$	$C_6H_8O_3 + DNPH$	309,0829	0	307,0684	4,64E4
130	$C_6H_{10}O_3$	-	131,0702	5,71E5	129,0557	7,63E7
131	$C_6H_9D_1O_3$	$C_6H_{10}O_3 + D_2O$	132,0765	9,045E4	130,0619	3,93E6
132	$C_6H_8D_2O_3$	$C_6H_{10}O_3 + D_2O$	133,0822	1,76E3	131,0682	0
310*	$C_{12}H_{14}N_4O_6$	$C_6H_{10}O_3 + DNPH$	311,0986	0	309,0840	1,94E4
140	$C_7H_8O_3$	Céto-acides carboxyliques oléfiniques + isomères	141,0546	1,14E6	139,0400	5,81E7
141	$C_7H_7D_1O_3$	$C_7H_8O_3 + D_2O$	142,0609	7,67E5	140,0463	3,98E6
142	$C_7H_6D_2O_3$	$C_7H_8O_3 + D_2O$	143,0671	9,36E4	141,0526	0
320*	$C_{13}H_{12}N_4O_6$	$C_7H_8O_3 + DNPH$	321,0829	0	319,0684	1,85E4
142	$C_7H_{10}O_3$	CHPs, dérivés du mécanisme du Korcek + isomères	143,0699	6,26E6	141,0540	1,04E8

143	C ₇ H ₉ D ₁ O ₃	C ₇ H ₁₀ O ₃ + D ₂ O	144,0765	1,50E6	142,0619	7,88E6
144	C ₇ H ₈ D ₂ O ₃	C ₇ H ₁₀ O ₃ + D ₂ O	145,0828	7,88E6	143,0682	0
322*	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₆	C ₇ H ₁₀ O ₃ + DNPH	323,0986	0	321,0840	5,90E4
144	C ₇ H ₁₂ O ₃	Céto-acides carboxyliques	145,0859	2,86E6	143,07040	4,13E8
145	C ₇ H ₁₁ D ₁ O ₃	C ₇ H ₁₂ O ₃ + D ₂ O	146,0922	6,28E5	144,0776	1,29E7
146	C ₇ H ₁₀ D ₂ O ₃	C ₇ H ₁₂ O ₃ + D ₂ O	147,0984	5,33E4	145,0839	2,82E6
324*	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₆	C ₇ H ₁₂ O ₃ + DNPH	325,1142	0	323,0997	4,51E4
144	C ₆ H ₈ O ₄	-	145,0495	1,43E5	143,0349	3,39E7
145	C ₆ H ₇ D ₁ O ₄	C ₆ H ₈ O ₄ + D ₂ O	146,0558	9,88E3	144,0412	1,19E7
146	C ₆ H ₆ D ₂ O ₄	C ₆ H ₈ O ₄ + D ₂ O	147,0620	0	145,0494	0
324*	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₇	C ₆ H ₈ O ₄ + DNPH	325,0778	0	323,0633	0
156	C ₇ H ₈ O ₄	-	157,0495	2,25E5	155,0349	1,63E8
157	C ₇ H ₇ D ₁ O ₄	C ₇ H ₈ O ₄ + D ₂ O	158,0558	2,22E5	156,0412	1,29E7
158	C ₇ H ₆ D ₂ O ₄	C ₇ H ₈ O ₄ + D ₂ O	159,0620	2,69E4	157,0475	0
159	C ₇ H ₅ D ₃ O ₄	C ₇ H ₈ O ₄ + D ₂ O	160,0683	9,81E3	158,0538	0
336*	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₇	C ₇ H ₈ O ₄ + DNPH	337,0778	0	335,0633	0
158	C ₇ H ₁₀ O ₄	Hydroxy-céto/aldo-acide carboxylique + isomères	159,0651	7,25E5	157,0506	1,37E8
159	C ₇ H ₉ D ₁ O ₄	C ₇ H ₁₀ O ₄ + D ₂ O	160,0714	2,46E5	158,0569	2,59E7
160	C ₇ H ₈ D ₂ O ₄	C ₇ H ₁₀ O ₄ + D ₂ O	161,0777	6,66E3	159,0631	0
338*	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₇	C ₇ H ₁₀ O ₄ + DNPH	339,0936	0	337,0789	1,67E3
160	C ₇ H ₁₂ O ₄	Dihydroperoxydes + céto/aldo-acides carboxyliques isomères	161,0808	2,18E5	159,0662	1,65E8
161	C ₇ H ₁₁ D ₁ O ₄	C ₇ H ₁₂ O ₄ + D ₂ O	162,0869	8,46E3	159,0651	1,65E8
162	C ₇ H ₁₀ D ₂ O ₄	C ₇ H ₁₂ O ₄ + D ₂ O	163,0933	0	161,0788	8,71E5
163	C ₇ H ₉ D ₃ O ₄	C ₇ H ₁₂ O ₄ + D ₂ O	164,0996	0	162,0855	1,83E3
340*	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₇	C ₇ H ₁₂ O ₄ + DNPH	341,1091	0	339,0946	0
172	C ₇ H ₈ O ₅	-	173,0444	0	171,0299	1,38E7

173	C ₇ H ₇ D ₁ O ₅	C ₇ H ₈ O ₅ + D ₂ O	174,0507	0	172,0361	2,74E6
174	C ₇ H ₆ D ₂ O ₅	C ₇ H ₈ O ₅ + D ₂ O	175,0570	0	173,0424	2,97E7
175	C ₇ H ₅ D ₃ O ₅	C ₇ H ₈ O ₅ + D ₂ O	176,0632	0	174,0487	1,44E6
176	C ₇ H ₄ D ₄ O ₅	C ₇ H ₈ O ₅ + D ₂ O	177,0695	0	175,0550	1,21E5
177	C ₇ H ₃ D ₅ O ₅	C ₇ H ₈ O ₅ + D ₂ O	178,0758	0	176,0612	0
352*	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₈	C ₇ H ₈ O ₅ + DNPH	353,0727	0	351,0582	0
174	C ₇ H ₁₀ O ₅	Céto-di-hydroperoxydes + isomères	175,0601	1,04E4	173,0455	2,97E7
175	C ₇ H ₉ D ₁ O ₅	C ₇ H ₁₀ O ₅ + D ₂ O	176,0663	2,87E3	174,0518	5,67E6
176	C ₇ H ₈ D ₂ O ₅	C ₇ H ₁₀ O ₅ + D ₂ O	177,0726	0	175,0581	0
354*	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₈	C ₇ H ₁₀ O ₅ + DNPH	355,0884	0	353,0738	0
176	C ₇ H ₁₂ O ₅	Céto-dihydroperoxydes + isomères	177,0757	1,65E4	175,0612	1,62E7
177	C ₇ H ₁₁ D ₁ O ₅	C ₇ H ₁₂ O ₅ + D ₂ O	178,0820	0	176,0674	3,78E6
178	C ₇ H ₁₀ D ₂ O ₅	C ₇ H ₁₂ O ₅ + D ₂ O	179,0883	0	177,0737	0
356*	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₈	C ₇ H ₁₂ O ₅ + DNPH	357,1040	0	355,0895	0
190	C ₇ H ₁₀ O ₆	-	191,0550	0	189,0404	1,45E7
191	C ₇ H ₉ D ₁ O ₆	C ₇ H ₁₀ O ₆ + D ₂ O	192,0612	0	190,0467	3,57E6
192	C ₇ H ₈ D ₂ O ₆	C ₇ H ₁₀ O ₆ + D ₂ O	193,0675	0	191,0530	5,6E6
193	C ₇ H ₇ D ₃ O ₆	C ₇ H ₁₀ O ₆ + D ₂ O	194,0738	0	192,05929	2,29E6
370*	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₉	C ₇ H ₁₀ O ₆ + DNPH	371,0833	0	369,0688	0
192	C ₇ H ₁₂ O ₆	-	193,0706	0	191,0561	6,30E6
193	C ₇ H ₁₁ D ₁ O ₆	C ₇ H ₁₂ O ₆ + D ₂ O	194,0769	0	192,0623	2,29E6
194	C ₇ H ₁₀ D ₂ O ₆	C ₇ H ₁₂ O ₆ + D ₂ O	195,0832	0	193,0686	1,60E5
195	C ₇ H ₉ D ₃ O ₆	C ₇ H ₁₂ O ₆ + D ₂ O	196,0894	0	194,0749	8,92E3
324*	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₉	C ₇ H ₁₂ O ₆ + DNPH	325,1142	0	323,0997	4,51E4
206	C ₇ H ₁₀ O ₇	-	207,0499	0	205,0353	2,38E6
207	C ₇ H ₉ D ₁ O ₇	C ₇ H ₁₀ O ₇ + D ₂ O	208,0562	0	206,0411	6,14E5
208	C ₇ H ₈ D ₂ O ₇	C ₇ H ₁₀ O ₇ + D ₂ O	209,0624	0	207,0479	0
386*	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₁₀	C ₇ H ₁₀ O ₇ + DNPH	387,0782	0	385,0637	0
208	C ₇ H ₁₂ O ₇	-	209,0655	0	207,0510	2,63E6
209	C ₇ H ₁₁ D ₁ O ₇	C ₇ H ₁₂ O ₇ + D ₂ O	210,0718	0	208,0573	1,22E6

210	$C_7H_{10}D_2O_7$	$C_7H_{12}O_7 + D_2O$	211,0781	0	209,0635	1,23E6
211	$C_7H_9D_3O_7$	$C_7H_{12}O_7 + D_2O$	212,0844	0	210,0698	0
388*	$C_{13}H_{16}N_4O_{10}$	$C_7H_{12}O_7 + DNPH$	389,0939	0	387,0793	0
238	$C_7H_{10}O_9$	-	239,0394	0	237,0252	1,57E4
239	$C_7H_9D_1O_9$	$C_7H_{10}O_9 + D_2O$	240,0460	0	238,0314	6,24E3
417*	$C_{13}H_{14}N_4O_{12}$	$C_7H_{10}O_9 + DNPH$	419,0681	0	417,0535	0
240	$C_7H_{12}O_9$	-	241,0554	0	239,0408	3,08E4
241	$C_7H_{11}D_1O_9$	$C_7H_{12}O_9 + D_2O$	242,0616	0	240,0471	1,13E4
420*	$C_{13}H_{16}N_4O_{12}$	$C_7H_{12}O_9 + DNPH$	421.0837	0	419.0692	0

Note : * Produits de réaction avec la 2,4-DNPH

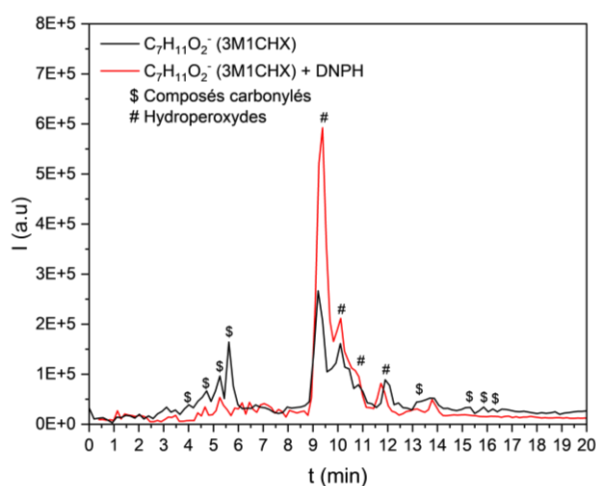


Figure S. 41. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{12}O_2$ ionisés en APCI (-) ($C_7H_{11}O_2^-$, m/z 127,0764) avant (en noir) et après la réaction avec la 2,4-DNPH (en rouge).

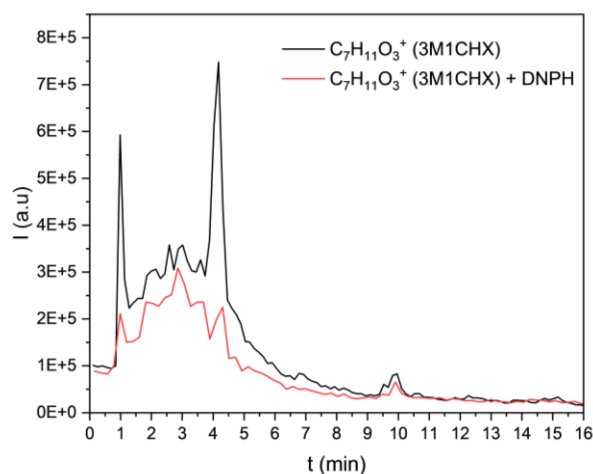


Figure S. 42. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O_3$ ionisés en mode positif (APCI (+)) ($C_7H_{11}O_3^+$, m/z 143,0702) avant (en noir) et après (en rouge) la réaction avec la 2,4-DNPH.

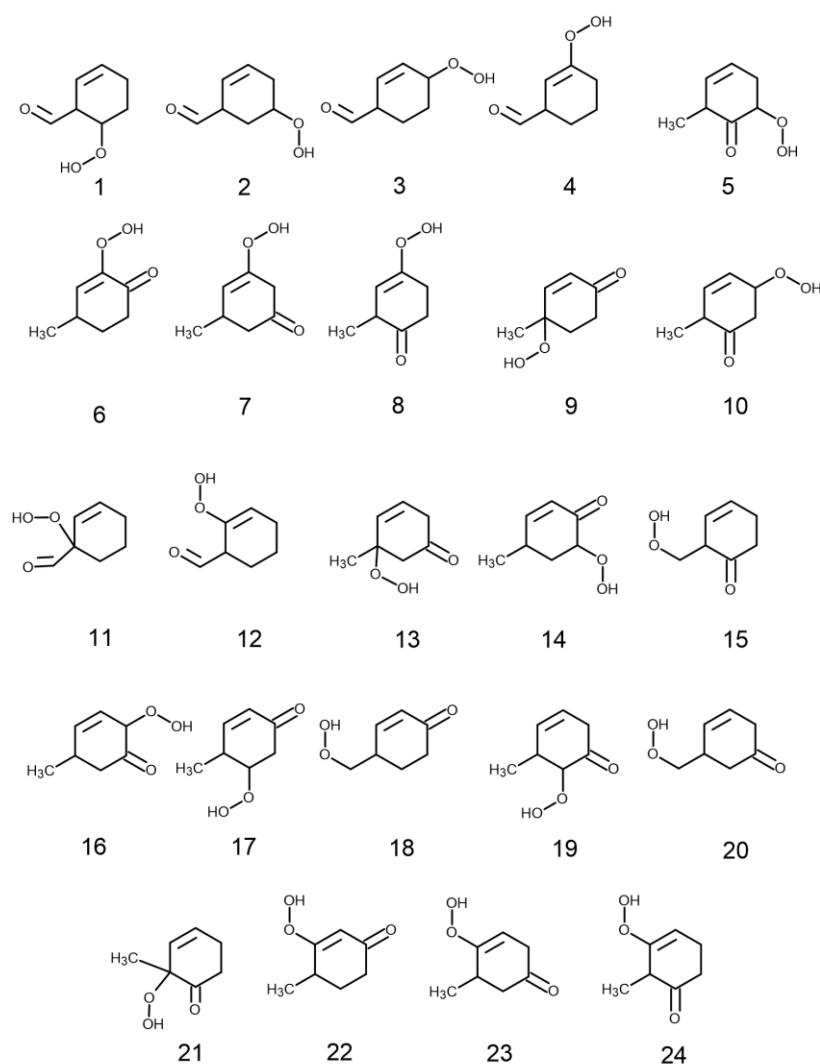


Figure S. 43. Isomères possibles de CHPs $C_7H_{10}O_3$ formés à partir du 3M1CHX.

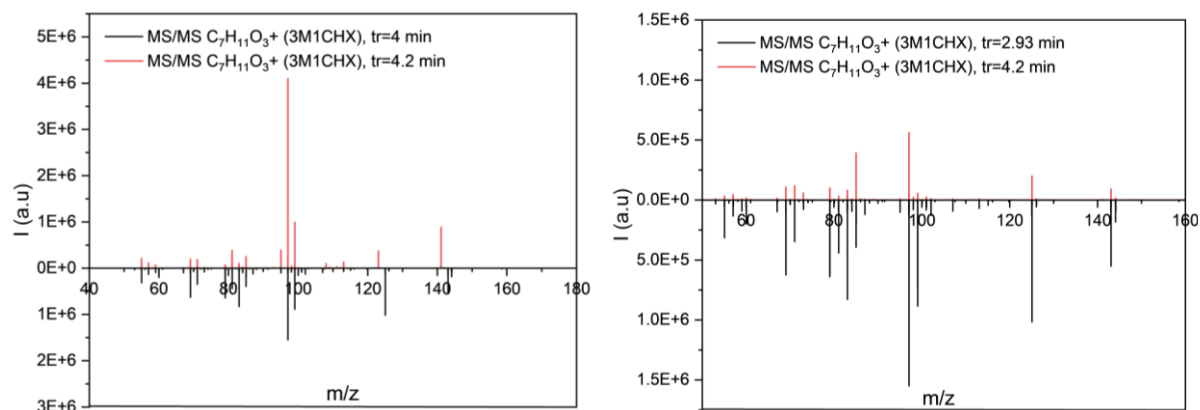


Figure S. 44. Spectres MS/MS des isomères $C_7H_{10}O_3$ du 3M1CHX ionisés en mode positif ($C_7H_{11}O_3^+$, m/z 143,0702). Les mêmes fragments ont été obtenus mais avec des intensités variables.

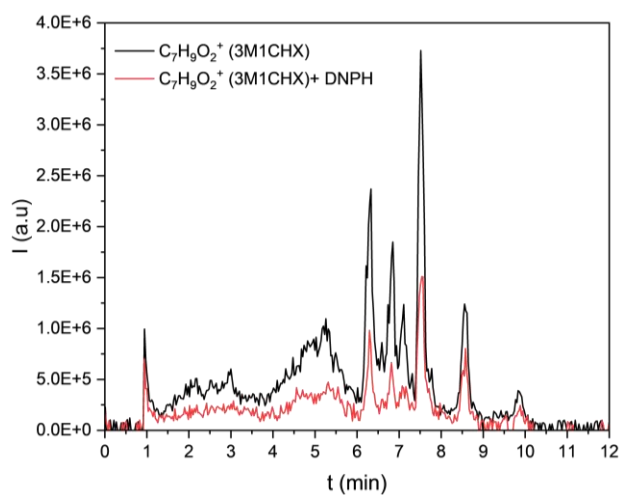


Figure S. 45. Chromatogrammes des isomères $C_7H_8O_2$ ionisés en APCI (+) ($C_7H_9O_2^+$, m/z 125,0597) avant (en noir) et après (en rouge) la réaction avec la 2,4-DNPH.

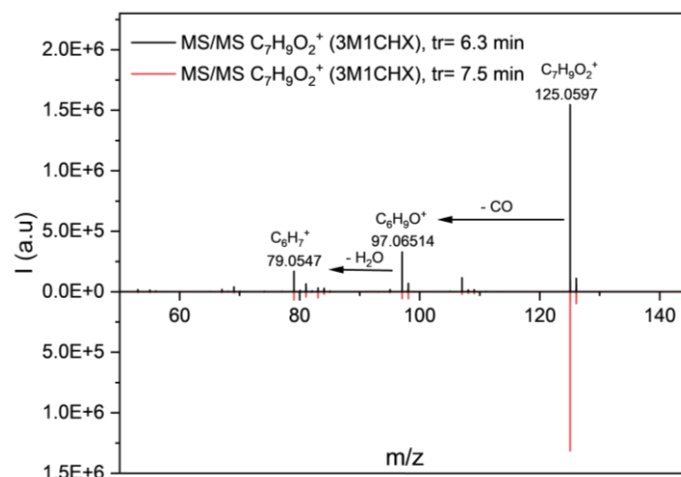


Figure S. 46. Les Spectres MS/MS obtenus en mode positif pour les isomères $C_7H_9O_2$ produits durant l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR et élués à des $t_r = 6,3$ et $7,5$ min.

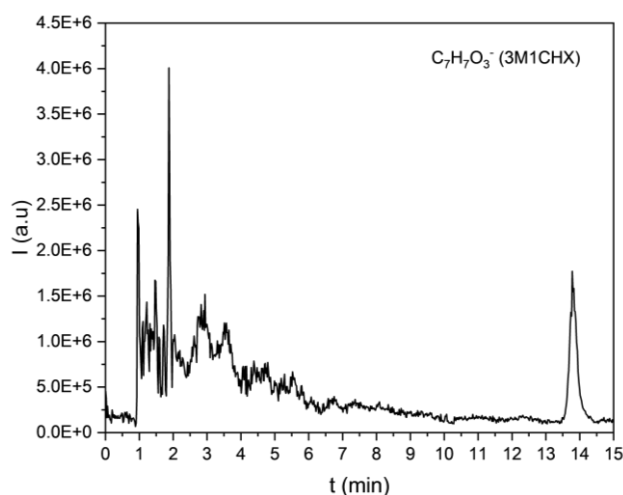


Figure S. 47. Chromatogramme des isomères $C_7H_8O_3$ issus de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s) et ionisés en APCI (-) ($C_7H_7O_3^-$, m/z 139,0388).

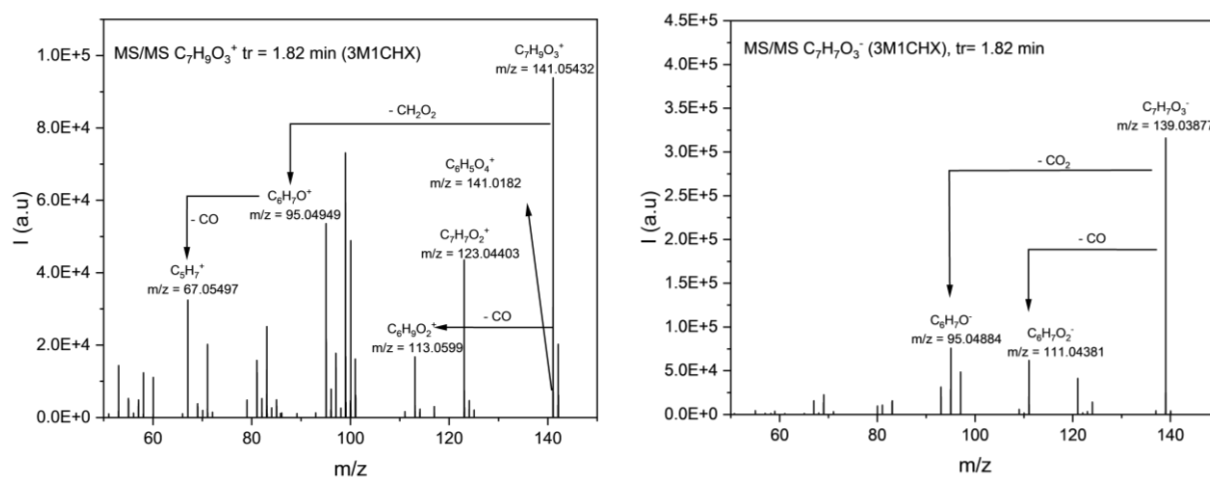


Figure S. 48. Spectres MS/MS de l'isomère $C_7H_8O_3$ produit lors de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR et élué à un $t_r = 1,82$ min, ionisés en mode positif (MS/MS à gauche) et en mode

négatif (MS/MS à droite). D'après l'étude des fragments formés, on constate que l'isomère correspond à un aldo-acide carboxylique. En mode positif, on trouve une co-fragmentation de l'ion $C_7H_9O_3^+$ (m/z 141,0543) avec l'ion $C_6H_5O_4^+$ (m/z 141,0182).

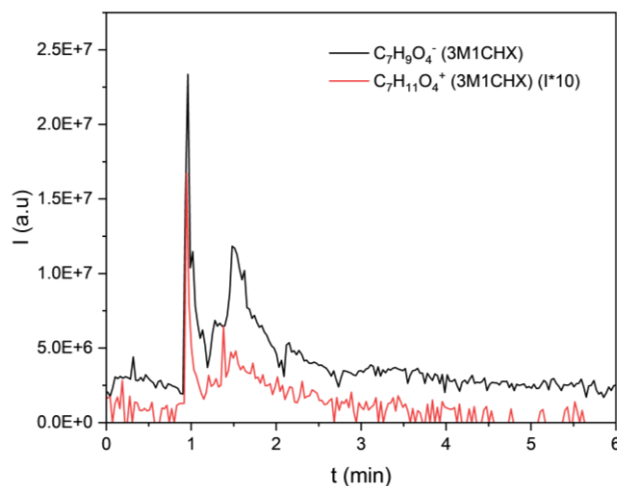


Figure S. 49. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O_4$ ionisés en APCI (-) (en noir) et en APCI (+) (en rouge) formés pendant l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 620$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s).

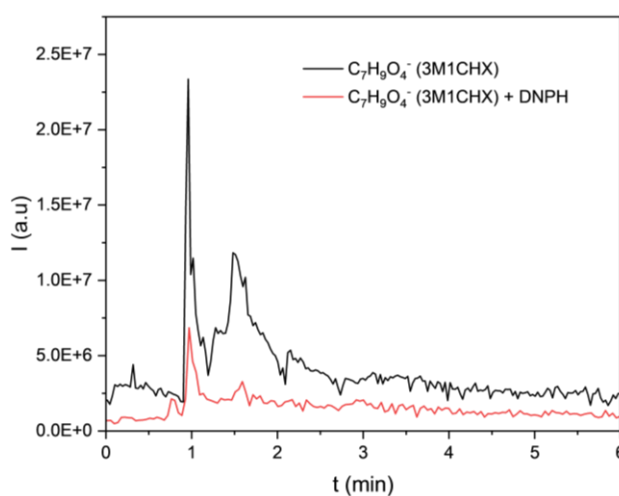


Figure S. 50. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O_4$ ionisés en APCI (-) avant (en noir) et après (en rouge) la réaction avec la 2,4-DNPH. Les isomères sont formés lors de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 620$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s).

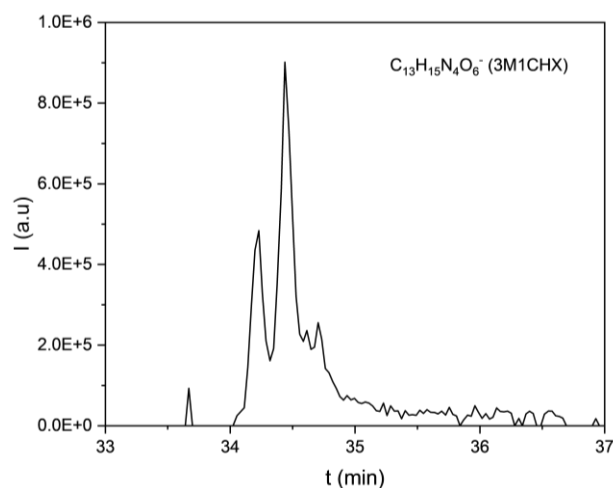


Figure S. 51. Chromatogramme des isomères $C_{13}H_{16}N_4O_6$ ionisés en APCI (–) et issus de la réaction des isomères $C_7H_{12}O_3$ du 3M1CHX avec la 2,4-DNPH.

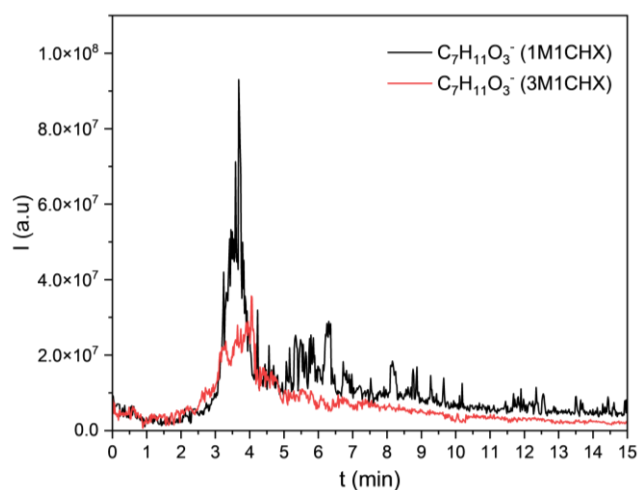


Figure S. 52. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{12}O_3$ ionisés en APCI (–) et formé lors de l'oxydation du 1M1CHX dans le JSR (chromatogramme en noir) et lors de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR (chromatogramme en rouge) à $T=680$ K.

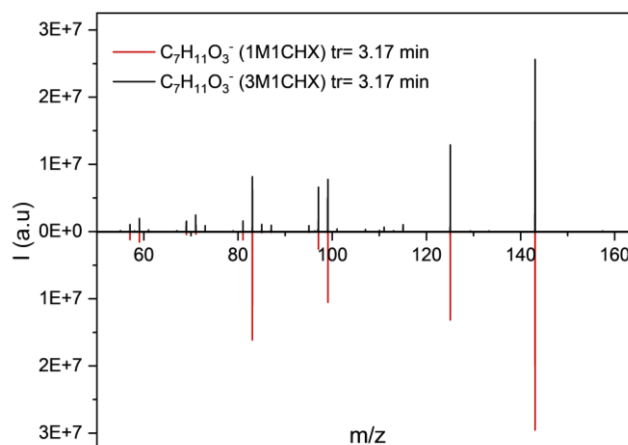


Figure S. 53. Spectres MS/MS de l'isomère $C_7H_{12}O_3$ élué à $t_r = 3,17$ min, ionisés en APCI (-) et issus de l'oxydation des isomères 1M1CHX (MS/MS en noir) et 3M1CHX (MS/MS en rouge).

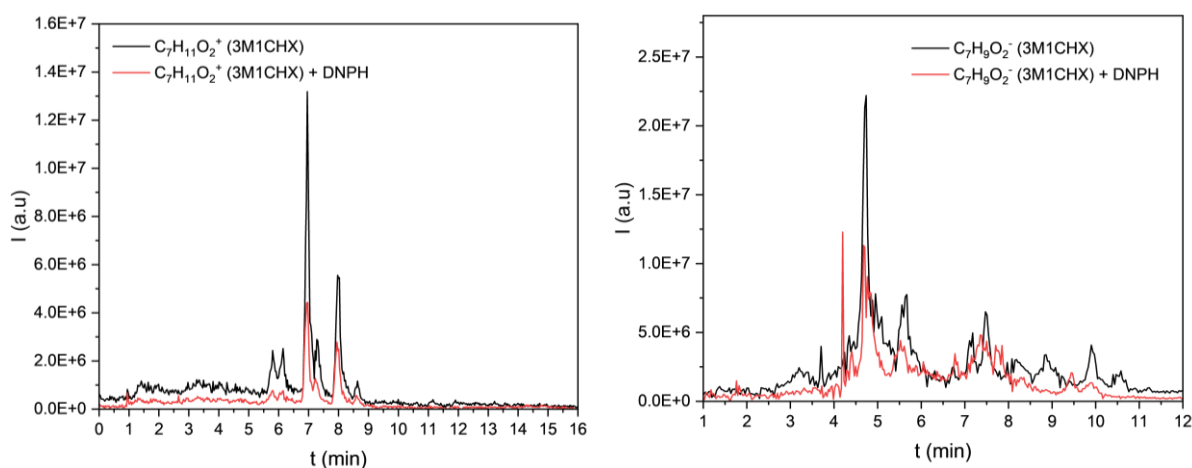


Figure S. 54. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O_2$ ionisés en APCI (+) (à gauche) et en APCI (-) (à droite) issus de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR avant (chromatogramme en noir) et après (chromatogramme en rouge) la réaction avec la 2,4-DNPH.

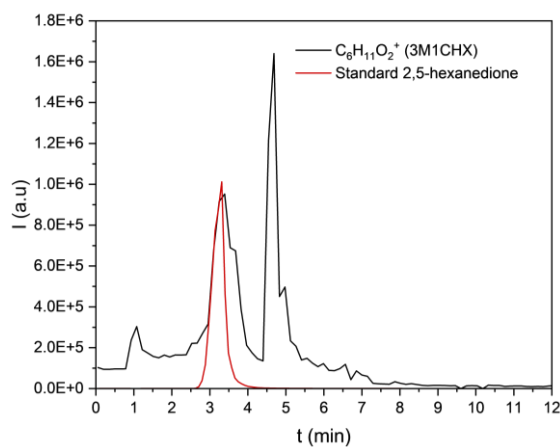


Figure S. 55. En noir on présente le chromatogramme des isomères $C_6H_{10}O_2$ produits lors de l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s) et ionisés en APCI (+) ($C_6H_{11}O_2^+$, m/z 115,0753). Le chromatogramme en rouge est celui du standard de 2,5-

hexandione $C_6H_{10}O_2$ également ionisé en APCI (+). La 2,5-hexandione est formée durant l'oxydation du 3M1CHX dans le JSR, elle est éluée à $t_r=3,3$ min et co-élus avec un autre isomère $C_6H_{10}O_2$.

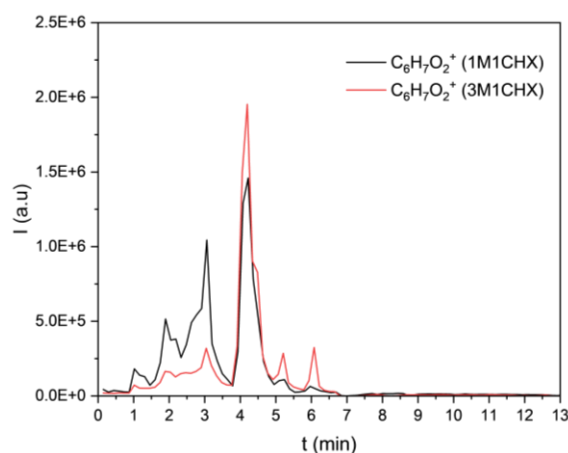


Figure S. 56. Chromatogrammes des isomères $C_6H_6O_2$ ionisés en APCI (+) ($C_6H_7O_2^+$, m/z 111,0440) et formés lors de l'oxydation du 1M1CHX (chromatogramme en noir) et du 3M1CHX (chromatogramme en rouge) dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T=680$ K, $\phi=0,5$, $\tau=2$ s). Les mêmes isomères $C_6H_6O_2$ se forment lors de l'oxydation de deux carburants mais en quantités différentes.

Tableau S. 4. Produits d'oxydation du 3M1CHX formés dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T=680$ K, $\phi=0,5$, $\tau=2$ s). Le signal des intermédiaires d'oxydation et des échanges H/D a été obtenu suite à une analyse d'échantillon par FIA-HRMS. Le signal des complexes obtenus suite à la réaction des produits d'oxydation avec la 2,4-DNPH a été obtenu à partir d'une analyse par RP-UHPLC-HRMS.

M (g/mol)	Formule chimique	Espèce	APCI (+)		APCI (-)	
			m/z [M+H] ⁺	Signal (a.u)	m/z [M-H] ⁻	Signal (a.u)
96	C_6H_8O	2-Cyclohexen-1-one 3-Cyclohexen-1-one + isomères	97,0647	5,15E8	95,0502	5,31E6
97	$C_6H_7D_1O$	$C_6H_8O + D_2O$	98,0710	5,40E7	96,0565	0
276*	$C_{12}H_{12}N_4O_4$	$C_6H_8O + DNPH$	277,0931	0	275,0785	4,86E4
110	$C_7H_{10}O$	Carbonyles, éthers, alcools di-oléfiniques	111,0804	2,13E9	109,0647	6,98E5
111	$C_7H_9D_1O$	$C_7H_{10}O + D_2O$	112,0867	1,91E8	110,0721	0
290*	$C_{13}H_{14}N_4O_4$	$C_7H_{10}O + DNPH$	291,1087		289,0942	1,85E5
110	$C_6H_6O_2$	-	111,0440	4,10E7	109,0295	8,56E6
111	$C_6H_5D_1O_2$	$C_6H_6O_2 + D_2O$	112,0503	4,95E6	110,0357	1,39E5
112	$C_6H_4D_2O_2$	$C_6H_6O_2 + D_2O$	113,0566	0	111,0420	0

290*	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₅	C ₆ H ₆ O ₂ + DNPH	291,0724	0	289,0578	1,59E3
112	C ₆ H ₈ O ₂	Dicétones oléfiniques + isomères	113,0597	1,30E8	111,0440	2,29E7
113	C ₆ H ₇ D ₁ O ₂	C ₆ H ₈ O ₂ + D ₂ O	114,0659	1,42E7	112,0514	1,40E6
114	C ₆ H ₆ D ₂ O ₂	C ₆ H ₈ O ₂ + D ₂ O	115,0722	0	113,0577	0
292*	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₅	C ₆ H ₈ O ₂ + DNPH	293,0880	0	291,0734	1,53E4
114	C ₆ H ₁₀ O ₂	Dicétones + isomères	115,0753	5,25E7	113,0608	8,03E6
115	C ₆ H ₉ D ₁ O ₂	C ₆ H ₁₀ O ₂ + D ₂ O	116,0816	6,02E6	114,0670	3,52E5
116	C ₆ H ₈ D ₂ O ₂	C ₆ H ₁₀ O ₂ + D ₂ O	117,0879	0	115,0733	0
294*	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₅	C ₆ H ₁₀ O ₂ + DNPH	295,1037	0	293,0891	9,73E4
108	C ₇ H ₈ O	Crésols + isomères	109,0647	3,34E7	107,0502	4,05E5
109	C ₇ H ₇ D ₁ O	C ₇ H ₈ O + D ₂ O	110,0710	3,70E6	108,0565	0
288*	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₄	C ₇ H ₈ O + DNPH	289,0931	0	287,0785	9,69E3
112	C ₇ H ₁₂ O	1,2-epoxy-cyclohexane + isomères	113,0960	3,19E7	111,0815	9,39E3
113	C ₇ H ₁₁ D ₁ O	C ₇ H ₁₂ O + D ₂ O	114,1023	2,60E6	112,0878	0
292*	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₄	C ₇ H ₁₂ O + DNPH	293,1244	0	291,1098	3,62E4
114	C ₆ H ₁₀ O ₂	-	115,0753	5,25E7	113,0608	8,03E6
115	C ₆ H ₉ D ₁ O ₂	C ₆ H ₁₀ O ₂ + D ₂ O	116,0816	6,02E6	114,0670	3,52E5
116	C ₆ H ₈ D ₂ O ₂	C ₆ H ₁₀ O ₂ + D ₂ O	117,0879	0	115,0733	0
294*	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₅	C ₆ H ₁₀ O ₂ + DNPH	295,1037	0	293,0891	7,15E5
124	C ₇ H ₈ O ₂	Dicétones + isomères	125,0597	9E7	123,0451	7,54E6
125	C ₇ H ₇ D ₁ O ₂	C ₇ H ₈ O ₂ + D ₂ O	126,0659	9,18E6	124,0514	1,50E5
126	C ₇ H ₆ D ₂ O ₂	C ₇ H ₈ O ₂ + D ₂ O	127,0722	0	125,0577	0
304*	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₅	C ₇ H ₈ O ₂ + DNPH	305,0880	0	303,0734	2,81E3
126	C ₇ H ₁₀ O ₂	Dicarbonylés di- oléfiniques	127,0753	1,30E8	125,0608	1,44E7
127	C ₇ H ₉ D ₁ O ₂	C ₇ H ₁₀ O ₂ + D ₂ O	128,0816	1,55E7	126,0670	7,69E4
128	C ₇ H ₈ D ₂ O ₂	C ₇ H ₁₀ O ₂ + D ₂ O	129,0881	0	127,0733	0
306*	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₅	C ₇ H ₁₀ O ₂ + DNPH	307,1037	0	305,0891	3,47E4
128	C ₇ H ₁₂ O ₂	Di-carbonylés linéaires	129,0910	2,56E7	127,0764	1,86E6
129	C ₇ H ₁₁ D ₁ O ₂	C ₇ H ₁₂ O ₂ + D ₂ O	130,0972	1,79E6	128,0827	7,81E3
130	C ₇ H ₁₀ D ₂ O ₂	C ₇ H ₁₂ O ₂ + D ₂ O	131,1035	0	129,0890	0
308*	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₅	C ₇ H ₁₂ O ₂ + DNPH	309,1193		307,1047	7,25E4

128	C ₆ H ₈ O ₃	Céto-acides carboxyliques + isomères	129,0546	7,51E6	127,0400	5,32E7
129	C ₆ H ₇ D ₁ O ₃	C ₆ H ₈ O ₃ + D ₂ O	130,0609	1,94E6	128,0463	2,81E6
130	C ₆ H ₆ D ₂ O ₃	C ₆ H ₈ O ₃ + D ₂ O	131,0671	0	129,0526	0
131	C ₆ H ₅ D ₃ O ₃	C ₆ H ₈ O ₃ + D ₂ O	132,0734	0	130,0589	0
308*	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₆	C ₆ H ₈ O ₃ + DNPH	309,0829	0	307,0684	1,35E4
140	C ₇ H ₈ O ₃	Céto-acides carboxyliques + isomères	141,0546	1,25E7	139,0400	3,05E7
141	C ₇ H ₇ D ₁ O ₃	C ₇ H ₈ O ₃ + D ₂ O	142,0609	1,69E6	140,0463	1,13E7
142	C ₇ H ₆ D ₂ O ₃	C ₇ H ₈ O ₃ + D ₂ O	143,0671	0	141,0526	0
320*	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₆	C ₇ H ₈ O ₃ + DNPH	321,0829	0	319,0684	0
142	C ₇ H ₁₀ O ₃	CHPs, dérivés du mécanisme du Korcek + isomères	143,0702	5,94E7	141,0557	1,64E8
143	C ₇ H ₇ D ₁ O ₃	C ₇ H ₁₀ O ₃ + D ₂ O	144,0765	1,47E7	142,0619	1,11E7
144	C ₇ H ₆ D ₂ O ₃	C ₇ H ₁₀ O ₃ + D ₂ O	145,0828	0	143,0682	0
322*	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₆	C ₇ H ₁₀ O ₃ + DNPH	323,0986		321,0840	2,53E3
144	C ₇ H ₁₂ O ₃	Céto-acides carboxyliques + isomères	145,0859	4,34E6	143,0704	1,14E8
145	C ₇ H ₁₁ D ₁ O ₃	C ₇ H ₁₂ O ₃ + D ₂ O	146,0922	4,07E5	144,0776	9,46E6
146	C ₇ H ₁₀ D ₂ O ₃	C ₇ H ₁₂ O ₃ + D ₂ O	147,0984	0	145,0839	0
324*	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₆	C ₇ H ₁₂ O ₃ + DNPH	325,1142	0	323,0997	4E4
144	C ₆ H ₈ O ₄	-	145,0495	3,13E5	143,0349	2,76E7
145	C ₆ H ₇ D ₁ O ₄	C ₆ H ₈ O ₄ + D ₂ O	146,0558	5,87E3	144,0412	1,85E6
146	C ₆ H ₆ D ₂ O ₄	C ₆ H ₈ O ₄ + D ₂ O	147,0620	0	145,0494	0
324*	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₇	C ₆ H ₈ O ₄ + DNPH	325,0778	0	323,0633	0
156	C ₇ H ₈ O ₄	-	157,0495	1,11E6	155,0349	2,16E7
157	C ₇ H ₇ D ₁ O ₄	C ₇ H ₈ O ₄ + D ₂ O	158,0558	2,66E4	156,0412	1,68E6
158	C ₇ H ₆ D ₂ O ₄	C ₇ H ₈ O ₄ + D ₂ O	159,0620	0	157,0475	0
159	C ₇ H ₅ D ₃ O ₄	C ₇ H ₈ O ₄ + D ₂ O	160,0683	0	158,0538	0
336*	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₇	C ₇ H ₈ O ₄ + DNPH	337,0778	0	335,0633	0
158	C ₇ H ₁₀ O ₄	Hydroxy-céto/aldo-acides carboxyliques + isomères	159,0651	2,48E6	157,0506	3,22E7
159	C ₇ H ₉ D ₁ O ₄	C ₇ H ₁₀ O ₄ + D ₂ O	160,0713	3,05E5	158,0556	2,62E6
160	C ₇ H ₈ D ₂ O ₄	C ₇ H ₁₀ O ₄ + D ₂ O	161,0777	8,61E5	159,0631	2,66E7

338*	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₇	C ₇ H ₁₀ O ₄ + DNPH	339,0935	0	337,0789	0
160	C ₇ H ₁₂ O ₄	Dihydroperoxydes + isomères	161,0808	7,62E5	159,0662	2,66E7
161	C ₇ H ₁₁ D ₁ O ₄	C ₇ H ₁₂ O ₄ + D ₂ O	162,0869	1,03E4	159,0651	2,42E6
162	C ₇ H ₁₀ D ₂ O ₄	C ₇ H ₁₂ O ₄ + D ₂ O	163,0933	0	161,0788	0
163	C ₇ H ₉ D ₃ O ₄	C ₇ H ₁₂ O ₄ + D ₂ O	164,0996	0	162,0855	0
340*	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₇	C ₇ H ₁₂ O ₄ + DNPH	341,1091	0	339,0946	0
172	C ₇ H ₈ O ₅	-	173,0444	9,85E3	171,0299	1,19E7
173	C ₇ H ₇ D ₁ O ₅	C ₇ H ₈ O ₅ + D ₂ O	174,0507	0	172,0361	8,71E5
174	C ₇ H ₆ D ₂ O ₅	C ₇ H ₈ O ₅ + D ₂ O	175,0570	0	173,0424	0
175	C ₇ H ₅ D ₃ O ₅	C ₇ H ₈ O ₅ + D ₂ O	176,0632	0	174,0487	0
176	C ₇ H ₄ D ₄ O ₅	C ₇ H ₈ O ₅ + D ₂ O	177,0695	0	175,0550	0
177	C ₇ H ₃ D ₅ O ₅	C ₇ H ₈ O ₅ + D ₂ O	178,0758	0	176,0612	0
352*	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₈	C ₇ H ₈ O ₅ + DNPH	353,0727	0	351,0582	0
174	C ₇ H ₁₀ O ₅	Céto-dihydroperoxydes + isomères	175,0601	1,65E4	173,0455	8,64E6
175	C ₇ H ₉ D ₁ O ₅	C ₇ H ₁₀ O ₅ + D ₂ O	176,0663	0	174,0518	9,98E5
176	C ₇ H ₈ D ₂ O ₅	C ₇ H ₁₀ O ₅ + D ₂ O	177,0726	0	175,0581	0
354*	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₈	C ₇ H ₁₀ O ₅ + DNPH	355,0884	0	353,0738	0
176	C ₇ H ₁₂ O ₅	-	177,0757	1,79E5	175,0612	5,83E6
177	C ₇ H ₁₁ D ₁ O ₅	C ₇ H ₁₂ O ₅ + D ₂ O	178,0820	0	176,0674	7,39E5
178	C ₇ H ₁₀ D ₂ O ₅	C ₇ H ₁₂ O ₅ + D ₂ O	179,0883	0	177,0737	0
356*	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₈	C ₇ H ₁₂ O ₅ + DNPH	357,1040	0	355,0895	0
190	C ₇ H ₁₀ O ₆	-	191,0550	0	189,0404	3,81E6
191	C ₇ H ₉ D ₁ O ₆	C ₇ H ₁₀ O ₆ + D ₂ O	192,0612	0	190,0467	3,02E5
192	C ₇ H ₈ D ₂ O ₆	C ₇ H ₁₀ O ₆ + D ₂ O	193,0675	0	191,0530	0
193	C ₇ H ₇ D ₃ O ₆	C ₇ H ₁₀ O ₆ + D ₂ O	194,0738	0	192,0592	0
					9	
370*	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₉	C ₇ H ₁₀ O ₆ + DNPH	371,0833	0	369,0688	0
192	C ₇ H ₁₂ O ₆		193,0706	0	191,0561	2,22E6
193	C ₇ H ₁₁ D ₁ O ₆	C ₇ H ₁₂ O ₆ + D ₂ O	194,0769	0	192,0623	4,18E5
194	C ₇ H ₁₀ D ₂ O ₆	C ₇ H ₁₂ O ₆ + D ₂ O	195,0832	0	193,0686	0
195	C ₇ H ₉ D ₃ O ₆	C ₇ H ₁₂ O ₆ + D ₂ O	196,0894	0	194,0749	0
324	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₉	C ₇ H ₁₂ O ₆ + DNPH	325,1142	0	323,0997	0
208	C ₇ H ₁₂ O ₇	-	209,0655	0	207,0510	9,24E5

209	$C_7H_{11}D_1O_7$	$C_7H_{12}O_7 + D_2O$	210,0718	0	208,0573	7,87E4
210	$C_7H_{10}D_2O_7$	$C_7H_{12}O_7 + D_2O$	211,0781	0	209,0635	0
211	$C_7H_9D_3O_7$	$C_7H_{12}O_7 + D_2O$	212,0844	0	210,0698	0
388	$C_{13}H_{16}N_4O_1$ 0	$C_7H_{12}O_7 + DNPH$	389,0939	0	387,0793	0
238	$C_7H_{10}O_9$	-	239,0394	0	237,0252	2,58E3
239	$C_7H_9D_1O_9$	$C_7H_{10}O_9 + D_2O$	240,0460	0	238,0314	0
417*	$C_{13}H_{14}N_4O_1$ 2	$C_7H_{10}O_9 + DNPH$	419,0681	0	417,0535	1,61E2
240	$C_7H_{12}O_9$	-	241,0554	0	239,0408	4,78E3
241	$C_7H_{11}D_1O_9$	$C_7H_{12}O_9 + D_2O$	242,0616	0	240,0471	0
420*	$C_{13}H_{16}N_4O_1$ 2	$C_7H_{12}O_9 + DNPH$	421,0837	0	419,0692	0

Note : * Produits de réaction avec la 2,4-DNPH

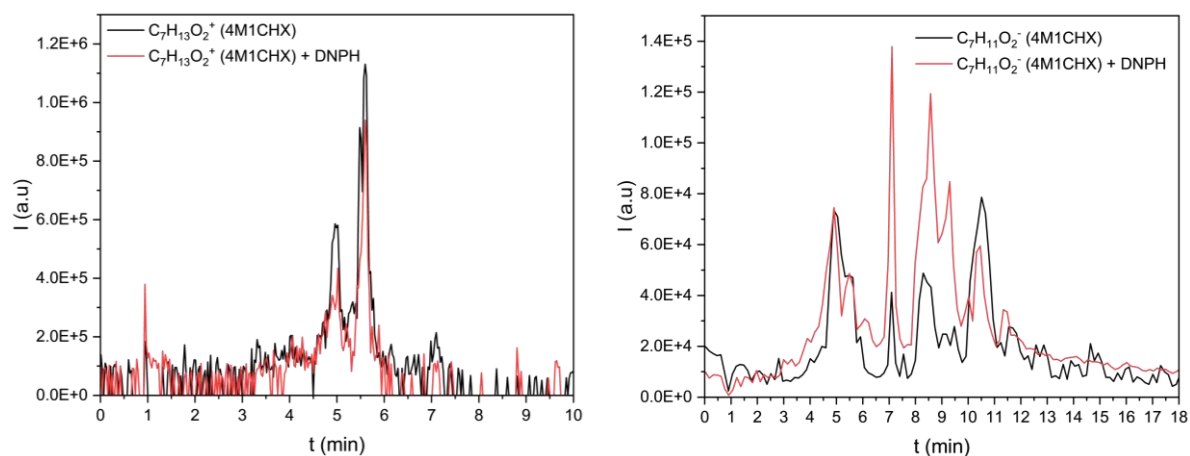


Figure S. 57. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{12}O_2$ formés lors de l'oxydation du 4M1CHX (3000 ppm, 10 bar, $T = 680\text{ K}$, $\phi = 0,5$, $\tau = 2\text{ s}$), ionisés en APCI(+) ($C_7H_{13}O_2^+$, $m/z\ 129,0910$) (Figure à gauche) et en APCI(-) ($C_7H_{11}O_2^-$, $m/z\ 127,0764$) (Figure à droite), avant (chromatogramme en noir) et après la réaction avec la 2,4-DNPH (chromatogramme en rouge).

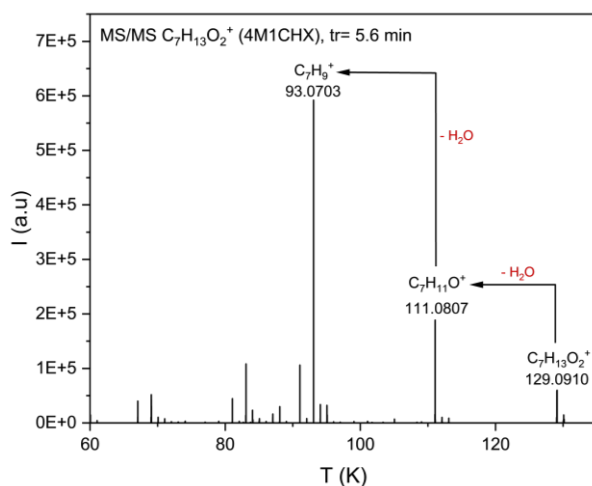


Figure S. 58. Spectre MS/MS de l'isomère $C_7H_{12}O_2$ ionisé en APCI (+) et élué à $t_r = 5,6$ min.

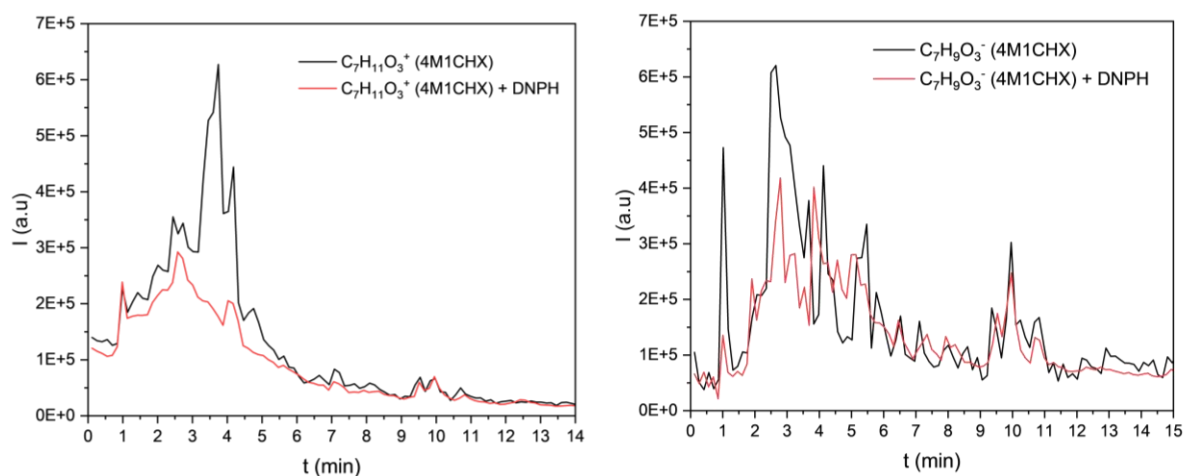


Figure S. 59. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O_3$ formés lors de l'oxydation du 4M1CHX (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s), ionisés en APCI (+) ($C_7H_{11}O_3^+$, m/z 143,0702) (Figure à gauche) et en APCI (-) ($C_7H_9O_3^-$, m/z 141,0557) (Figure à droite), avant (chromatogramme en noir) et après la réaction avec la 2,4-DNPH (chromatogramme en rouge).

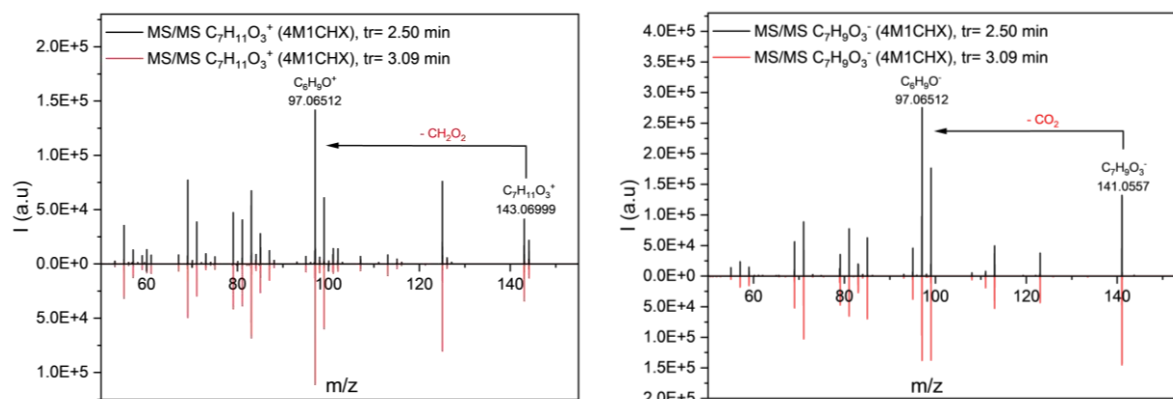


Figure S. 60. Spectres MS/MS des isomères $C_7H_{10}O_3$ élués à $tr= 2,50$ min (MS/MS en noir) et $tr= 3,09$ min (MS/MS en rouge), ionisés en mode positif (figure à gauche) et en mode négatif (figure à droite).

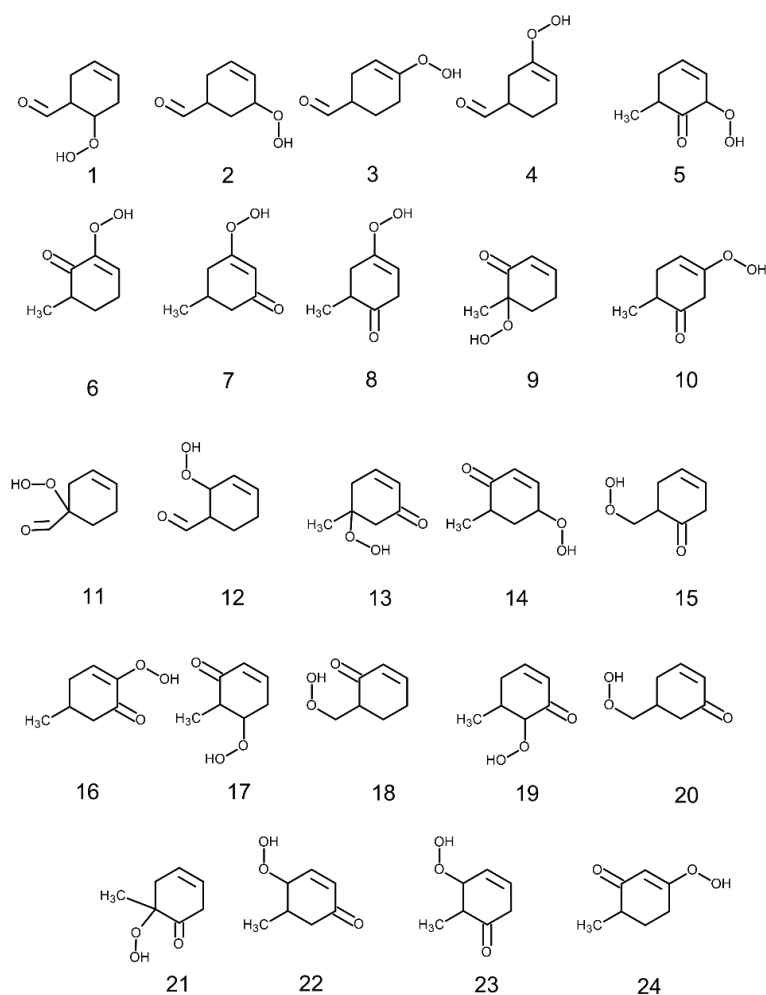


Figure S. 61. Isomères possibles de CHPs $C_7H_{10}O_3$ formés à partir du 4M1CHX.

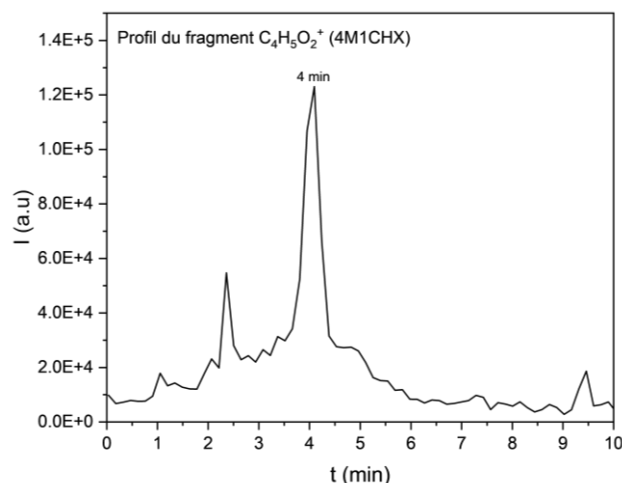


Figure S. 62. Profil du fragment $C_4H_5O_2^+$ formés dans la cellule de collision (10 ev) à partir de la fragmentation des ions $C_7H_{11}O_3^+$.

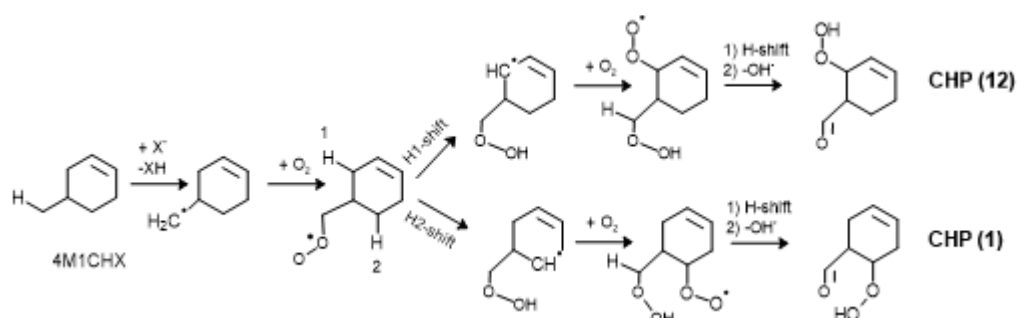


Schéma S. 4. Mécanisme de formation des CHPs (1) et (12) lors de l'oxydation du 4M1CHX.

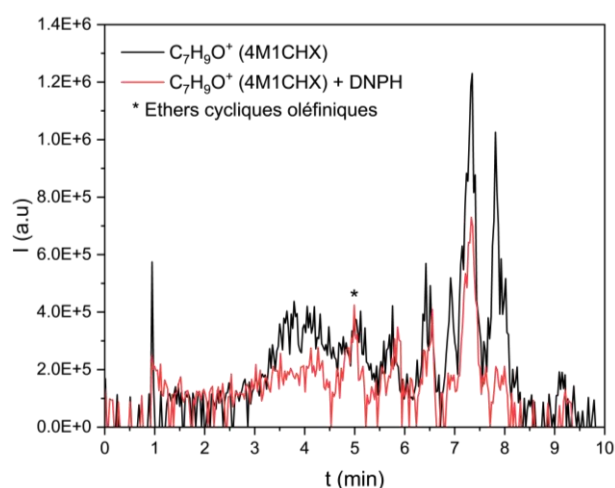


Figure S. 63. Chromatogrammes des isomères C_7H_8O ($C_7H_9O^+$, m/z 109,0651) produits lors de l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s) avant (en noir) et après (en rouge) la réaction avec la 2,4-DNPH. Les données ont été obtenues par RP-UHPLC-APCI (+)-HRMS.

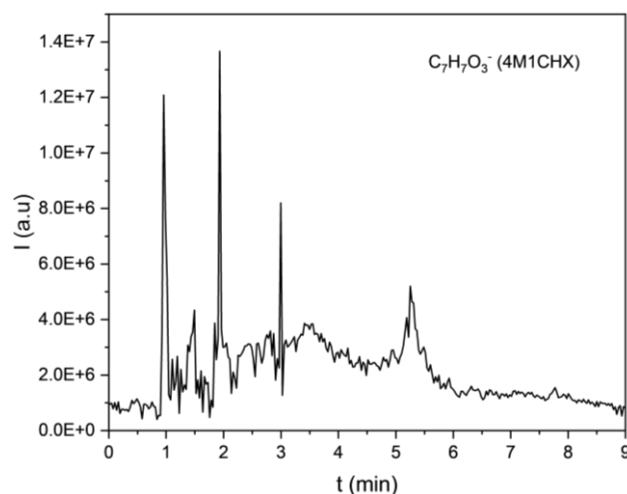


Figure S. 64. Chromatogramme des isomères $C_7H_8O_3$ issus de l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s) et ionisés en APCI (-) ($C_7H_7O_3^-$, m/z 139,0388).

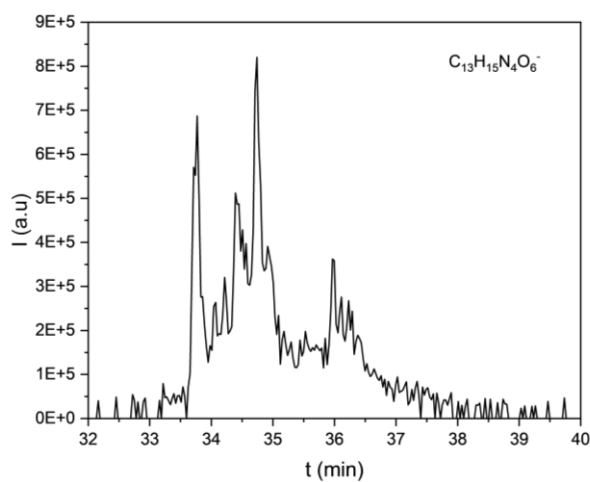


Figure S. 65. Chromatogramme des isomères $C_{13}H_{16}N_4O_6$ ionisés en APCI(-) et issus de la réaction des isomères $C_7H_{12}O_3$ du 4M1CHX avec la 2,4-DNPH.

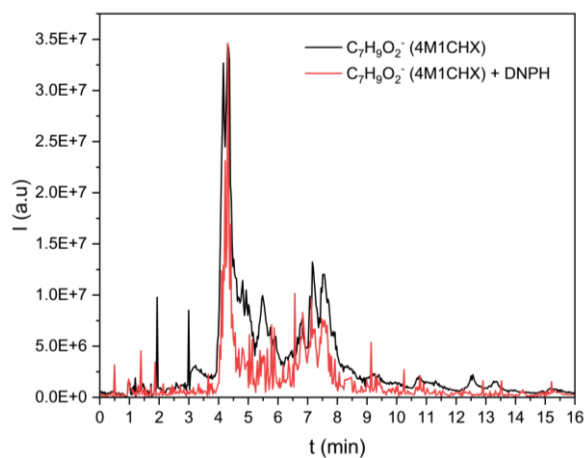
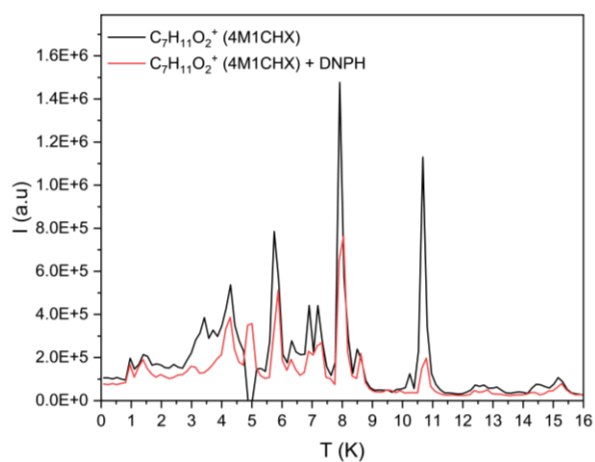


Figure S. 66. Chromatogrammes des isomères $C_7H_{10}O_2$ ionisés en APCI (+) (à gauche) et en APCI (-) (à droite) issus de l'oxydation du 4M1CHX dans le JSR avant (chromatogramme en noir) et après (chromatogramme en rouge) la réaction avec la 2,4-DNPH.

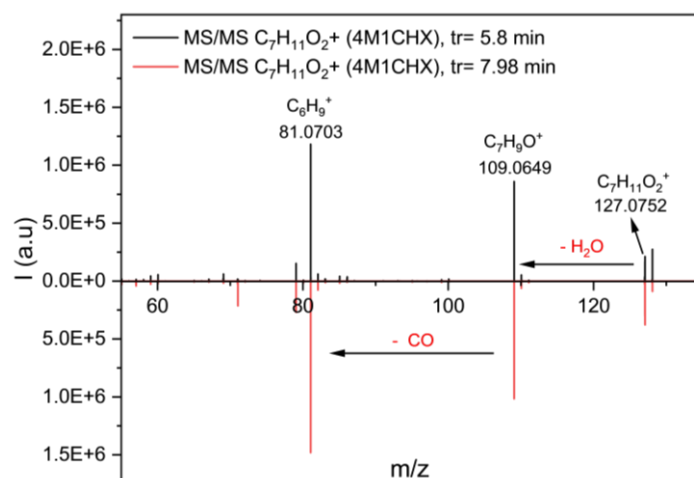


Figure S. 67. Les spectres MS/MS des isomères $C_7H_{10}O_2$ élués à $t_r = 5,8$ min (MS/MS en noir) et $t_r = 7,98$ min (MS/MS, en rouge) issus de l'oxydation d'isomère 4M1CHX. Les isomères sont ionisés par APCI (+).

Tableau S. 5. Produits d'oxydation du 4M1CHX formés dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 680$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s). Le signal des intermédiaires d'oxydation et des échanges H/D a été obtenu suite à une analyse d'échantillon par FIA-HRMS. Le signal des complexes obtenus suite à la réaction des produits d'oxydation avec la 2,4-DNPH a été obtenu à partir d'une analyse par RP-UHPLC-HRMS.

M (g/mol)	Formule chimique	Espèce	APCI (+)		APCI (-)	
			m/z [M+H] ⁺	Signal (a.u)	m/z [M-H] ⁻	Signal (a.u)
96	C_6H_8O	2-Cyclohexen-1-one 3-Cyclohexen-1-one + isomères	97,0647	2,12E8	95,0502	1,60E6
97	$C_6H_7D_1O$	$C_6H_8O + D_2O$	98,0710	2,90E7	96,0565	0
276*	$C_{12}H_{12}N_4O_4$	$C_6H_8O + DNPH$	277,0931	1,40E2	275,0785	4,57E4
108	C_7H_8O	Éthers cycliques oléfiniques, carbonylés oléfiniques + crésols	109,0651	2,32E7	107,0502	1,92E5
109	$C_7H_7D_1O$	$C_7H_8O + D_2O$	110,0710	3,51E6	108,0565	0
288*	$C_{13}H_{12}N_4O_4$	$C_7H_8O + DNPH$	289,0931	2,51E2	287,0785	1,84E4

110	C ₇ H ₁₀ O	Carbonyles, éthers cycliques, alcools di-oléfiniques	111,0806	1,02E9	109,0647	3,28E5
111	C ₇ H ₉ D ₁ O	C ₇ H ₁₀ O + D ₂ O	112,0867	1,47E8	110,0721	0
290*	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₄	C ₇ H ₁₀ O + DNPH	291,1087	2,06E2	289,0942	2,76E5
110	C ₆ H ₆ O ₂	-	111,0440	2,51E7	109,0295	4,68E6
111	C ₆ H ₅ D ₁ O ₂	C ₆ H ₆ O ₂ + D ₂ O	112,0503	4,34E6	110,0357	2,03E4
112	C ₆ H ₄ D ₂ O ₂	C ₆ H ₆ O ₂ + D ₂ O	113,0566	0	111,0420	0
290*	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₅	C ₆ H ₆ O ₂ + DNPH	291,0724	0	289,0578	1,22E4
112	C ₆ H ₈ O ₂	Dicarbonylés + isomères	113,0597	4,62E7	111,0440	1,20E7
113	C ₆ H ₇ D ₁ O ₂	C ₆ H ₈ O ₂ + D ₂ O	114,0659	9,01E6	112,0514	1,82E6
114	C ₆ H ₆ D ₂ O ₂	C ₆ H ₈ O ₂ + D ₂ O	115,0722	1,03E6	113,0577	0
292*	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₅	C ₆ H ₈ O ₂ + DNPH	277,0931	0	275,0785	3,26E4
112	C ₇ H ₁₂ O	1,2-epoxy-cyclohexane + isomères	113,0960	3,00E7	111,0815	0
113	C ₇ H ₁₁ D ₁ O	C ₇ H ₁₂ O + D ₂ O	114,1023	4,23E6	112,0878	0
292*	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₄	C ₇ H ₁₂ O + DNPH	293,1244	0	291,1098	2,74E4
114	C ₆ H ₁₀ O ₂	Dicétones + isomères	115,0753	3,29E7	113,0608	7,14E6
115	C ₆ H ₉ D ₁ O ₂	C ₆ H ₁₀ O ₂ + D ₂ O	116,0816	5,19E6	114,0670	0
116	C ₆ H ₈ D ₂ O ₂	C ₆ H ₁₀ O ₂ + D ₂ O	117,0879	1,38E5	115,0733	0
294*	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₅	C ₆ H ₁₀ O ₂ + DNPH	295,1037	0	293,0891	3,34E5
124	C ₇ H ₈ O ₂	Dicétones + isomères	125,0597	8,49E7	123,0439	8,31E6
125	C ₇ H ₇ D ₁ O ₂	C ₇ H ₈ O ₂ + D ₂ O	126,0659	1,43E7	124,0514	1,06E6
126	C ₇ H ₆ D ₂ O ₂	C ₇ H ₈ O ₂ + D ₂ O	127,0722	0	125,0577	0
304*	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₅	C ₇ H ₈ O ₂ + DNPH	305,0880	0	303,0734	5,09E3
126	C ₇ H ₁₀ O ₂	Dicarbonylés + isomères	127,0753	1,03E8	125,0608	3,73E7
127	C ₇ H ₉ D ₁ O ₂	C ₇ H ₁₀ O ₂ + D ₂ O	128,0816	1,87E7	126,0670	0
128	C ₇ H ₈ D ₂ O ₂	C ₇ H ₁₀ O ₂ + D ₂ O	129,0881	1,40E6	127,0733	0
306*	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₅	C ₇ H ₁₀ O ₂ + DNPH	307,1037	0	305,0891	2,77E4

128	C ₇ H ₁₂ O ₂	Dicarbonyles linéaires + isomères	129,0910	1,33E7	127,0764	2,15E6
129	C ₇ H ₁₁ D ₁ O ₂	C ₇ H ₁₂ O ₂ + D ₂ O	130,0972	1,81E6	128,0827	2,02E5
130	C ₇ H ₁₀ D ₂ O ₂	C ₇ H ₁₂ O ₂ + D ₂ O	131,1035	1,34E4	129,0890	0
308*	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₅	C ₇ H ₁₂ O ₂ + DNPH	309,1193	0	307,1047	3,89E4
128	C ₆ H ₈ O ₃	Céto- acides carboxyliques + isomères	129,0546	6,21E6	127,0400	5,34E7
129	C ₆ H ₇ D ₁ O ₃	C ₆ H ₈ O ₃ + D ₂ O	130,0609	2,04E6	128,0463	5,36E6
130	C ₆ H ₆ D ₂ O ₃	C ₆ H ₈ O ₃ + D ₂ O	131,0671	2,05E5	129,0526	0
131	C ₆ H ₅ D ₃ O ₃	C ₆ H ₈ O ₃ + D ₂ O	132,0734	1,33E5	130,0589	0
308*	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₆	C ₆ H ₈ O ₃ + DNPH	309,0829	0	307,0684	8,06E3
130	C ₆ H ₁₀ O ₃	-	131,0702	3,47E6	129,0557	1,58E8
131	C ₆ H ₉ D ₁ O ₃	C ₆ H ₁₀ O ₃ + D ₂ O	132,0765	1,5E6	130,0619	0
132	C ₆ H ₈ D ₂ O ₃	C ₆ H ₁₀ O ₃ + D ₂ O	133,0822	1,25E4	131,0682	0
310*	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₆	C ₆ H ₁₀ O ₃ + DNPH	311,0986	0	309,0840	55,16E4
140	C ₇ H ₈ O ₃	Céto-acides carboxyliques oléfiniques + isomères	141,0546	9,06E6	139,0400	1,95E7
141	C ₇ H ₇ D ₁ O ₃	C ₇ H ₈ O ₃ + D ₂ O	142,0609	2,74E6	140,0463	6,47E6
142	C ₇ H ₆ D ₂ O ₃	C ₇ H ₈ O ₃ + D ₂ O	143,0671	0	141,0526	0
320	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₆	C ₇ H ₈ O ₃ + DNPH	321,0829		319,0684	
142	C ₇ H ₁₀ O ₃	CHPs, dérivés du mécanisme du Korcek + isomères	143,0699	4,71E7	141,0540	1,01E8
143	C ₇ H ₉ D ₁ O ₃	C ₇ H ₁₀ O ₃ + D ₂ O	144,0765	1,82E7	142,0619	4,60E6
144	C ₇ H ₈ D ₂ O ₃	C ₇ H ₁₀ O ₃ + D ₂ O	145,0828	2,56E6	143,0682	0
322*	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₆	C ₇ H ₁₀ O ₃ + DNPH	323,0986	0	321,0840	2,29E4
144	C ₇ H ₁₂ O ₃	Ceto-acides carboxyliques	145,0859	6,69E6	143,07040	2,38E8
145	C ₇ H ₁₁ D ₁ O ₃	C ₇ H ₁₂ O ₃ + D ₂ O	146,0922	2,16E6	144,0776	1,87E7
146	C ₇ H ₁₀ D ₂ O ₃	C ₇ H ₁₂ O ₃ + D ₂ O	147,0984	0	145,0839	0
324*	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₆	C ₇ H ₁₂ O ₃ + DNPH	325,1142	0	323,0997	2,94E4

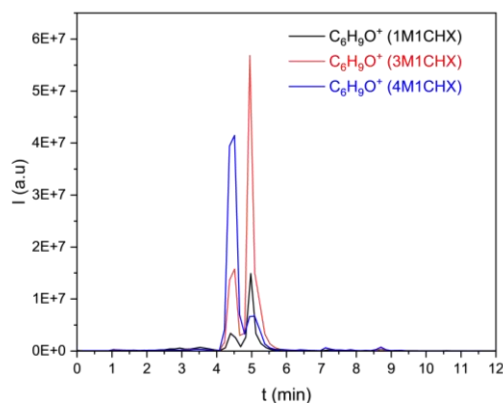
144	C ₆ H ₈ O ₄	-	145,0495	8,23E5	143,0349	3,08E7
145	C ₆ H ₇ D ₁ O ₄	C ₆ H ₈ O ₄ + D ₂ O	146,0558	2,72E5	144,0412	4,97E6
146	C ₆ H ₆ D ₂ O ₄	C ₆ H ₈ O ₄ + D ₂ O	147,0620	4,90E3	145,0494	0
156	C ₇ H ₈ O ₄	-	157,0495	1,53E6	155,0349	2,41E7
157	C ₇ H ₇ D ₁ O ₄	C ₇ H ₈ O ₄ + D ₂ O	158,0558	4,78E5	156,0412	3,13E6
158	C ₇ H ₆ D ₂ O ₄	C ₇ H ₈ O ₄ + D ₂ O	159,0620	0	157,0475	0
159	C ₇ H ₅ D ₃ O ₄	C ₇ H ₈ O ₄ + D ₂ O	160,0683	0	158,0538	0
336	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₇	C ₇ H ₈ O ₄ + DNPH	337,0778	0	335,0633	0
158	C ₇ H ₁₀ O ₄	Hydroxy-céto/aldo-acide carboxylique + isomères	159,0651	4,12E6	157,0506	5,20E7
159	C ₇ H ₉ D ₁ O ₄	C ₇ H ₁₀ O ₄ + D ₂ O	160,0714	1,62E6	158,0569	7,54E6
160	C ₇ H ₈ D ₂ O ₄	C ₇ H ₁₀ O ₄ + D ₂ O	161,0777	5,36E5	159,0631	0
338*	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₇	C ₇ H ₁₀ O ₄ + DNPH	339,0936	0	337,0789	2,87E2
160	C ₇ H ₁₂ O ₄	Dihydroperoxydes + céto/aldo-acides carboxyliques + isomères	161,0808	2E6	159,0662	6,57E7
161	C ₇ H ₁₁ D ₁ O ₄	C ₇ H ₁₂ O ₄ + D ₂ O	162,0869	8,38E5	159,0651	1,18E7
162	C ₇ H ₁₀ D ₂ O ₄	C ₇ H ₁₂ O ₄ + D ₂ O	163,0933	2,99E4	161,0788	0
163	C ₇ H ₉ D ₃ O ₄	C ₇ H ₁₂ O ₄ + D ₂ O	164,0996	0	162,0855	0
340*	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₇	C ₇ H ₁₂ O ₄ + DNPH	341,1091	0	339,0946	2,38E2
172	C ₇ H ₈ O ₅	-	173,0444	1,13E5	171,0299	1,33E7
173	C ₇ H ₇ D ₁ O ₅	C ₇ H ₈ O ₅ + D ₂ O	174,0507	4,31E3	172,0361	0
174	C ₇ H ₆ D ₂ O ₅	C ₇ H ₈ O ₅ + D ₂ O	175,0570	0	173,0424	0
175	C ₇ H ₅ D ₃ O ₅	C ₇ H ₈ O ₅ + D ₂ O	176,0632	0	174,0487	0
176	C ₇ H ₄ D ₄ O ₅	C ₇ H ₈ O ₅ + D ₂ O	177,0695	0	175,0550	0
177	C ₇ H ₃ D ₅ O ₅	C ₇ H ₈ O ₅ + D ₂ O	178,0758	0	176,0612	0
352*	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₈	C ₇ H ₈ O ₅ + DNPH	353,0727	0	351,0582	0
174	C ₇ H ₁₀ O ₅	Céto-di-hydroperoxydes + isomères	175,0601	2,005E5	173,0455	1,45E7
175	C ₇ H ₉ D ₁ O ₅	C ₇ H ₁₀ O ₅ + D ₂ O	176,0663	9,80E3	174,0518	2,71E6
176	C ₇ H ₈ D ₂ O ₅	C ₇ H ₁₀ O ₅ + D ₂ O	177,0726	0	175,0581	0

Annexe du Chapitre V

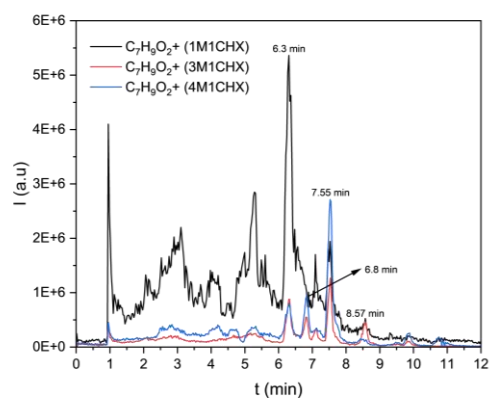
354*	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₈	C ₇ H ₁₀ O ₅ + DNPH	355,0884	0	353,0738	0
190	C ₇ H ₁₀ O ₆	-	191,0550	0	189,0404	4,42E6
191	C ₇ H ₉ D ₁ O ₆	C ₇ H ₁₀ O ₆ + D ₂ O	192,0612	0	190,0467	1,19E6
192	C ₇ H ₈ D ₂ O ₆	C ₇ H ₁₀ O ₆ + D ₂ O	193,0675	0	191,0530	0
193	C ₇ H ₇ D ₃ O ₆	C ₇ H ₁₀ O ₆ + D ₂ O	194,0738	0	192,05929	0
370*	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₉	C ₇ H ₁₀ O ₆ + DNPH	371,0833	0	369,0688	0
192	C ₇ H ₁₂ O ₆	-	193,0706	0	191,0561	3,11E6
193	C ₇ H ₁₁ D ₁ O ₆	C ₇ H ₁₂ O ₆ + D ₂ O	194,0769	0	192,0623	1,22E6
194	C ₇ H ₁₀ D ₂ O ₆	C ₇ H ₁₂ O ₆ + D ₂ O	195,0832	0	193,0686	0
195	C ₇ H ₉ D ₃ O ₆	C ₇ H ₁₂ O ₆ + D ₂ O	196,0894	0	194,0749	0
372*	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₉	C ₇ H ₁₂ O ₆ + DNPH	325,1142	0	323,0997	0
206	C ₇ H ₁₀ O ₇	-	207,0499	0	205,0353	2,24E6
207	C ₇ H ₉ D ₁ O ₇	C ₇ H ₁₀ O ₇ + D ₂ O	208,0562	0	206,0411	5,85E5
208	C ₇ H ₈ D ₂ O ₇	C ₇ H ₁₀ O ₇ + D ₂ O	209,0624	0	207,0479	0
386*	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₁₀	C ₇ H ₁₀ O ₇ + DNPH	387,0782	0	385,0637	4,13E1
208	C ₇ H ₁₂ O ₇	-	209,0655	0	207,0510	1,71E6
209	C ₇ H ₁₁ D ₁ O ₇	C ₇ H ₁₂ O ₇ + D ₂ O	210,0718	0	208,0573	6,93E5
210	C ₇ H ₁₀ D ₂ O ₇	C ₇ H ₁₂ O ₇ + D ₂ O	211,0781	0	209,0635	0
211	C ₇ H ₉ D ₃ O ₇	C ₇ H ₁₂ O ₇ + D ₂ O	212,0844	0	210,0698	0
388*	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₁₀	C ₇ H ₁₂ O ₇ + DNPH	389,0939	0	387,0793	5,27E1
238	C ₇ H ₁₀ O ₉	-	239,0394	0	237,0252	6,35E4
239	C ₇ H ₉ D ₁ O ₉	C ₇ H ₁₀ O ₉ + D ₂ O	240,0460	0	238,0314	2,15E3
417*	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₁₂	C ₇ H ₁₀ O ₉ + DNPH	419,0681	0	417,0535	2,05E2
240	C ₇ H ₁₂ O ₉	-	241,0554	0	239,0408	1,25E4
241	C ₇ H ₁₁ D ₁ O ₉	C ₇ H ₁₂ O ₉ + D ₂ O	242,0616	0	240,0471	2,04E3
420*	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₁₂	C ₇ H ₁₂ O ₉ + DNPH	421,0837	0	419,0692	0

Note : * Produits de réaction avec la 2,4-DNPH

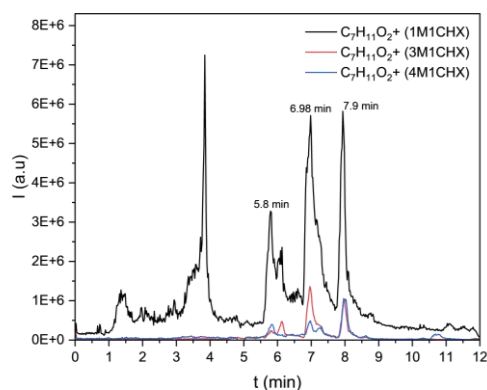
(a)



(b)



(c)



(d)

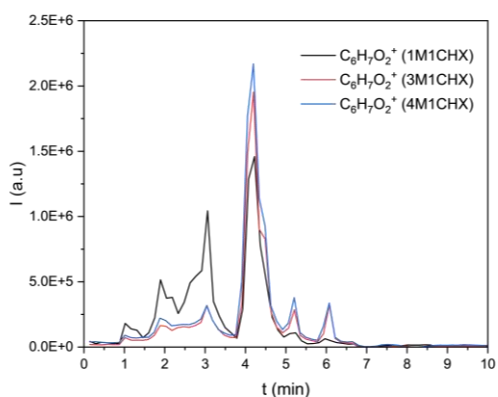


Figure S. 68. Chromatogrammes des isomères C_6H_8O ($C_6H_9O^+$, m/z 97,0647) (a), $C_7H_8O_2$ ($C_7H_9O_2^+$, m/z 125,0596) (b), $C_7H_{10}O_2$ ($C_7H_{11}O_2^+$, m/z 127,0753) (c), et $C_6H_6O_2$ ($C_6H_7O_2^+$, m/z 111,0440) (d) formés au cours de l'oxydation du 1M1CHX (les chromatogrammes en noir), du 3M1CHX (les chromatogrammes en rouge), et du 4M1CHX (les chromatogrammes en bleu) dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, $T = 620$ K, $\phi = 0,5$, $\tau = 2$ s). Les isomères sont ionisés à l'aide d'une APCI (+).

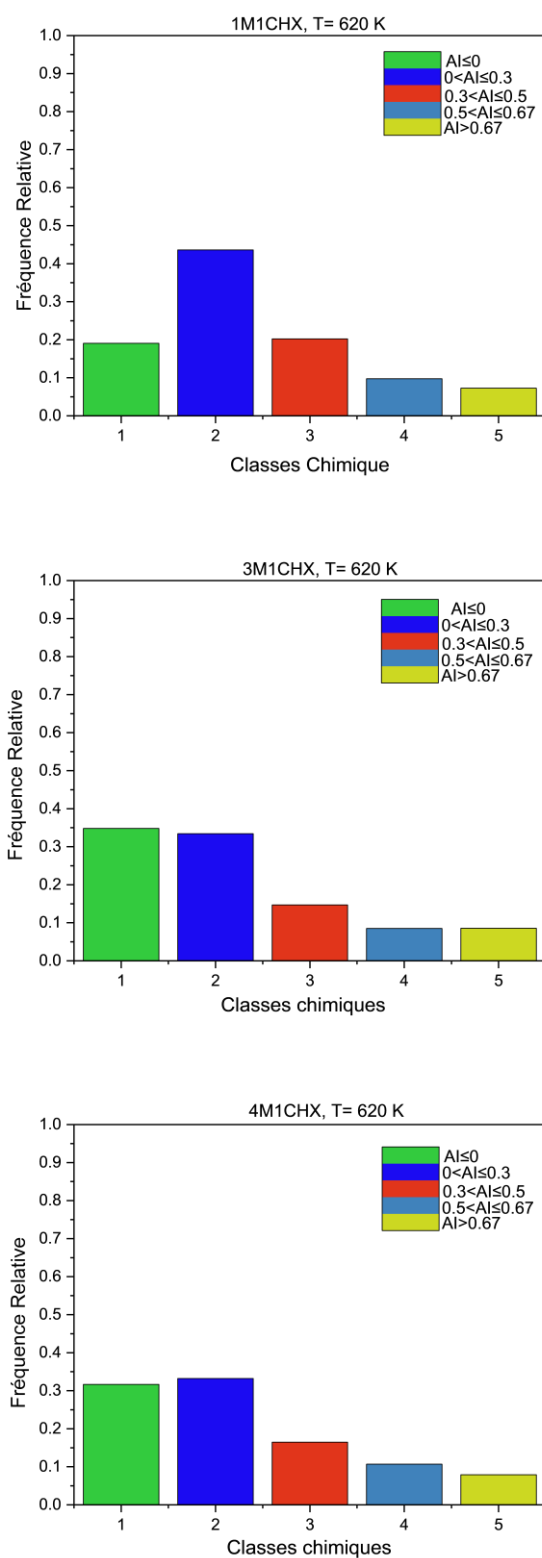


Figure S. 69. Fréquence relative des différentes classes chimiques observées lors de l'oxydation du 1M1CHX, du 3M1CHX et du 4M1CHX dans le JSR (3000 ppm, 10 bar, T= 620 K, $\phi=0,5$, $\tau=2s$).

**Mécanismes cinétiques d'oxydation à basse température
d'hydrocarbures insaturés et de biocarburants. Détermination
d'intermédiaires par spectrométrie de masse à haute résolution
(Orbitrap)**

Résumé :

L'oxydation du limonène a été étudiée dans un réacteur auto-agité (JSR) dans une large gamme de températures et à pression atmosphérique. La structure complexe du limonène complique la compréhension des phénomènes d'oxydation. Ainsi, l'oxydation de composés-modèles plus simples, les isomères du méthylcyclohexène (MCHX), a été étudiée pour mieux comprendre les mécanismes cinétiques d'oxydation. Plusieurs techniques analytiques ont été utilisées pour identifier les produits formés dans le JSR, i.e., la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la chromatographie en phase gazeuse couplée à divers détecteurs (conductivité thermique, ionisation de flamme et spectrométrie de masse quadripolaire), ainsi qu'un couplage de chromatographie en phase liquide et en phase inverse avec la spectrométrie de masse haute résolution. Cette dernière technique a permis de caractériser de nombreux produits d'oxydation spécifiques à la flamme froide, comme des cétohydroperoxydes, leurs produits de décomposition, des hydroperoxydes, et des composés hautement oxygénés. La comparaison des produits d'oxydation des isomères du MCHX a montré une cinétique d'oxydation semblable dans les conditions étudiées. De plus, une similitude entre l'oxydation des isomères du MCHX et celle du limonène a été observée, notamment au niveau des familles chimiques et des groupes fonctionnels des produits formés.

Mots clés Spectrométrie de masse haute résolution, Flamme froide, Chromatographie, Réacteur auto-agité, biocarburants, terpènes, méthylcyclohexènes.

**Kinetic mechanisms of low temperature oxidation of unsaturated
hydrocarbons and biofuels. Determination of intermediates by high resolution
mass spectrometry (Orbitrap)**

Summary:

The oxidation of limonene was studied in a jet stirred reactor (JSR) over a wide range of temperatures and atmospheric pressure. The complex structure of limonene complicates the understanding of oxidation phenomena. Thus, the oxidation of simpler model compounds, i.e., methylcyclohexene (MCHX) isomers, was studied to better understand kinetic oxidation mechanisms. Several analytical techniques were used to identify the products formed in the JSR experiments, i.e., Fourier-transform infrared spectroscopy, gas chromatography coupled with various detectors (thermal conductivity, flame ionization, and quadrupole mass spectrometry), and a coupling of liquid-phase and reverse-phase chromatography with high-resolution mass spectrometry. The latter technique allowed for the characterization of numerous oxidation products specific to cool flame, including keto-hydroperoxides, their decomposition products, hydroperoxides, and highly oxygenated compounds. Comparison of the oxidation products of MCHX isomers showed comparable kinetics of oxidation under the studied conditions. Additionally, a similarity between the oxidation of MCHX isomers and that of limonene was observed, especially in terms of the chemical families and functional groups found in oxidation products.

Keywords: High-resolution mass spectrometry, Cool flame, Chromatography, Jet-stirred reactor, biofuels, terpenes, methylcyclohexenes.



**Institut de Combustion, Aérothermique,
Réactivité et Environnement, UPR 3021
1C, Avenue de la recherche scientifique
45071 Orléans cedex 2**

