



**HAL**  
open science

**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**

Nesrine Belhadj

► **To cite this version:**

Nesrine Belhadj. 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. Chimie. Université d'Orléans, 2022. Français. NNT : 2022ORLE1043 . tel-03867154

**HAL Id: tel-03867154**

**<https://theses.hal.science/tel-03867154v1>**

Submitted on 23 Nov 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

**ÉCOLE DOCTORALE  
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS**

**INSTITUT de COMBUSTION, AEROTHERMIQUE, REACTIVITE et  
ENVIRONNEMENT**

## THÈSE

présentée par :

**Nesrine BELHADJ**

soutenue le : 22 septembre 2022

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

Discipline/ Spécialité : Chimie

**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**

**THÈSE dirigée par :**

**M. DAGAUT Philippe  
M. FOUCHER Fabrice**

Directeur de Recherche, ICARE CNRS Orléans  
Professeur, Université d'Orléans

**RAPPORTEURS :**

**M. GLAUDE Pierre-Alexandre  
M. VANHOVE Guillaume**

Directeur de Recherche, LRGP, Université de Lorraine  
HDR, Maître de Conférence, PC2A, Université de Lille

**JURY :**

**M. GLAUDE Pierre-Alexandre  
M. VANHOVE Guillaume  
M. JEANMART Hervé  
M. BENOIT Roland  
M. FOUCHER Fabrice  
M. DAGAUT Philippe**

Directeur de Recherche, LRGP, Université de Lorraine  
HDR, Maître de Conférence, PC2A, Université de Lille  
Professeur, Université Catholique de Louvain. Président du jury  
Ingénieur de Recherche, ICARE CNRS Orléans. Co-encadrant  
Professeur, Université d'Orléans  
Directeur de Recherche, ICARE CNRS Orléans



*« La seule chose qu'on est sûr de ne pas réussir  
est celle qu'on ne tente pas »*

*Paul Émile Victor*



## Remerciements

Je tiens tout d'abord remercier très sincèrement M. Pierre-Alexandre GLAUDE (Directeur de Recherche, LRGP, Université de Lorraine), M. Guillaume VANHOVE (HDR, Maître de Conférence, PC2A, Université de Lille) et M. Hervé JEANMART (Professeur, Université Catholique de Louvain) d'avoir accepté de juger mes travaux de recherche. Je les remercie également pour leurs questions et remarques très constructives qu'ils ont apportées durant ma soutenance de thèse.

Mes remerciements les plus solennels vont à mon directeur de thèse M. Philippe DAGAUT :

Je vous exprime ma gratitude pour m'avoir pris sous votre aile durant plus de trois années. Je vous suis extrêmement reconnaissante pour toutes les opportunités que vous m'avez offertes. Votre confiance, soutien et compréhension, m'ont beaucoup apporté. Je vous remercie de m'avoir offert d'excellentes conditions de travail, cela me motivait pour venir au labo chaque jour et me poussait à me surpasser. Merci pour tout ce que vous avez fait !

J'adresse mes remerciements à mon co-directeur de thèse M. Fabrice FOUCHER. Je te remercie pour ton accueil et ta disponibilité à PRISME (surtout quand je te faisais des visites surprises 😊). Merci de m'avoir initié au monde des moteurs et de la machine à compression rapide 😊.

Un énorme merci pour M. Roland BENOIT, mon co-encadrant. Je te remercie pour ton soutien moral et tes encouragements. Je te suis très reconnaissante pour le temps et l'attention que tu m'as accordée au quotidien. Tes expressions bretonnes m'ont beaucoup fait rire. Les pots du vendredi vont beaucoup me manquer, je te remercie pour toutes les bouteilles de *champomy* 😊.

Je remercie également M. Guillaume DAYMA et Mme. Zeynep SERINYEL pour leurs conseils et disponibilité. Un grand merci pour les cours de master qui m'ont permis de valider mes crédits doctoraux.

Mes sincères remerciements à M. Benoit GROSSELIN pour sa gentillesse, ses bons conseils et ses encouragements.

Un très grand merci à M. Fathi KHALED et à Bruno MOREAU pour leurs aides et conseils. C'est grâce à vous que j'avais mes petits échantillons à PRISME. Bruno, ça m'a fait très plaisir de te voir le jour de ma soutenance 😊

Je tiens à remercier tout particulièrement mes anciens professeurs de master, Mme Caroline WEST et M. Patrick FAVETTA, tout d'abord de m'avoir donné l'opportunité d'intégrer le master « STRATEGIE ET QUALITE EN CHIMIE ANALYTIQUE ». Je les remercie également pour leurs conseils avisés et surtout de m'avoir si gentiment prêté la colonne *PGC Hypercarb*. Vos encouragements m'ont beaucoup aidé à avancer.

Un grand merci à tous mes collègues doctorants et amis 😊. J'ai trop kiffé les cadeaux 📺 que vous m'avez offert pour mon pot de thèse. Promis, je ferai très bon usage de la machine à barbe à papa, la fontaine de chocolat et la machine à glace/yaourt. Je vous remercie également pour le chocolat belge (j'ai tout mangé en une soirée 😊). En parlant de chocolat, je vous remercie pour l'énorme colis que vous m'avez offert pour fêter mes 29 ans (j'espère en avoir un autre pour mes 30 ans 🍫 😊). J'ai adoré les jeux que vous m'avez offert, j'ai hâte de jouer aux fléchettes 🎯, et le jeu de société *TOP TEN* vous a montré que je pouvais être très nulle en mime. Je vous remercie également de m'avoir appris à jouer aux différents jeux de cartes (uno, virus, président, tarot ♠️ ♣️ ♥️ ♦️). Nos soirées à la *BONNE PIOCHE* ainsi qu'à *L'ATELIER* 🍷🍷🍷 vont beaucoup me manquer.

*Maxence*, je te remercie d'avoir été là et de m'avoir supporté durant ces dernières années. Nos longues discussions vont me manquer. Je te remercie de m'avoir initié au *body combat* et au *boy pump* 🏋️, je ne savais pas qu'on pouvait avoir des courbatures à autant d'endroits du corps ! Je te remercie également

## Remerciements

pour les dîners qu'on a pu partager ensemble, j'espère que tu as apprécié les plats Algériens (surtout mes *bourek farcis à la viande hachée* 😊). Merci pour toutes les vestes que tu me prêtait quand j'avais froid ❄️, et je suis désolé d'avoir cassé la fermeture éclair de l'une d'elles 😞😞. Je te remercie également pour les nombreuses manipes en JSR, sans toi je n'aurais pas eu d'échantillons 😊.

Merci *Vincente* de nous avoir accueilli chez toi pour nos petites soirées *Halloween* 🎃 et *Chandler* (tes crêpes et galettes étaient délicieuses, c'est approuvé pour 2023 😊). Je te souhaite une très bonne fin de thèse, accroche-toi c'est la dernière ligne droite, tu vas tout déchirer 😊.

Merci *Fanny* pour ta gentillesse et le temps que nous avons passé à papoter de tout et de rien. Le bouquet de fleurs que vous m'avez offert, était magnifique ! tu as très bien su choisir 😊😊. PS : la journée du vendredi qu'on a passé ensemble était inoubliable, ma bichounette 🐾.

Merci *Zahraa* pour tous nos moments de pause-café/thé et de grignotage de petits biscuits. Les gâteaux que tu m'apportais du Liban vont me manquer 😞. Je te remercie également d'avoir aidé ma maman à préparer mon pot de thèse. Je te remercie également d'avoir été présente à mes répétitions de thèse, ton sourire m'encourageait à chaque fois ! Je te souhaite beaucoup de réussite pour ta thèse, ne t'inquiète pas, ça passe tellement vite ! PS : prends soin de l'orbitrap 😊.

Merci *Giorgia* pour les petits « gros » mots que tu m'as appris en italien 🇮🇹. Ton petit hamster 🐹 (RIP) m'a beaucoup amusé quand je l'ai gardé, je t'avoue qu'au début j'avais peur que sa roue fasse du bruit la nuit mais au final tout sait très bien passer 😊 !

Merci *Léo* pour nos co-voiturages le soir, je sais que tu ne te sentais pas trop en sécurité quand c'était moi qui conduisais (j'ai vu que tu as eu très peur quand j'ai grillé le feu rouge 🚗😞). J'admets que je t'ai souvent fait des remarques sur ton style vestimentaire (SURTOUT LES COULEURS QUI NE SE MARIENT PAS) j'espère que tu ne m'en veux pas trop 😊 (je suis toujours dispo pour faire du shopping avec toi). Je te remercie pour le bouquet de *lavandes* que tu m'as si gentiment offert 😊.

Merci *Hugo* (NOUBEL - REMHy 😊) pour tous les *Chocolatine's day* 🍫 que tu as organisé, être représentant des doctorants n'était pas tous les jours facile 😊. Personne ne m'avait appelé *TATA* avant toi (et oui... j'étais la plus vieille des doctorants). Je me souviens encore du dîner à *TAVERNE* où tu n'as pas voulu partager ton fondant au chocolat avec moi, je ne t'en veux plus 😊 (d'ailleurs, heureusement qu'il y avait *Vincente* juste à côté, une très gentille fille qui m'a laissé gouter son dessert). Je reste sur la thématique « chocolat », je voulais te dire que c'est grâce à toi que je suis devenue une adepte du chocolat à la noix de coco (pourtant je n'aime/n'aimais pas la noix de coco).

Merci *Samuel* pour ta bonne humeur et ton humour, même si je ne comprenais pas toujours tes blagues et tes jeux de mots, la fameuse *t'as une tache, pistache !* va me manquer. Je te remercie également de m'avoir expliqué ta manipe et de m'avoir montré ta flamme, c'était très joli (je t'avoue que j'avais très très peur que ça me brûle les yeux, heureusement qu'il y avait la fameuse « triple protection ». PS : j'attends toujours la fameuse tarte aux noix de Grenoble (je ne l'ai pas oublié).

Merci *Valentin* pour ta gentillesse et ton sourire (tu fais parti des rares personnes que je n'ai jamais vu faire la tête !). Je te remercie également pour ton accueil chez toi, j'ai passé de très belles soirées.

Merci *Antoine* pour tes nombreux messages d'encouragement et ce malgré la distance. Ta bonne humeur rendait les déjeuners à la cantine très agréables. Je te souhaite une très bonne fin de thèse et j'espère pouvoir assister à ta soutenance (à Toulouse).

## Remerciements

Merci à *Hugo* (CHOURAQUI) et *Camille* d'avoir été présents pour mon pot et mon diner de thèse, ça m'a fait trop plaisir de vous voir. J'ai adoré nos soirées cinéma films d'horreur (*ESTHER & SMILE* 😊), je n'aurais jamais eu le courage de les voir sans vous !

Merci à *Nicolas* d'avoir fait l'effort de venir assister à ma soutenance ainsi qu'à mon pot de thèse. Ça m'a fait très plaisir de te revoir.

A tous les autres doctorants (*Laura, Brian, Fabian, Ahlem, Jean-Noël*, et toi *Lydia* : ma compatriote Algérienne) je vous souhaite une très bonne fin de thèse, rédigez bien et tenez bon, c'est bientôt fini 😊.

A *Alka* et *Laëtitia*, qui vont soutenir leurs thèses avant la fin de l'année, je vous souhaite un bon courage et une très bonne continuation pour la suite 😊

Bon courage à toi *Hugo*, je t'ai connu en tant que stagiaire et maintenant tu es le nouveau doctorant de notre petit groupe. La thèse est une expérience de vie et une expérience intellectuelle très enrichissante. Ainsi, je souhaite que tu passes d'agréables moments pendant tes trois années de thèse.

A tous les anciens doctorants et stagiaires (*Safae, Guillaume, Hajar, Abdallah, Chaimae, Roberto, Pascal, Alexandre ...*) que j'ai pu connaître durant mon stage et ma thèse, ça m'a fait plaisir de croiser le chemin de chacun de vous.

Mes sincères remerciements vont à mes proches qui m'ont sans cesse soutenue, et ce malgré les 1243 km qui nous séparent :

A mes parents qui sont moi un exemple de persévérance, de courage et de générosité. Vos encouragements m'ont guidé tout au long de mon parcours. Je vous remercie de m'avoir donné l'occasion et le choix de vivre pleinement chaque instant de ma vie.

A ma sœur *Yasmine* et à mes frères et sœur, vous n'êtes pas toujours à mes cotés mais vous êtes toujours dans mon cœur.





---

<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Contexte</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Cadre et objectifs de la thèse</b> .....	<b>2</b>
<b>Chapitre I : Généralité sur les biocarburants et état de l'art sur l'oxydation des molécules étudiées</b> .....	<b>5</b>
<b>1. Les carburants issus de la biomasse</b> .....	<b>7</b>
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.....	7
<b>2. Utilisation des éthers issus de la biomasse comme biocarburants et additifs</b> .....	<b>8</b>
2.1. L'éther diéthylique (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O).....	8
2.2. L'éther dibutylique (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O) .....	8
2.3. Le tétrahydrofurane (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O).....	8
<b>3. Utilisation des alcanes issus de la biomasse comme biocarburants et additifs</b> .....	<b>9</b>
3.1. Le <i>n</i> -pentane (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ) .....	9
3.2. Le <i>n</i> -hexane (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ) .....	9
3.3. Le <i>n</i> -heptane (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> ) .....	10
3.4. L'iso-octane (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> ).....	10
<b>4. Mécanismes cinétiques et réactionnels d'oxydation à basse température</b> .....	<b>10</b>
<b>5. Etat de l'art sur l'oxydation à basse température des carburants étudiés dans la thèse</b> .....	<b>13</b>
5.1. Les éthers .....	13
5.1.1. L'éther diéthylique (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O).....	13
5.1.2. L'éther dibutylique (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O) .....	14
5.1.3. Le tétrahydrofurane (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O).....	15
5.2. Les alcanes.....	16
5.2.1. Le <i>n</i> -pentane (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ) .....	16
5.2.2. Le <i>n</i> -hexane (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ) .....	18
5.2.3. Le mélange <i>n</i> -heptane/iso-octane (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> /C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> ).....	19
<b>6. Conclusion</b> .....	<b>24</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>25</b>
<b>Chapitre II : Instrumentation et dispositifs expérimentaux</b> .....	<b>37</b>
<b>1. Oxydation des biocarburants</b> .....	<b>39</b>
<b>1.1. Le réacteur auto-agité (JSR)</b> .....	<b>39</b>
1.1.1 Principe et description du dispositif expérimental.....	39

1.1.2 Introduction des réactifs .....	40
1.1.3 Prélèvement et analyse des produits d'oxydation.....	40
1.1.4 Conditions expérimentales d'oxydation des carburants étudiés dans le JSR.....	42
<b>1.2. Le moteur entraîné.....</b>	<b>43</b>
1.2.1 Principe et description du moteur utilisé .....	43
1.2.2 Introduction des réactifs .....	44
1.2.3 Prélèvement et analyse des produits d'oxydation.....	44
1.2.4 Conditions expérimentales d'oxydation des carburants étudiés dans le moteur.....	45
<b>1.3. La machine à compression rapide (MCR) .....</b>	<b>46</b>
1.3.1 Principe et description de la MCR.....	46
1.3.2 Introduction des réactifs .....	48
1.3.3 Prélèvement et analyse des produits d'oxydation.....	48
1.3.4 Conditions expérimentales d'oxydation des carburants étudiés dans la MCR .....	49
<b>2. Analyse des intermédiaires d'oxydation .....</b>	<b>50</b>
<b>2.1. La chromatographie en phase liquide.....</b>	<b>50</b>
2.1.1 Généralités sur la chromatographie en phase liquide .....	50
2.1.2 Application de la chromatographie en phase liquide à l'analyse des intermédiaires d'oxydation des carburants .....	51
<b>2.2. La spectrométrie de masse de masse haute résolution : orbitrap Q-Exacte.....</b>	<b>52</b>
2.2.1 Généralités sur la spectrométrie de masse .....	52
2.2.2 L'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI).....	53
2.2.3 Principe et fonctionnement de l'Orbitrap Q-Exacte .....	55
2.2.4 Modes d'acquisition de l'orbitrap Q-Exacte.....	57
2.2.5 Introduction des échantillons dans l'Orbitrap Q-Exacte.....	58
2.2.6 Avantages et inconvénients liés à l'utilisation de l'orbitrap Q-Exacte pour l'analyse des intermédiaires d'oxydation des carburants étudiés pendant cette thèse.....	58
<b>3. Estimation des erreurs expérimentales.....</b>	<b>58</b>
3.1. Etude de la répétabilité de l'échantillonnage des produits d'oxydation formés dans le JSR....	59
3.2. Etude de la répétabilité de la technique d'analyse LC/HRMS.....	59
3.3. Etude de la fiabilité de l'échantillonnage en phase liquide : comparaison de l'échantillonnage en phase liquide (analyses LC/HRMS) vs. échantillonnage en phase gazeuse (analyses GC et FTIR) .....	60
<b>4. Conclusion.....</b>	<b>62</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>62</b>
<b>Chapitre III : Méthodologie et procédés physico-chimiques de caractérisation des intermédiaires d'oxydation .....</b>	<b>67</b>
<b>1. Dérivation des intermédiaires d'oxydation .....</b>	<b>69</b>
1.1 Echange Hydrogène/Deutérium.....	69

1.2 Dérivation à la 2,4-DNPH .....	69
<b>2. Analyse MS/MS .....</b>	<b>71</b>
<b>3. Autres méthodes d'analyse et d'identification complémentaires.....</b>	<b>71</b>
<b>4. Conclusion.....</b>	<b>72</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>72</b>
<b>Chapitre IV : Résultats et discussion : Etude des intermédiaires d'oxydation des éthers .....</b>	<b>75</b>
<b>1. L'éther diéthylique (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O).....</b>	<b>77</b>
<b>1.1. Analyse et caractérisation des intermédiaires d'oxydation par HRMS.....</b>	<b>77</b>
a. Les diols et hydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ) .....	77
b. Les hydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-carbonylés (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> ) .....	78
c. Les dihydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ).....	78
d. Les dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub> ) .....	78
e. Les CHPs (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ).....	78
f. Les CHPs oléfiniques (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ) .....	79
g. Les éthers cycliques et carbonylés (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ).....	79
h. Les éthers cycliques oléfiniques, carbonylés oléfiniques et autres isomères (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ).....	80
i. Les dicétones (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ) .....	80
j. Les céto-dihydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> ).....	80
k. Les dicéto-hydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub> ).....	81
l. Les céto-trihydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>8</sub> ) et dicéto-dihydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>7</sub> ).....	82
<b>1.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec les profils issus de la modélisation cinétique .....</b>	<b>82</b>
<b>2. L'éther dibutylique (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O) .....</b>	<b>84</b>
<b>2.1. Analyse et caractérisation des intermédiaires d'oxydation par HRMS.....</b>	<b>84</b>
a. Les diols et hydroperoxydes (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ) .....	84
b. Les hydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-carbonylés (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> ) .....	84
c. Les dihydroperoxydes (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> ).....	87
d. Les dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> ) .....	88
e. Les éthers cycliques et carbonylés (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> ).....	89
f. Les éthers cycliques oléfiniques et carbonyls oléfiniques (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> ).....	90
g. Les cétohydroperoxydes (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> ) .....	91
h. Les CHPs oléfiniques (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> ) .....	93
i. Les dicétones (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> ) .....	94
j. Les dicétones oléfiniques et autres isomères (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> ).....	95
k. Les céto-dihydroperoxydes (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> ).....	97
l. Les dicéto-hydroperoxydes (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> ) .....	98
m. Les tricétones et autres isomères (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> ) .....	99

n. Les céto-trihydroperoxydes (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub> ) .....	101
o. Les dicéto-dihydroperoxydes (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> ) .....	101
p. Les tricéto-hydroperoxydes (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ) .....	103
q. Les ROH (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> ) .....	104
<b>2.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec les profils issus de la modélisation cinétique</b> .....	<b>105</b>
<b>3. Le THF (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)</b> .....	<b>110</b>
<b>3.1. Analyse et caractérisation des intermédiaires d'oxydation par HRMS</b> .....	<b>110</b>
a. Les diols et hydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> ) .....	110
b. Les hydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-carbonylés (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ) .....	110
c. Les dihydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub> ) .....	110
d. Les carbonylés et autres isomères (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) .....	110
e. Les CHPs (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ) .....	111
f. Les CHPs oléfiniques (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) .....	112
g. Les dicétones (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ) .....	112
h. Les HOMs .....	112
i. Autres intermédiaires d'oxydation (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O) .....	112
<b>3.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec les profils issus de la modélisation cinétique</b> .....	<b>112</b>
<b>4. Conclusion</b> .....	<b>113</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>114</b>
<b>Chapitre V : Résultats et discussion : Etude des intermédiaires d'oxydation des alcanes</b> .....	<b>117</b>
<b>1. Le n-pentane (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)</b> .....	<b>119</b>
<b>1.1. Analyse et caractérisation des intermédiaires d'oxydation par HRMS</b> .....	<b>119</b>
a. Les diols et hydroperoxydes (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> ) .....	119
b. Les hydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-carbonylés C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ) .....	120
c. Les dihydroperoxydes (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> ) .....	120
d. Les dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> ) .....	121
e. Les éthers cycliques et carbonylés (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O) .....	121
f. Les éthers cycliques oléfiniques et cétones oléfiniques (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O) .....	121
g. Les CHPs (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ) .....	121
h. Les CHPs oléfiniques (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> ) .....	122
i. Les dicétones (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ) .....	123
j. Les céto-dihydroperoxydes (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) .....	124
k. Les dicéto-hydroperoxydes (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ) .....	125
l. Autres intermédiaires (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O et C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) .....	125
<b>1.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec les profils issus de la modélisation cinétique</b> .....	<b>126</b>

<b>2. Le <i>n</i>-hexane (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>).....</b>	<b>129</b>
<b>2.1. Analyse et caractérisation des intermédiaires d'oxydation par HRMS.....</b>	<b>129</b>
a. Les diols et hydroperoxydes (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> ) .....	129
b. Les hydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-carbonylés (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> ) .....	130
c. Les dihydroperoxydes (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> ).....	131
d. Les dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> ) .....	131
e. Les éthers cycliques et carbonylés (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O) .....	132
f. Les éthers cycliques oléfiniques et carbonylés oléfiniques (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O) .....	132
g. Les éthers cycliques di-oléfiniques et carbonylés di-oléfiniques (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O).....	132
h. Les CHPs (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> ).....	132
i. Les CHPs oléfiniques (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ) .....	133
j. Les dicétones (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ) .....	135
k. Les céto-dihydroperoxydes (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> ).....	135
l. Les dicéto-hydroperoxydes (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> ) .....	136
<b>2.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec les profils cinétiques de la modélisation .....</b>	<b>137</b>
<b>3. Le mélange <i>n</i>-heptane/iso-octane (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>/C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>).....</b>	<b>141</b>
<b>3.1. Analyse et caractérisation des intermédiaires d'oxydation par HRMS.....</b>	<b>141</b>
a. Les diols et hydroperoxydes (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> et C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> ).....	141
b. Les hydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-carbonylés (C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> et C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> ).....	143
c. Les dihydroperoxydes (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> ).....	145
d. Les dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs (C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> et C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> ).....	146
e. Les éthers cycliques et carbonylés (C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O et C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O).....	148
f. Les éthers cycliques oléfiniques et carbonylés oléfiniques (C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O et C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O).....	149
g. Les éthers cycliques et carbonylés di- et tri-oléfiniques (C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O et C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O) .....	151
h. Les CHPs (C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> et C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> ).....	152
i. Les CHPs oléfiniques (C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> et C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> ) .....	155
j. Les dicétones (C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> et C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> ).....	158
k. Les dicétones oléfiniques et autres isomères (C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> et C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> ).....	160
l. Les céto-dihydroperoxydes (C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> et C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> ) .....	162
m. Les dicéto-hydroperoxydes (C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> et C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> ) .....	165
n. Les tricétones (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> ) et les tricétones et CHPs di-oléfiniques (C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ).....	168
<b>3.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec les profils de la modélisation cinétique.....</b>	<b>170</b>
<b>4. Conclusion.....</b>	<b>175</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>176</b>
<b>Chapitre VI : Conclusion et perspectives .....</b>	<b>179</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>.....</b>



Liste des Figures

<b>Figure II. 1.</b> Diagramme des conditions température-pression typiques dans lesquelles opèrent différents systèmes de combustion (réacteurs agités, machines à compression rapide, moteurs et tubes à choc).....	<b>39</b>
<b>Figure II. 2.</b> Réacteur auto-agité utilisé pour de cette thèse. Dispositif complet (gauche), chambre réactionnelle (droite).....	<b>40</b>
<b>Figure II. 3.</b> Dispositif expérimental impliquant un moteur HCCI modifié utilisé pendant cette thèse. Les composants du dispositif et du système d'échantillonnage sont indiqués.....	<b>43</b>
<b>Figure II. 4.</b> Schéma représentatif de la MCR de PRISME (Orléans).....	<b>47</b>
<b>Figure II. 5.</b> Historique des pressions de l'éther dibutylique dans la MCR.....	<b>49</b>
<b>Figure II. 6.</b> Choix des sources d'ionisation en fonction du poids moléculaire et de la polarité des composés à analyser.....	<b>54</b>
<b>Figure II. 7.</b> Description schématique des différents constituants du spectromètre de masse orbitrap Q-Exactive® utilisé pendant cette thèse.....	<b>56</b>
<b>Figure II. 8.</b> Représentation de la cellule orbitrap (à gauche) et de la trajectoire des ions (à droite).....	<b>57</b>
<b>Figure II. 1.</b> Chromatogrammes (UHPLC/HRMS APCI positif) des espèces $C_8H_{19}O_2^+$ ( $m/z$ 147.1378) issus de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm, $P= 10$ atm, $T= 620$ K et $\phi=0.5$ ). Etude de la répétabilité de la méthode d'échantillonnage en JSR (jour n°1 vs. jour n°2).....	<b>59</b>
<b>Figure II. 2.</b> Chromatogrammes (UHPLC/HEMS APCI positif) des espèces $C_8H_{17}O_3^+$ ( $m/z$ 161.1172) et $C_7H_{13}O_2^+$ ( $m/z$ 129.0908) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique et du mélange <i>n</i> -heptane/iso-octane dans le JSR, respectivement. Etude de la répétabilité de la technique d'analyse (UHPLC/HRMS), comparaison des signaux obtenus après injection n°1 vs. injection n°2.....	<b>60</b>
<b>Figure II. 3.</b> Comparaison entre les fractions molaires expérimentales GC/MS, FTIR et LC/HRMS (symboles) et le modèle [Thion et al. DOI : 10.1016/j.combustflame.2017.06.019] de quelques espèces formées lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (2500 ppm, 10 atm, 460-780 K, $\phi = 2$ et $\tau=1$ s).....	<b>61</b>
<b>Figure II. 4.</b> Comparaison entre les fractions molaires expérimentales GC/MS et LC/HRMS pour quelques espèces formées lors de l'oxydation du <i>n</i> -hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm, $T= 540-720$ K, $\phi= 0,5$ , $\tau= 1,5$ s).....	<b>62</b>
<b>Figure IV. 1.</b> Signal LC/HRMS (APCI positif) des isomères $C_4H_9O_4^+$ ( $m/z$ 121.0492) relatifs aux CHPs ( $C_4H_8O_4$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther diéthylique dans le JSR (5000 ppm, 10 atm, $T=530$ K, $\phi = 1$ , $\tau = 1s$ ).....	<b>79</b>
<b>Figure IV. 2.</b> Signal LC/HRMS (APCI négatif) des isomères $C_4H_7O_6^-$ ( $m/z$ 151.0247) relatifs aux céto-dihydroperoxydes ( $C_4H_8O_6$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther diéthylique dans le JSR (5000 ppm, 10 atm, $T=530$ K, $\phi = 1$ , $\tau = 1$ s).....	<b>80</b>
<b>Figure IV. 3.</b> Signal LC/HRMS (APCI négatif) des isomères $C_4H_5O_5^-$ ( $m/z$ 133.0142) relatifs aux dicéto-hydroperoxydes ( $C_4H_6O_5$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther diéthylique dans le JSR (5000 ppm, 10 atm, $T=530$ K, $\phi = 1$ , $\tau = 1$ s).....	<b>81</b>



- Figure IV. 4.** (a) Profils de fractions molaires (et/ou signal HRMS) de l'éther diéthylique et de ses intermédiaires d'oxydation formés dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $\phi = 1$ ,  $\tau = 1$  s). Comparaison entre les résultats expérimentaux (symboles) obtenus par HRMS et GC avec le modèle de Tran et al.<sup>1</sup> (traits). Le signal HRMS a été normalisé sur les fractions molaires maximales obtenues par modélisation ou, le cas échéant, les données GC.....**83**
- Figure IV. 4.** (b) Profils de fractions molaires (et/ou signal HRMS) d'autres intermédiaires d'oxydation formés par l'éther diéthylique dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $\phi = 1$ ,  $\tau = 1$  s). Comparaison entre les résultats expérimentaux (symboles) obtenus par HRMS et GC avec le modèle de Tran et al.<sup>1</sup> (traits). Le signal HRMS a été normalisé sur les fractions molaires maximales obtenues par modélisation ou, le cas échéant, les données GC.....**84**
- Figure IV. 5.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_8H_{19}O_3^+$  ( $m/z$  163.1325) relatifs aux diols et hydroperoxydes ( $C_8H_{18}O_3$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm, P= 10 atm, T= 530 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1$  s).....**85**
- Figure IV. 6.** Comparaison des chromatogrammes  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions  $C_8H_{19}O_3^+$  ( $m/z$  163.1325) correspondant aux isomères diols et hydroperoxydes formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR et le moteur.....**86**
- Figure IV. 7.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des espèces  $C_8H_{17}O_3^+$  ( $m/z$  161.1171) relatives aux isomères hydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-carbonylés ( $C_8H_{16}O_3$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm, P= 10 atm, T= 530 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1$  s). Comparaison du signal avant et après dérivatation DNPH.....**87**
- Figure IV. 8.** Comparaison des chromatogrammes  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions  $C_8H_{17}O_3^+$  ( $m/z$  161.1171) correspondant aux isomères hydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-carbonylés formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR, la MCR et le moteur.....**87**
- Figure IV. 9.** Signal UHPLC/HRMS (APCI négatif) des espèces  $C_8H_{17}O_5^-$  ( $m/z$  193.1081) relatives aux isomères dihydroperoxydes ( $C_8H_{18}O_5$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm, P= 10 atm, T= 530 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1$  s).....**88**
- Figure IV. 10.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des espèces  $C_8H_{17}O_5^+$  ( $m/z$  193.1070) relatives aux isomères di-ROOH oléfiniques et hydroxy-CHPs ( $C_8H_{16}O_5$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm, P= 10 atm, T= 530 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1$  s).....**89**
- Figure IV. 11.** Comparaison des chromatogrammes  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions  $C_8H_{17}O_2^+$  ( $m/z$  145.1222) correspondant aux isomères éthers cycliques et carbonylés formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans (a) le JSR et le moteur, et dans (b) le moteur et la MCR.....**90**
- Figure IV. 12.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des espèces  $C_8H_{15}O_2^+$  ( $m/z$  143.1065) relatives aux isomères éthers cycliques oléfiniques et carbonylés oléfiniques ( $C_8H_{14}O_2$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm, P= 10 atm, T= 530 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1$  s).....**90**
- Figure IV. 13.** Comparaison des chromatogrammes  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions  $C_8H_{15}O_2^+$  ( $m/z$  143.1065) relatifs aux isomères éthers cycliques oléfiniques et carbonylés oléfiniques formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR, le moteur et la MCR.....**91**
- Figure IV. 14.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_8H_{17}O_4^+$  ( $m/z$  177.1121) correspondant aux CHPs ( $C_8H_{16}O_4$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm, P= 10 atm, T= 530 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1$  s).....**92**
- Figure IV. 15.** Comparaison des chromatogrammes  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions  $C_8H_{17}O_4^+$  ( $m/z$  177.1121) correspond aux isomères CHPs ( $C_8H_{16}O_4$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR, la MCR et le moteur.....**93**

- Figure IV. 16.** Comparaison des chromatogrammes C<sub>18</sub>-UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> (*m/z* 175.0961) correspond aux isomères CHPs oléfiniques (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR et le moteur.....**94**
- Figure IV. 17.** Comparaison des chromatogrammes C<sub>18</sub>-UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 159.1015) correspondant aux dicétones formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR, la MCR et le moteur.....**95**
- Figure IV. 18.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 157.0858). Comparaison du signal avant et après dérivatisation à la 2,4-DNPH.....**95**
- Figure IV. 19.** Comparaison des chromatogrammes C<sub>18</sub>-UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 157.0858) relatifs aux dicétones oléfiniques et hydroperoxydes tri-oléfiniques (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>), formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR, la MCR et le moteur.....**96**
- Figure IV. 20.** Comparaison des chromatogrammes C<sub>18</sub>-UHPLC-HRMS (APCI négatif) des C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup> (*m/z* 207.0875) relatifs aux isomères céto-dihydroperoxydes (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>), formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR et le moteur.....**98**
- Figure IV. 21.** Comparaison des chromatogrammes C<sub>18</sub>-UHPLC-HRMS (APCI négatif) des C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub><sup>-</sup> (*m/z* 189.0769) relatifs aux isomères dicéto-hydroperoxydes (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR et le moteur.....**99**
- Figure IV. 22.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> (*m/z* 173.0803) correspondant aux tricétones et CHPs di-oléfiniques (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm, P= 10 atm, T= 530 K, φ=0.5 et τ= 1 s).....**100**
- Figure IV. 23.** Comparaison des chromatogrammes C<sub>18</sub>-UHPLC-HRMS (APCI positif) des C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> (*m/z* 173.0803) relatifs aux isomères tricétones et CHPs di-oléfiniques (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR et le moteur.....**101**
- Figure IV. 24.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub><sup>+</sup> (*m/z* 223.0798) relatifs aux dicéto-dihydroperoxydes (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm, P= 10 atm, T= 530 K, φ=0.5 et τ= 1 s).....**102**
- Figure IV. 25.** Comparaison des chromatogrammes C<sub>18</sub>-UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> (*m/z* 147.1378) relatifs aux isomères hydroxylés (ROH) (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR, la MCR et le moteur.....**105**
- Figure IV. 26.** Comparaison entre la fraction molaire (et signaux HRMS) de consommation de l'éther dibutylique obtenue par le modèle (trait) et les analyses GC et LC (symboles). Profils expérimentaux HRMS de quelques espèces poly-oxygénées formées lors de l'oxydation de l'éther dibutylique en JSR (2500 ppm, P= 10 atm, T= 460-780 K, φ=2 et τ= 1 s). Le signal HRMS du carburant a été normalisé par rapport aux fractions molaires obtenues en GC. Les erreurs expérimentales HRMS sont estimées à 40 %.....**106**
- Figure IV. 27.** Comparaison des fractions molaires simulées et des signaux HRMS des CHPs C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> et C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (2500 ppm, P= 10 atm, T= 460-780 K, φ=2 et τ= 1 s). Le profil simulé du C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> est représenté par un trait continu, et celui du C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> par des tirets. Les résultats expérimentaux sont représentés par des symboles (erreurs expérimentales 40 %)......**107**
- Figure IV. 28.** Profils des dicétones (C<sub>8</sub>H<sub>12,14</sub>O<sub>3</sub>), éthers cycliques et composés carbonylés (C<sub>8</sub>H<sub>14,16</sub>O<sub>2</sub>) et CHPs oléfiniques (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique en JSR (2500 ppm, P= 10 atm, T= 460-780 K, φ=2 et τ= 1 s). Le signal HRMS a été normalisé par rapport aux fractions molaires maximales obtenues en GC.....**109**

- Figure IV. 29.** Signal LC/HRMS des isomères  $C_4H_7O_4^+$  ( $m/z$  119.0338) relatifs aux CHPs ( $C_4H_6O_4$ ) formés lors de l'oxydation du THF dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $T=590$  K,  $\phi=0,5$ ,  $\tau=2$  s).....**111**
- Figure IV. 30.** Profil du THF et de ses intermédiaires d'oxydation formés dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $\phi=0,5$ ,  $\tau=2$  s). Comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus par HRMS (symboles), dont le signal calculé a été normalisé sur les fractions molaires obtenues avec le modèle de Fenard et al.<sup>10</sup> (ligne).....**113**
- Figure V. 1.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_5H_{13}O_2^+$  ( $m/z$  105.0906) relatifs aux diols et hydroperoxydes ( $C_5H_{12}O_2$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600$  K,  $\phi=0,5$ ,  $\tau=1,5$  s).....**119**
- Figure V. 2.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_5H_{11}O_2^+$  ( $m/z$  103.0750) correspondant aux dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-carbonylés ( $C_5H_{10}O_2$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600$  K,  $\phi=0,5$ ,  $\tau=1,5$  s).....**120**
- Figure V. 3.** Signal HPLC/HRMS (APCI négatif) des isomères  $C_5H_9O_4^-$  ( $m/z$  133.0506) correspondant aux di-ROOH oléfiniques et hydroxy-CHPs ( $C_5H_{10}O_4$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600$  K,  $\phi=0,5$ ,  $\tau=1,5$  s).....**121**
- Figure V. 4.** Signal HPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_5H_{11}O_3^+$  ( $m/z$  119.0702) correspondant aux CHPs ( $C_5H_{10}O_3$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600$  K,  $\phi=0,5$ ,  $\tau=1,5$  s).....**122**
- Figure V. 5.** Signal HPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_5H_9O_3^+$  ( $m/z$  117.0546) correspondant aux CHPs oléfiniques ( $C_5H_8O_3$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600$  K,  $\phi=0,5$ ,  $\tau=1,5$  s).....**123**
- Figure V. 6.** Signal HPLC/HRMS (APCI négatif) (colonne Silice Ascentis<sup>®</sup>) des isomères  $C_5H_9O_5^-$  ( $m/z$  149.0455) correspondant aux céto-dihydroperoxydes ( $C_5H_{10}O_5$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600$  K,  $\phi=0,5$ ,  $\tau=1,5$  s) .....**124**
- Figure V. 7.** Signal HPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_5H_9O_4^+$  ( $m/z$  133.0490) correspondant aux dicéto-hydroperoxydes ( $C_5H_8O_4$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600$  K,  $\phi=0,5$ ,  $\tau=1,5$  s).....**125**
- Figure V. 8.** Profils du *n*-pentane et de ses intermédiaires d'oxydation formés dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=520-800$  K,  $\phi=0,5$ ,  $\tau=1,5$  s). Comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus par HRMS, GC (symboles) et le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> (trait). Le signal HRMS a été normalisé sur les fractions molaires du modèle ou le cas échéant celles de la GC.....**127**
- Figure V. 9.** Profils des carbonylés et dicétones formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=520-800$  K,  $\phi=0,5$ ,  $\tau=1,5$  s). Comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus par HRMS (symboles) et le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> (trait). Les données HRMS sont normalisées sur les fractions molaires des analyses GC.....**129**
- Figure V. 10.** Signal UHPLC/HRMS (APCI négatif) des espèces  $C_6H_{13}O_2^-$  ( $m/z$  117.0923) relatives aux isomères de diols et d'hydroperoxydes ( $C_6H_{14}O_2$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600$  K,  $\phi=0,5$ ,  $\tau=1,5$  s) .....**130**
- Figure V. 11.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des molécules  $C_6H_{13}O_2^+$  ( $m/z$  117.0910) relatifs aux isomères d'hydroperoxydes oléfiniques et d'hydroxy-carbonylés ( $C_6H_{12}O_2$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600$  K,  $\phi=0,5$ ,  $\tau=1,5$  s). Comparaison du signal avant et après dérivation à la DNPH .....**130**
- Figure V. 12.** Signal UHPLC/HRMS (APCI négatif) des espèces  $C_6H_{11}O_4^-$  ( $m/z$  147.0662) relatives aux isomères de dihydroperoxydes oléfiniques et d'hydroxy-CHPs ( $C_6H_{12}O_4$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600$  K,  $\phi=0,5$ ,  $\tau=1,5$  s).....**131**

- Figure V. 13.** Signal HPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_6H_{13}O_3^+$  ( $m/z$  133.0856) correspondant aux CHPs ( $C_6H_{12}O_3$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm, T= 600 K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1,5$  s).....133
- Figure V. 14.** Signal HPLC/HRMS (APCI négatif) des isomères  $C_6H_{11}O_5^-$  ( $m/z$  163.0616) correspondant aux céto-dihydroperoxydes ( $C_6H_{12}O_5$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm, T= 600 K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1,5$  s).....136
- Figure V. 15.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_6H_{11}O_4^+$  ( $m/z$  147.0648) correspondant aux dicéto-hydroperoxydes ( $C_6H_{10}O_4$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm, T= 600 K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1,5$  s).....137
- Figure V. 16.** Profils d'intermédiaires d'oxydation formés lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm, T= 540-720 K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1,5$  s). Comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus par HRMS (symboles) et le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> (trait). Les données HRMS sont normalisées sur les fractions molaires des analyses GC.....139
- Figure V. 17.** Profils des espèces multi-oxygénées formées lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm, T= 540-720 K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1,5$  s). Comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus par HRMS (symboles) et le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> (trait). Les données HRMS sont normalisées sur les fractions molaires des analyses GC.....140
- Figure V. 18.** Profils des différentes cétones et dicétones formées lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm, T= 540-720 K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1,5$  s). Les données HRMS sont normalisées sur les fractions molaires des analyses GC.....141
- Figure V. 19.** Signal UHPLC/HRMS des isomères de diols et d'hydroperoxydes ( $C_7H_{16}O_2$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-heptane contenu dans le mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR (2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K,  $\phi = 0,5$  et  $\tau = 1,5$  s). Comparaison du signal avant  $C_7H_{15}O_2^-$  et après échanges H/D ( $C_7H_{13}D_2O_2^-$ ).....142
- Figure V. 20.** Signal UHPLC/HRMS des isomères de diols et d'hydroperoxydes ( $C_8H_{18}O_2$ ) formés lors de l'oxydation de l'iso-octane contenu dans le mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR (2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K,  $\phi = 0,5$  et  $\tau = 1,5$  s). Comparaison du signal avant ( $C_8H_{17}O_2^-$ ) et après 1 et 2 échanges H/D ( $C_8H_{16}DO_2^-$  et  $C_8H_{15}D_2O_2^-$ ).....142
- Figure V. 21.** Comparaison du signal  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI en mode négatif), du (a)  $C_7H_{15}O_2^-$  ( $m/z$  131.1076) et (b)  $C_8H_{17}O_2^-$  ( $m/z$  145.1232) correspondant aux isomères de diols et d'hydroperoxydes ( $C_7H_{16}O_2$  et  $C_8H_{18}O_2$ ) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR (600 K), la MCR et le moteur.....143
- Figure V. 22.** Signal UHPLC/HRMS (APCI négatif) des espèces (a)  $C_7H_{13}O_2^-$  ( $m/z$  129.0920) et (b)  $C_8H_{15}O_2^-$  ( $m/z$  143.1075) relatifs aux isomères de ROOH oléfiniques et d'hydroxy-carbonylés ( $C_7H_{14}O_2$  et  $C_8H_{16}O_2$ ) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR (2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K,  $\phi = 0,5$  et  $\tau = 1,5$  s).....144
- Figure V. 23.** Comparaison du signal  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI en mode négatif), du (a)  $C_7H_{13}O_2^-$  ( $m/z$  129.0920) et (b)  $C_8H_{15}O_2^-$  ( $m/z$  143.1075) correspondant aux isomères d'hydroperoxydes oléfiniques et d'hydroxy-carbonylés ( $C_7H_{14}O_2$  et  $C_8H_{16}O_2$ ) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR, la MCR et le moteur.....145
- Figure V. 24.** Signal UHPLC/HRMS (APCI négatif) des espèces  $C_7H_{15}O_4^-$  ( $m/z$  163.0977) relatifs aux isomères de dihydroperoxydes ( $C_7H_{16}O_4$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-heptane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K,  $\phi = 0,5$  et  $\tau = 1,5$  s) et après 2 échanges H/D ( $C_7H_{13}D_2O_4^-$ ).....145

- Figure V. 25.** Comparaison du signal C<sub>18</sub>-UHPLC-HRMS (APCI en mode négatif), du C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> (*m/z* 163.0977) correspondant aux isomères de dihydroperoxydes (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>) formés par le *n*-heptane, lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR et le moteur.....**146**
- Figure V. 26.** Signal UHPLC/HRMS (APCI négatif) des espèces C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> (*m/z* 161.0818) relatives aux isomères de di-ROOH oléfiniques et d'hydroxy-CHPs (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>) formés lors de l'oxydation du *n*-heptane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K, φ=0.5 et τ= 1.5 s).....**147**
- Figure V. 27.** Signal UHPLC/HRMS (APCI négatif) des espèces C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> (*m/z* 175.0977) correspondant aux isomères de di-ROOH oléfiniques et d'hydroxy-CHPs (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>) formés lors de l'oxydation de l'iso-octane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K, φ=0.5 et τ= 1.5 s).....**147**
- Figure V. 28.** Comparaison du signal C<sub>18</sub>-UHPLC-HRMS (APCI en mode négatif), du (a) C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> (*m/z* 161.0818) et (b) C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> (*m/z* 175.0977) correspondant aux dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> et C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR et le moteur.....**148**
- Figure V. 29.** Comparaison du signal C<sub>18</sub>-UHPLC-HRMS (APCI en mode positif), du (a) C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sup>+</sup> (*m/z* 115.1116) et (b) C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sup>+</sup> (*m/z* 129.1272) correspondant aux isomères d'éthers cycliques et de carbonylés (16.18, 16.22 et 16.65 min) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR, la MCR et le moteur.....**149**
- Figure V. 30.** Comparaison du signal C<sub>18</sub>-UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sup>+</sup> (*m/z* 113.0958) relatifs aux isomères d'éthers cycliques oléfiniques et de carbonylés oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans (a) JSR (600 K) vs. moteur et (b) JSR (600 K) vs. MCR (553 K).....**150**
- Figure V. 31.** Comparaison du signal C<sub>18</sub>-UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sup>+</sup> (*m/z* 127.1115) relatifs aux isomères d'éthers cycliques oléfiniques et de carbonylés oléfiniques (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans (a) JSR (600 K) vs. moteur et (b) JSR (600 K) vs. MCR (553 K).....**151**
- Figure V. 32.** Comparaison du signal C<sub>18</sub>-UHPLC-HRMS (APCI +), du (a) C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sup>+</sup> (*m/z* 111.0802) relatifs aux isomères d'éthers cycliques et de carbonylés di-oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O) et (b) C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sup>+</sup> (*m/z* 109.0646) correspondant aux isomères d'éthers cycliques et de carbonylés tri-oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O), formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR, la MCR et le moteur.....**152**
- Figure V. 33.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 147.1015) relatifs aux CHPs (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>) formés lors de l'oxydation du *n*-heptane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K, φ=0.5 et τ= 1.5 s).....**153**
- Figure V. 34.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 161.1170) relatifs aux CHPs (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>) formés lors de l'oxydation de l'iso-octane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K, φ=0.5 et τ= 1.5 s).....**154**
- Figure V. 35.** Comparaison du signal C<sub>18</sub>-UHPLC-HRMS (APCI positif) des isomères (a) C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 147.1015) et (b) C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 161.1170) correspondant aux CHPs (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> et C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR, la MCR et le moteur.....**155**
- Figure V. 36.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 145.0858) relatifs aux CHPs oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>) formés lors de l'oxydation du *n*-heptane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K, φ=0.5 et τ= 1.5 s).....**156**

- Figure V. 37.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_8H_{15}O_3^+$  ( $m/z$  159.1015) relatifs aux CHPs oléfiniques ( $C_8H_{14}O_3$ ) formés lors de l'oxydation de l'iso-octane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1.5$  s).....**157**
- Figure V. 38.** Comparaison du signal  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions (a)  $C_7H_{13}O_3^+$  ( $m/z$  145.0858) et (b)  $C_8H_{15}O_3^+$  ( $m/z$  159.1015) correspondant aux CHPs oléfiniques ( $C_7H_{12}O_3$  et  $C_8H_{14}O_3$ ) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR et le moteur.....**159**
- Figure V. 39.** Comparaison du signal  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions (a)  $C_7H_{13}O_2^+$  ( $m/z$  129.0908) et (b)  $C_8H_{15}O_2^+$  ( $m/z$  143.1065) correspondant aux dicétones ( $C_7H_{12}O_2$  et  $C_8H_{14}O_2$ ) formées lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR, la MCR et le moteur.....**160**
- Figure V. 40.** Comparaison du signal  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions (a)  $C_7H_{11}O_2^+$  ( $m/z$  127.0752) et (b)  $C_8H_{13}O_2^+$  ( $m/z$  141.0908) correspondant aux dicétones oléfiniques ( $C_8H_{12}O_2$ ) et hydroperoxydes tri-oléfiniques ( $C_7H_{10}O_2$ ) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR et le moteur.....**162**
- Figure V. 41.** Signal UHPLC/HRMS (APCI négatif) des isomères  $C_7H_{13}O_5^-$  ( $m/z$  177.0769) relatifs aux céto-dihydroperoxydes ( $C_7H_{14}O_5$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-heptane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1.5$  s).....**162**
- Figure V. 42.** Signal UHPLC/HRMS (APCI négatif) des isomères  $C_8H_{15}O_5^-$  ( $m/z$  191.0926) relatifs aux céto-dihydroperoxydes ( $C_8H_{16}O_5$ ) formés lors de l'oxydation de l'iso-octane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1.5$  s).....**163**
- Figure V. 43.** Comparaison du signal  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI en mode négatif), du (a)  $C_7H_{13}O_5^-$  ( $m/z$  177.0769) et (b)  $C_8H_{15}O_5^-$  ( $m/z$  191.0926) correspondant aux céto-dihydroperoxydes ( $C_7H_{14}O_5$ ,  $C_8H_{16}O_5$ ) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR et le moteur.....**165**
- Figure V. 44.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_7H_{13}O_4^+$  ( $m/z$  161.0809) relatifs aux dicéto-hydroperoxydes ( $C_7H_{12}O_4$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-heptane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1.5$  s).....**165**
- Figure V. 45.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_8H_{15}O_4^+$  ( $m/z$  175.0964) relatifs aux dicéto-hydroperoxydes ( $C_8H_{14}O_4$ ) formés lors de l'oxydation de l'iso-octane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1.5$  s).....**166**
- Figure V. 46.** Comparaison du signal  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI en mode positif), du (a)  $C_7H_{13}O_4^+$  ( $m/z$  161.0809) et (b)  $C_8H_{15}O_4^+$  ( $m/z$  175.0964) correspondant aux dicéto-hydroperoxydes ( $C_7H_{12}O_4$ ,  $C_8H_{14}O_4$ ) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR et le moteur.....**168**
- Figure V. 47.** Comparaison du signal  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions (a)  $C_7H_{11}O_3^+$  ( $m/z$  143.0700) et (b)  $C_8H_{13}O_3^+$  ( $m/z$  157.0857) correspondant aux tricétones et CHPs di-oléfiniques ( $C_7H_{10}O_3$ ) et tricétones ( $C_8H_{12}O_3$ ) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR et le moteur.....**170**
- Figure V. 48.** Profils de consommation des carburants, *n*-heptane et iso-octane, et formation de leurs intermédiaires d'oxydation dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1.5$  s). Les données HRMS sont normalisées par rapport aux fractions molaires calculées avec le modèle de Glaude et al.<sup>14</sup>.....**172**
- Figure V. 49.** (a) Profils HRMS des éthers cycliques et carbonylés formés par le mélange *n*-heptane/iso-octane (50/50) dans le JSR (5000 ppm, 10 atm, 460-700 K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1.5$  s). .....**174**
- Figure V. 49.** (b) Profils HRMS des différentes dicétones formées par le mélange *n*-heptane/iso-octane (50/50) dans le JSR (5000 ppm, 10 atm, 460-700 K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1.5$  s).....**174**

**Figure V. 50.** Profils HRMS des céto-dihydroperoxydes ( $C_7H_{14}O_5$ ,  $C_8H_{16}O_5$ ) et dicéto-hydroperoxydes ( $C_7H_{12}O_4$ ,  $C_8H_{14}O_4$ ) formés par le mélange *n*-heptane/iso-octane (50/50) dans le JSR (5000 ppm, 10 atm, 460-700 K,  $\varphi = 0,5$ ,  $\tau = 1.5$  s).....175

Liste des Tableaux

**Tableau I.1.** Etudes expérimentales de l'oxydation à basse température de l'éther diéthylique dans un JSR.....14

**Tableau I.2.** Etudes expérimentales de l'oxydation à basse température de l'éther dibutylique dans un JSR.....15

**Tableau I.3.** Etudes expérimentales de l'oxydation à basse et moyenne température du THF dans un JSR.....16

**Tableau I.4.** Etudes expérimentales de l'oxydation à basse température du *n*-pentane dans un JSR...17

**Tableau I.5.** Etudes expérimentales de l'oxydation à basse température du *n*-hexane dans un JSR.....18

**Tableau I.6.** Etudes expérimentales de l'oxydation à basse température de mélanges *n*-heptane/ iso-octane dans un JSR.....19

**Tableau I.7.** Etudes expérimentales de l'oxydation à basse température du mélange *n*-heptane/isooctane dans un moteur.....20

**Tableau I.8.** Etudes expérimentales de l'oxydation de l'isooctane dans la MCR.....20

**Tableau I.9.** Etudes expérimentales de l'oxydation du *n*-heptane dans la MCR.....21

**Tableau I.10.** Etudes expérimentales de l'oxydation à basse température du *n*-heptane dans un JSR....22

**Tableau I.11.** Etudes expérimentales de l'oxydation du *n*-heptane dans un moteur à allumage par compression.....23

**Tableau II.1.** Conditions expérimentales d'oxydation des carburants étudiés lors de cette thèse dans le JSR.....42

**Tableau II.2.** Spécificités du moteur HCCI modifié utilisé dans le cadre de cette thèse.....44

**Tableau II.3.** Conditions expérimentales d'oxydation de l'éther dibutylique et du mélange *n*-heptane/iso-octane dans un moteur HCCI modifié exploité dans le cadre de cette thèse.....46

**Tableau II.4.** Caractéristiques de la machine à compression rapide utilisée pendant cette thèse.....47

**Tableau II.5.** Conditions expérimentales d'oxydation de l'éther dibutylique et du mélange *n*-heptane/iso-octane dans la RCM utilisée dans le cadre de cette thèse.....50

**Tableau II.6.** Exemples d'application de la chromatographie en phase liquide pour l'étude des intermédiaires d'oxydation des carburants.....51

**Tableau II.7.** Spécificités des modes chromatographiques employés dans le cadre de cette thèse.....52

**Tableau II.8.** Ionisation en mode positif  $[M+H]^+$  et négatif  $[M-H]^-$  appliquée aux fonctions chimiques des intermédiaires d'oxydation .....53

## Liste des Figures, Tableaux et Schémas

<b>Tableau II.9.</b> Paramètres de la source d'ionisation en fonction des conditions analytiques (FIA et LC).....	<b>55</b>
<b>Tableau IV.1.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des hydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ) issus de l'oxydation de l'éther diéthylique.....	<b>77</b>
<b>Tableau IV.2.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des CHPs (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ) issus de l'oxydation de l'éther diéthylique.....	<b>79</b>
<b>Tableau IV.3.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des céto-dihydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> ) issus de l'oxydation de l'éther diéthylique.....	<b>80</b>
<b>Tableau IV.4.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dicéto-hydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub> ) issus de l'oxydation de l'éther diéthylique.....	<b>81</b>
<b>Tableau IV.5.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des diols et hydroperoxydes (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ) issus de l'oxydation de l'éther dibutylique.....	<b>85</b>
<b>Tableau IV.6.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des CHPs (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> ) issus de l'oxydation de l'éther dibutylique.....	<b>92</b>
<b>Tableau IV.7.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des CHPs oléfiniques (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> ) issus de l'oxydation de l'éther dibutylique.....	<b>93</b>
<b>Tableau IV.8.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des isomères dicétones oléfiniques et ROOH tri-oléfiniques (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> ) issus de l'oxydation de l'éther dibutylique...	<b>96</b>
<b>Tableau IV.9.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des céto-dihydroperoxydes (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> ) issus de l'oxydation de l'éther dibutylique.....	<b>97</b>
<b>Tableau IV.10.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dicéto-hydroperoxydes (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> ) issus de l'oxydation de l'éther dibutylique.....	<b>98</b>
<b>Tableau IV.11.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des isomères tricétones et CHPs di-oléfiniques (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> ) issus de l'oxydation de l'éther dibutylique.....	<b>100</b>
<b>Tableau IV.12.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dicéto-dihydroperoxydes (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> ) issus de l'oxydation de l'éther dibutylique.....	<b>102</b>
<b>Tableau V.13.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des tricéto-hydroperoxydes (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ) issus de l'oxydation de l'éther dibutylique.....	<b>103</b>
<b>Tableau IV.14.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des hydroxydes (ROH) (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> ) issus de l'oxydation de l'éther dibutylique.....	<b>104</b>
<b>Tableau IV.15.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des diols et hydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> ) issus de l'oxydation du THF.....	<b>110</b>
<b>Tableau IV.16.</b> Structures chimiques des six isomères CHPs (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ) formés lors de l'oxydation du THF.....	<b>111</b>
<b>Tableau V.1.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des diols et d'hydroperoxydes (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> ) issus de l'oxydation du <i>n</i> -pentane.....	<b>120</b>
<b>Tableau V.2.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des CHPs (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ) issus de l'oxydation du <i>n</i> -pentane.....	<b>122</b>



## Liste des Figures, Tableaux et Schémas

<b>Tableau V.3.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des CHPs oléfiniques (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> ) issus de l'oxydation du <i>n</i> -pentane.....	<b>123</b>
<b>Tableau V.4.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des céto-dihydroperoxydes (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) issus de l'oxydation du <i>n</i> -pentane.....	<b>124</b>
<b>Tableau V.5.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dicéto-hydroperoxydes (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ) issus de l'oxydation du <i>n</i> -pentane.....	<b>125</b>
<b>Tableau V.6.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> ) issus de l'oxydation du <i>n</i> -hexane.....	<b>131</b>
<b>Tableau V.7.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des CHPs (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> ) issus de l'oxydation du <i>n</i> -hexane.....	<b>134</b>
<b>Tableau V.8.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des CHPs oléfiniques (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ) issus de l'oxydation du <i>n</i> -hexane.....	<b>134</b>
<b>Tableau V.9.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des céto-dihydroperoxydes (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> ) issus de l'oxydation du <i>n</i> -hexane.....	<b>136</b>
<b>Tableau V.10.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dicéto-hydroperoxydes (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> ) issus de l'oxydation du <i>n</i> -hexane.....	<b>137</b>
<b>Tableau V.11.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des CHPs (C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> ) issus de l'oxydation du <i>n</i> -heptane.....	<b>153</b>
<b>Tableau V.12.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des CHPs (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> ) issus de l'oxydation de l'iso-octane.....	<b>154</b>
<b>Tableau V.13.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des CHPs oléfiniques (C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> ) issus de l'oxydation du <i>n</i> -heptane.....	<b>156</b>
<b>Tableau V.14.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des CHPs oléfiniques (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> ) issus de l'oxydation de l'iso-octane.....	<b>158</b>
<b>Tableau V.15.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dicétones oléfiniques et ROOH tri-oléfiniques (C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ) formés par le <i>n</i> -heptane.....	<b>160</b>
<b>Tableau V.16.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dicétones oléfiniques (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> ) issues de l'oxydation de l'iso-octane.....	<b>161</b>
<b>Tableau V.17.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des céto-dihydroperoxydes (C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> ) issus de l'oxydation du <i>n</i> -heptane .....	<b>163</b>
<b>Tableau V.18.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des céto-dihydroperoxydes (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> ) issus de l'oxydation de l'iso-octane.....	<b>164</b>
<b>Tableau V.19.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dicéto-hydroperoxydes (C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> ) issus de l'oxydation du <i>n</i> -heptane.....	<b>166</b>
<b>Tableau V.20.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dicéto-hydroperoxydes (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> ) issus de l'oxydation de l'iso-octane.....	<b>166</b>

## Liste des Figures, Tableaux et Schémas

---

<b>Tableau V.21.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des tricétones et CHPs di-oléfiniques ( $C_7H_{10}O_3$ ) issus de l'oxydation du <i>n</i> -heptane.....	<b>168</b>
<b>Tableau V.22.</b> Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des tricétones ( $C_8H_{12}O_3$ ) issus de l'oxydation de l'iso-octane.....	<b>169</b>
<b>Tableau VI. 1.</b> Liste des intermédiaires d'oxydation formés par les carburants étudiés dans le cadre de cette thèse.....	<b>181</b>

### Liste des Schémas

<b>Schéma I. 1.</b> Voies réactionnelles et formation des intermédiaires d'oxydation à basse température.....	<b>12</b>
<b>Schéma I. 2.</b> Voies réactionnelles et formation des diols (dialcools). Exemple de formation des diols $C_8H_{18}O_3$ lors de l'oxydation de l'éther dibutylique $C_8H_{18}O$ .....	<b>13</b>
<b>Schéma III. 1.</b> Mécanisme réactionnel de dérivation des composés carbonylés à la 2,4-DNPH.....	<b>70</b>



### Méthodes expérimentales et autres termes techniques

APCI : ionisation chimique à pression atmosphérique  
APPI : photoionisation à pression atmosphérique  
CCM : chromatographie sur couche mince  
CFR : cooperative fuel research : moteur dédié à la recherche  
Cw-CRDS : continuous wave-cavity ring down spectroscopy : spectroscopie à cavité optique avec laser continu  
EI : ionisation par impact électronique  
ESI/HESI : electrospray ionization/ heated electrospray ionization = ionisation par électrospray/ ionisation par électrospray chauffé  
FIA : flow injection analysis= analyse par flux continu  
FID : détecteur à ionisation de flamme  
FTIR : infrarouge à transformée de Fourier  
GC : chromatographie en phase gazeuse  
HCCI : homogeneous charge compression ignition : allumage par compression à charge homogène  
HCD : high collision dissociation : collision à haute énergie de dissociation  
HILIC : chromatographie liquide à interactions hydrophiles (hydrophilic interaction liquid chromatography)  
HOMs : highly oxygenated molecules : molécules hautement oxygénées  
HRMS : high resolution mass spectrometry : spectrométrie de masse haute résolution  
HRR-tof-MS : high-repetition rate time of flight mass spectrometer= spectromètre de masse à temps de vol à haut débit de répétition  
i<sup>2</sup>PEPICO: double imaging photoelectron photo-ion coincidence: spectroscopie de coïncidence photoélectron/photo-ion à double image  
IC : indice de cétane  
IO : indice d'octane  
IR : infrarouge  
JSR : jet-stirred reactor, réacteur auto-agité par jets gazeux  
LC : chromatographie en phase liquide  
LTQ : linear trap quadrupole : trappe linéaire quadripole  
M : molécule  
MBMS : molecular beam mass spectrometry : spectrométrie de masse à faisceau moléculaire  
MCR : machine à compression rapide  
MS : spectrométrie de masse  
m/z : rapport masse sur charge  
NDIR : infrarouge non dispersif  
NP-LC : chromatographie liquide en phase normale (Normal-Phase Liquid Chromatography)  
NTC : negative temperature coefficient= coefficient négatif de température  
PI : photoionisation  
PRF : primary reference fuel : carburant de référence primaire  
RMN : résonance magnétique nucléaire  
RP-LC : chromatographie liquide en phase inverse (Reversed-Phase Liquid Chromatography)  
SPI : single photoionisation : photoionisation unique  
SVUV : lumière synchrotron dans l'ultraviolet du vide

SOA : secondary organic aerosol= aérosol organique secondaire

TCD : détecteur à thermoconduction

$t_R$  : temps de rétention

UHPLC : chromatographie en phase liquide ultra haute performance

UV : ultra-violet

### Produits et espèces chimiques

ACN : acétonitrile

Bu : butyle

CHPs : cétohydroperoxydes

CO : monoxyde de carbone

CO<sub>2</sub> : dioxyde de carbone

DHF : dihydrofurane

DNPH : dinitrophényle hydrazine

Et : éthyle

H/D : hydrogène/deutérium

H<sub>2</sub>: dihydrogène

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : peroxyde d'hydrogène

iBu : isobutyle

HC : hydrocarbures

iPr : isopropyle

Me : méthyle

MeOH : méthanol

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

NO<sub>x</sub> : oxydes d'azote (monoxyde d'azote (NO), dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) et protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O))

O<sub>2</sub> : dioxygène

Pr : propyle

PTFE : Polytétrafluoroéthylène, communément appelé Teflon®

ROH : hydroxydes, alcools

ROOH : hydroperoxydes

tBut : tertio-butyle

THF : tetrahydrofurane

### Symboles et unités

P : pression

T : température

$\tau$  : temps de passage

$\lambda$  : longueur d'onde

$\phi$  : 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 ( $T(\text{K}) = T(\text{°C}) + 273,15$ )

kHz : mesure de fréquence des ondes radioélectriques du système international (1 kHz= 1000 Hz)

Pa, atm, bar, torr : Pascal, atmosphère, bar, torr : unités de pression (1 atm = 101325 Pa, 1 bar = 10<sup>5</sup> Pa, 1 torr = 1/760 atm = 133.322 Pa)

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

eV :électron-volt : unité de mesure d'énergie (l'énergie acquise par un électron soumis à un potentiel électrique de 1 V (1eV=1,6<sup>E</sup>-19 J, où J= joule)

ppm : partie par million (10<sup>-6</sup>), 1000 ppm = 0.1 %

a.u : arbitrary unit= unité arbitraire

### Introduction

#### 1. Contexte

À la fin du XIXe siècle, la découverte des ressources fossiles marque un tournant dans l'industrialisation mondiale. Durant la révolution industrielle, le recours aux combustibles fossiles se développe fortement pour répondre aux besoins énergétiques des secteurs industriels et des moyens de transport ferroviaires, routiers, aériens et maritimes.

L'utilisation des combustibles fossiles sur laquelle repose l'expansion de ces réseaux est toutefois soumise à un certain nombre de contraintes. Parmi celles-ci, on peut distinguer la sécurité d'approvisionnement liée à la quantité de ressources disponibles à long terme<sup>1</sup>, mais aussi aux tensions géopolitiques et sanitaires<sup>2 3</sup> entraînant des problèmes socioéconomiques<sup>4 5</sup> liés à la variation des prix des matières premières. À cela, viennent s'ajouter d'autres considérations comme les impacts environnementaux liés à l'usage des combustibles fossiles. Ce dernier facteur est devenu au cours des années, le centre des préoccupations écologiques<sup>6 7</sup>. L'observation du changement climatique, l'augmentation des émissions de CO<sub>2</sub> aggravant l'effet de serre anthropique ou l'émission de polluants gazeux et particulaires, a conduit à la mise en œuvre de normes réglementaires strictes encadrant le recours aux combustibles fossiles<sup>8 9</sup>. Cette réglementation n'est cependant pas la seule réponse à la question de la protection de l'environnement ; puisque des solutions de transitions énergétiques, alternatives et durables, sont explorées dans le but de réduire la dépendance aux combustibles fossiles.

Depuis plusieurs années, les carburants alternatifs issus de la biomasse sont valorisés et placés au premier rang des préoccupations du marché énergétique à travers le monde<sup>10 11 12</sup>. Les processus de production, de valorisation, de même que la dégradation des biocarburants, nécessitent une meilleure compréhension de leur réactivité chimique. Les divers produits formés lors de la combustion et l'oxydation de ces biocarburants dépendent de leur structure moléculaire et des groupements fonctionnels qui les constituent<sup>13</sup>, d'où la nécessité de développer des stratégies analytiques visant à caractériser la distribution moléculaire des intermédiaires d'oxydation<sup>14</sup>.

De par sa sensibilité et sa spécificité, la spectrométrie de masse est l'outil de choix pour la caractérisation structurale des composés présents à l'état de traces dans des matrices complexes. Elle vient en complément des autres méthodes de détection et d'identification telles que la RMN, les spectroscopies UV et IR.

Différents types de spectromètres de masse ont été développés. Les performances de ces derniers se distinguent principalement par la résolution que permet d'atteindre leurs analyseurs. Ainsi, la spectrométrie de masse haute résolution joue un rôle très important dans de nombreux domaines scientifiques notamment dans les milieux biologiques<sup>15 16</sup>, les industries pharmaceutiques et cosmétiques<sup>17 18</sup>, agroalimentaires<sup>19 20</sup>, pétrochimiques<sup>21</sup>, l'étude des polluants et des contaminants dans l'environnement<sup>22 23</sup>, le dopage<sup>24</sup>, les sciences criminalistiques<sup>25 26</sup> et même l'astrophysique<sup>27 28 29</sup>.

Les grandes avancées techniques et instrumentales ainsi que l'utilisation des méthodes séparatives (chromatographie en phase gazeuse, liquide, CO<sub>2</sub> supercritique et électrophorèse capillaire) couplées à la spectrométrie de masse n'ont cessé de se développer et leurs performances de se décupler. Toutefois, une caractérisation exhaustive ne pourra être atteinte qu'en utilisant différents types d'instruments et de techniques analytiques. De plus, certaines molécules ne pourront pas être analysées, car leurs propriétés physico-chimiques (polarité, volatilité, stabilité...) nécessitent l'utilisation de méthodes de caractérisation spécifiques, e.g., la dérivation des fonctions chimiques. Cette dernière permet

d'augmenter la sélectivité et la sensibilité de détection ou tout simplement d'améliorer la séparation lors des analyses chromatographiques.

Le développement des ressources énergétiques renouvelables et l'exploitation des carburants alternatifs ont ouvert de nouveaux champs de recherches théoriques et expérimentales. Ainsi, la combustion et l'oxydation des biocarburants, ont été étudiées dans divers systèmes réactionnels (réacteurs, tubes à choc, machine à compression rapide, flammes etc.) et sous différentes conditions (concentration, richesse, pression, température etc.).

La combustion à basse température se caractérise par des réactions chimiques très variées et des mécanismes d'oxydation qui peuvent être assez complexes. Les intermédiaires d'oxydation, tels que les hydroperoxydes, cétohydroperoxydes et molécules hautement oxygénées, se forment en faible quantité et sont relativement instables, ce qui limite leur identification expérimentale. De plus, si l'utilisation d'un standard de référence permet d'identifier de façon fiable certaines molécules, l'identification de la majorité des composés caractéristiques des flammes froides restera difficile, du fait de l'absence de standards chimiques.

## 2. Cadre et objectifs de la thèse

Cette thèse a été financée par le LABEX CAPRYSES (Cinétique chimique et Aérodynamique pour des Propulsions et des Systèmes Énergétiques Propres et Sûrs) (ANR- 11-LABX-006-01). Une collaboration entre l'Institut de Combustion Aérodynamique Réactivité Environnement (ICARE) et le laboratoire Pluridisciplinaire de Recherche en Ingénierie des Systèmes, Mécanique et Énergétique (PRISME), a été établie.

L'objectif de cette thèse est de caractériser les espèces chimiques spécifiques à l'oxydation de quelques biocarburants et carburants de référence à basse température, communément appelée zone de flamme froide. Pour ce faire, trois dispositifs expérimentaux, adaptés à l'oxydation à basse température, ont été utilisés :

- Un réacteur auto-agité par jets gazeux (JSR), à ICARE
- Une machine à compression rapide (MCR), à PRISME
- Un moteur entraîné, à PRISME

Ces trois dispositifs expérimentaux nous ont permis de mener une étude comparative sur la formation des intermédiaires d'oxydation de plusieurs carburants, à savoir : des alcanes tels que le *n*-pentane, le *n*-hexane, le *n*-heptane et l'isooctane, mais aussi des molécules oxygénées comme l'éther diéthylique, l'éther dibutylique et le tétrahydrofurane.

Les échantillons oxydés, dans le JSR, la MCR et le moteur entraîné, ont été analysés par couplage de la chromatographie en phase liquide (LC) et de la spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) en utilisant un orbitrap Q-Exactive<sup>®</sup>. Une source d'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI), a été utilisée.

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

Le Chapitre I est une étude bibliographique et un état de l'art. Quelques généralités sur les biocarburants issus de la biomasse, et les travaux expérimentaux portant sur leur oxydation à basse température y sont exposés.

Le Chapitre II est consacré à l'instrumentation. Les différents dispositifs expérimentaux (JSR, MCR, moteur entraîné, la chromatographie en phase liquide et le spectromètre de masse orbitrap Q-Exactive<sup>®</sup>) y sont décrits.

---

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 sont respectivement consacrés à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux obtenus lors de l'oxydation d'éthers (éther diéthylique, éther dibutylique et tétrahydrofurane) et d'alcane (*n*-pentane, *n*-hexane, et le mélange *n*-heptane/iso-octane). Ceci inclut les résultats de caractérisation des fonctions chimiques, par échange H/D, la dérivation avec la 2,4-DNPH et l'identification des espèces par spectrométrie de masse en tandem (MS/MS). Les profils des intermédiaires d'oxydation formés en fonction de la température dans un JSR sont tracés et comparés à des analyses GC ou aux modèles cinétiques développés lors de précédentes études.

Les intermédiaires d'oxydation de l'éther dibutylique et du mélange *n*-heptane/iso-octane formés dans un JSR sont comparés à ceux obtenus dans une MCR et un moteur entraîné. Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion générale et quelques perspectives. Des résultats supplémentaires ainsi que le développement des méthodes analytiques, seront présentés en Annexes.

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





# Chapitre I

## **Généralités sur les biocarburants et état de l'art sur l'oxydation des molécules étudiées**



### 1. Les carburants issus de la biomasse

Un biocarburant, dont la dénomination est dérivée du grec, bios (vie, vivant), du latin carbo (charbon, carbone), est un carburant issu de la biomasse. c.-à-d. de matières organiques non-fossiles dérivées de sources végétales, animales ou par voies microbiennes. Les carburants alternatifs sont répartis en plusieurs classes, comme indiqué dans les paragraphes suivants.

#### 1.1. Biocarburants de première génération

Les biocarburants de première génération sont des carburants issus de la conversion biochimique et thermochimique des matières premières végétales utilisées pour l'alimentation. Ces dernières génèrent deux filières :

a) *La filière de l'alcool*

L'alcool le plus utilisé est le bioéthanol. Il est produit par fermentation alcoolique des sucres contenus dans des plantes riches en sucre (canne à sucre, betterave à sucre, sorgho sucré)<sup>30 31</sup> ou riches en amidon (maïs, blé, manioc, pomme de terre)<sup>32 33</sup>.

b) *La filière des huiles végétales*

De nombreuses espèces végétales sont oléifères (c.-à-d. qu'elles fournissent de l'huile, ou une graisse végétale). Des réactions de transestérification<sup>34 35</sup> génèrent des biocarburants à partir des triglycérides contenus dans les huiles végétales (palme<sup>36 37</sup>, tournesol, colza<sup>38 39</sup>, soja<sup>40 41</sup>, ricin<sup>42 43 44</sup>, arachides<sup>45</sup>, coton<sup>46 47 48</sup> etc.), animales<sup>49 50</sup> ou même les huiles de cuisson usagées<sup>51 52 53</sup>. La réaction chimique triglycéride + alcool  $\rightarrow$  glycérol + esters, est une réaction catalysée par un acide fort ou une base. En combustion, les esters ainsi obtenus ont des propriétés voisines de celles d'un gazole d'origine pétrolière<sup>54</sup>.

#### 1.2. Biocarburants de deuxième génération

Les biocarburants de deuxième génération permettent de résoudre les problèmes liés aux enjeux environnementaux et socioéconomiques<sup>55</sup>, notamment la compétition avec les ressources alimentaires exploitées pour produire des biocarburants de première génération<sup>56</sup>.

Ces carburants de substitution sont produits à partir de biomasse lignocellulosique<sup>57</sup>, dont la paroi cellulaire végétale est constituée de trois principaux composants, à savoir : la lignine, la cellulose et l'hémicellulose<sup>58</sup>. Les parties non comestibles des plantes et autres sources végétales telles que le bois, l'herbe, la paille, ou les résidus agricoles, sylvicoles ou forestiers<sup>59 60 61</sup>, mais aussi les déchets des fruits et légumes<sup>62 63 64</sup>, et même le marc de café usagé<sup>65 66 67 68</sup>, sont exploités pour produire des carburants alternatifs.

#### 1.3. Biocarburants de troisième génération

Les biocarburants de troisième génération sont communément appelés algocarburants et sont issus des lipides de micro-algues. La valorisation de l'énergie algale a suscité l'intérêt des chercheurs et a fait l'objet de nombreuses investigations scientifiques<sup>69 70 71 72 73</sup>.

#### 1.4. Biocarburants de quatrième génération

Ces biocarburants seraient produits à partir de micro-organismes génétiquement modifiés<sup>74</sup>. Toutefois, les risques potentiels pour l'environnement et la santé restent très préoccupants<sup>75 76</sup>.

---

## 2. Utilisation des éthers issus de la biomasse comme biocarburants et additifs

Les réactions d'éthérisation via les processus de déshydratation et de condensation de deux molécules de bioalcools permettent de produire les bioéthers correspondants, très intéressants dans le domaine énergétique.

### 2.1. L'éther diéthylique (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O)

L'éther diéthylique est un éther linéaire, qui peut être synthétisé par une réaction de déshydratation et d'éthérisation de deux molécules de bioéthanol<sup>77 78 79 80 81</sup>. Cet éther est reconnu comme un excellent biocarburant et additif améliorant les performances des moteurs (nombre de cétane CN= 140). En effet, Krishnamoorth et Malayalamurthi<sup>82</sup> ont exploité le mélange ternaire de gazole, d'huile d'aegle marmelos et d'éther diéthylique. Ils ont noté une diminution des émissions de NO<sub>x</sub> et d'hydrocarbures imbrûlés (HC), ainsi qu'une augmentation du rendement thermique du moteur. L'amélioration de la consommation d'énergie spécifique et du rendement thermique, a été démontrée par Ibrahim et al.<sup>83 84</sup>. Mohebbi et al.<sup>85</sup> ont étudié la combustion du mélange éther diéthylique/éthanol/gazole, et ont démontré que la haute réactivité de l'éther diéthylique favorisait l'oxydation des hydrocarbures. Górski et Przedlacki<sup>86</sup> ont étudié l'effet de l'addition de l'éther diéthylique sur la variation des propriétés physico-chimiques d'un gazole. Par exemple, il a été constaté que l'ajout de seulement 5 % d'éther diéthylique au gazole, diminuait sa viscosité de 26 %.

### 2.2. L'éther dibutylique (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O)

Tout comme l'éther diéthylique, l'éther dibutylique est un éther linéaire qui résulte d'une réaction d'éthérisation du bioalcool correspondant, le biobutanol<sup>87 88 89</sup>. Ce dernier peut être obtenu par hydrolyse et bio-fermentation (micro-organismes connus sous le nom de *Clostridium acetobutylicum*) de la biomasse lignocellulosique<sup>90 91 92 93 94</sup>. De ce fait, l'éther dibutylique a été identifié comme un carburant alternatif prometteur pouvant améliorer les performances et réduire les émissions des moteurs (nombre de cétane CN= 91-100). Guan et al.<sup>95</sup> ont mis en évidence son influence sur l'amélioration du processus de pulvérisation et d'atomisation d'un mélange éther dibutylique/biodiesel de soja. García et al.<sup>96</sup> ont confirmé que l'ajout de l'éther dibutylique favorisait la réduction des émissions de suie. Ce résultat a été confirmé par Gao et al.<sup>97</sup> qui ont étudié l'effet de l'ajout de l'éther dibutylique à un biodiesel modèle, le décanoate de méthyle, sur la formation de suie dans des flammes de diffusion à co-courant laminaire. Wang et al.<sup>98</sup> ont démontré que l'ajout de l'éther dibutylique au mélange gazole/pentanol réduisait le délai d'allumage, augmentait le rendement thermique et diminuait les émissions de suie et de polluants (CO, NO<sub>x</sub>). L'utilisation du mélange gazole/éther dibutylique a aussi été explorée par Wu et al.<sup>99</sup> qui ont étudié la réduction d'émission de particules dans un moteur à allumage par compression et un système de recirculation des gaz d'échappement. Ils ont démontré que l'ajout de l'éther dibutylique réduisait les émissions de suie de 69.8 % et de CO de 37.3 %. Ces réductions d'émission de NO<sub>x</sub> et de suie ont été confirmées par et Kalil Rahiman et al.<sup>100</sup> qui ont étudié un mélange de carburants (diesel/éthanol/éther dibutylique) dans un moteur diesel.

### 2.3. Le tétrahydrofurane (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)

Le tétrahydrofurane (THF) ou oxolane est un éther cyclique non substitué, plus communément connu comme solvant utilisé en synthèse organique. Cependant, son exploitation comme biocarburant, est moins répandue.

La biomasse lignocellulosique peut être source de ses divers précurseurs de synthèse, à savoir : le 1,4-butanediol<sup>101 102</sup>, le furane<sup>103 104</sup> et ses dérivés (l'alcool tétrahydrofurfurylique<sup>105 106</sup>, le furfural<sup>107 108</sup>) et le 2,5-furanedione (anhydride maléique)<sup>109</sup>. Ainsi, plusieurs processus chimiques catalytiques ont été développés pour produire du THF :

- Cyclo-déshydratation du 1,4-butanediol<sup>110 111</sup>
- Hydrogénation catalytique directe de l'anhydride maléique<sup>112 113 114</sup>
- Elimination catalytique de la fonction alcool de l'alcool tétrahydrofurfurylique<sup>115</sup>
- Hydrogénation catalytique du furane<sup>116 117</sup> et hydrogénation par décarbonylation catalytique du furfural<sup>118</sup>

Tout cela fait du THF un biocarburant oxygéné prometteur (nombre de cétane CN= 27). En effet, diverses recherches ont exploité son efficacité en tant qu'additif. Huang et al.<sup>119</sup> ont étudié l'effet des mélanges biodiesel de soja et THF (ratios de 10, 20 et 30 %) avec un moteur quatre cylindres à allumage par compression. Ils ont constaté que le THF a prolongé le délai d'auto-inflammation et raccourci la durée de la combustion, rendant le processus de combustion plus compact. Toutefois, la consommation de carburant spécifique a augmenté et le rendement thermique au freinage a légèrement diminué. Cette conclusion a été confirmée par Wu et al.<sup>120</sup>, qui ont étudié l'effet du THF comme additif au mélange gazole/éthanol utilisé dans un moteur diesel de poids lourds à six cylindres. Liang et al.<sup>121</sup> ont aussi exploré les propriétés de co-solvant du THF mélangé à l'éthanol et au gazole. Leurs résultats ont montré que le carburant E30-T10 (30 % éthanol, 10 % THF et 60 % gazole) présentait de très faibles émissions de suie.

### 3. Utilisation des alcanes issus de la biomasse comme biocarburants et additifs

Les alcanes occupent une place très importante dans la composition des carburants liquides. L'exploitation de la biomasse<sup>122 123</sup> et de l'ingénierie métabolique des microorganismes (enzymes et bactéries) telle que l'*Escherichia coli*, a permis de produire des *n*-alcanes<sup>124 125 126 127</sup>.

#### 3.1. Le *n*-pentane (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)

Le *n*-pentane peut être issu de la biomasse lignocellulosique. L'exploitation de l'hémicellulose contenue dans les parois des végétaux sous forme de xylane<sup>128</sup> ou de xylitol<sup>129</sup>, mais aussi le furfural et le  $\gamma$ -valérolactone, peuvent être utilisés pour sa production<sup>130 131 132</sup>. Il en résulte que le *n*-pentane peut être considéré comme potentiel biocarburant (nombre de cétane CN= 30 et indice d'octane de recherche RON= 62).

Elkelawy et al.<sup>133</sup> ont utilisé le *n*-pentane comme additif à un mélange B50 composé de 50% de gazole et 50% de biodiesel extrait de l'algue *Scenedesmus obliquus*. Leurs tests ont démontré que l'ajout de seulement 15 ml de *n*-pentane par litre améliorerait les performances du moteur. En effet, ils ont constaté une augmentation de l'efficacité thermique de 7,1 % et une diminution de la consommation spécifique de carburant de 6,4 % par rapport à celle du mélange B50. La formation d'HC et de CO, a diminué de 7,2 % et 17,3 %, respectivement, par rapport au B50.

#### 3.2. Le *n*-hexane (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)

La biomasse lignocellulosique peut être exploitée pour convertir la cellulose<sup>134</sup> et le sorbitol<sup>129 135</sup> en *n*-hexane. Diverses investigations expérimentales ont démontré son efficacité en tant qu'additif aux carburants (nombre de cétane CN= 42 et indice d'octane de recherche RON= 25).

Bayindirli et al.<sup>136 137 138</sup> ont démontré les avantages liés à l'utilisation du *n*-hexane comme additif au biodiesel d'huile de coton. Ils ont noté des modifications des performances des moteurs, telles

qu'une réduction de la consommation spécifique de carburant, une augmentation du pouvoir calorifique et de la pression de cylindre, mais aussi une diminution des émissions d'HC et de CO.

### 3.3. Le *n*-heptane (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>)

Le *n*-heptane est un carburant de référence pour le calcul de l'indice d'octane (IO=0)<sup>139</sup> et nombre de cétane CN= 56. Divers composés chimiques issus de ressources renouvelables<sup>140</sup> peuvent être utilisés comme précurseurs de synthèse du *n*-heptane (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>), suivant une succession de réactions chimiques<sup>141</sup> :

- Réduction catalytique de la 2-heptanone pour produire du 2-heptanol, suivie d'une déshydratation de ce dernier pour produire des 2-heptènes (cis et trans), et enfin hydrogénation des 2-heptènes pour former le *n*-heptane.

L'influence du *n*-heptane sur les caractéristiques des combustibles et des moteurs fut l'objet de plusieurs études. Roy et al.<sup>142</sup> ont examiné l'effet du *n*-heptane, mélangé à un biodiesel, sur les propriétés d'écoulement à froid, ainsi que les performances et les émissions de particules d'un moteur diesel à injection directe. Ils ont noté une diminution de CO, d'HC et de NOx. Ces résultats ont été confirmés par Çelik<sup>143</sup>, en 2021, qui a étudié l'influence du *n*-heptane sur les performances d'un moteur alimenté par un biodiesel d'huile de coton. Les résultats ont montré une baisse de 30 % des émissions de CO, une augmentation du pouvoir calorifique et une diminution de la viscosité et de la densité du biodiesel enrichi en *n*-heptane.

### 3.4. L'iso-octane (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>)

Tout comme les alcanes linéaires, les alcanes ramifiés tel que l'iso-octane (2,2,4-triméthyle pentane), sont utilisés comme combustibles renouvelables. L'un des précurseurs de l'isooctane, l'isobutène (2-méthyle propène), peut être produit par fermentation de sucres issus de la biomasse lignocellulosique, ou par voie de biosynthèse enzymatique<sup>144</sup>. Le bio-isobutène peut subir, soit une réaction d'alkylation avec l'isobutane, ou bien une dimérisation et hydrogénation catalytique pour produire l'isooctane<sup>145 146</sup>. Un autre procédé plus complexe, utilisant un autre biocarburant, l'isobutanol<sup>147 148</sup>, peut produire de l'iso-octane. On procède via la déshydratation de l'isobutanol et la production de l'isobutène, la dimérisation de ce dernier et formation d'un mélange d'isomères, 2,2,4-triméthyle pent-1-ène et 2,2,4-triméthyle pent-2-ène, appelé di-isobutène ou isooctène. Ce dernier, lui-même considéré comme biocarburant<sup>149</sup>, subit une distillation fractionnée pour isoler le 2,2,4-triméthyle-pent-1-ène, qui forme le 2,2,4-triméthyle-pentane (isooctane) par hydrogénation.

L'isooctane est un carburant de référence pour le calcul de l'indice d'octane (IO=100)<sup>139</sup> (nombre de cétane CN= 12). De nombreuses études ont démontré son efficacité pour améliorer la combustion des moteurs à allumage commandé, en réduisant l'apparition de cliquetis (combustion anormale entraînant une résonance de l'explosion sur les parois de la chambre de combustion). Cet hydrocarbure peut être utilisé seul ou mélangé à d'autres carburants. Toutefois, c'est le mélange *n*-heptane/iso-octane, dans différentes proportions, qui est considéré comme substitut des carburants conventionnels, car différentes études ont démontré sa capacité à imiter leur réactivité.

## 4. Mécanismes cinétiques et réactionnels d'oxydation à basse température

Nos travaux de recherche sont consacrés uniquement à l'étude expérimentale des intermédiaires d'oxydation formés par des biocarburants et des carburants de référence à basse température. Dans cette

section, nous allons décrire les différentes voies réactionnelles et mécanismes de formation des intermédiaires d'oxydation à basse température.

L'oxydation à basse température, connue sous le nom de *flamme froide*, a lieu en dessous de ~700 K. Elle est caractérisée par une faible réactivité du combustible et une faible exothermicité<sup>150</sup>.

La zone de flamme froide se distingue également par la présence d'une partie connue sous le nom de « *coefficient négatif de température (CNT)* » (entre ~700 et 800 K). Dans ce régime, la conversion du combustible et la vitesse de réaction décroissent lorsque la température augmente. Ce régime précède la transition vers l'oxydation de haute température ou flamme chaude (normale).

Les mécanismes et réactions chimiques qui mènent à la formation des principaux intermédiaires d'oxydation à basse température sont présentés dans le Schéma I.1. Les hydroperoxydes (ROOH) et cétohydroperoxydes (O=Q'OOH, CHPs) sont depuis longtemps reconnus comme des espèces caractéristiques de la flamme froide des carburants<sup>151 152 153</sup>. La formule chimique des ROOH est commune avec celle des diols (dialcools), qui sont formés par la décomposition des dihydroperoxydes<sup>152</sup>, ainsi qu'à partir des radicaux RO' tel démontré par le Schéma I. 2. La décomposition des CHPs est responsable de l'accélération de l'oxydation du combustible à basse température. Blin-Simiand et al.<sup>153</sup> ont démontré que l'auto-inflammation des carburants dans un moteur CFR, se produisait lorsque la concentration des peroxydes (ROOH et CHP) est maximale. Dans une autre étude, Blin-Simiand et al.<sup>154</sup> ont démontré que les CHPs jouaient un rôle d'accélérateur de la combustion, se traduisant par une diminution du délai d'auto-inflammation.

C'est l'instabilité thermique des intermédiaires réactionnels menant aux CHPs qui induit une diminution de la vitesse d'oxydation du combustible par réduction de la production de radicaux ·OH, principalement responsables de l'oxydation du combustible. Généralement les combustionnistes ne considèrent pas d'autres voies d'oxydation au-delà de la production de CHPs formés par 2 additions successives d'O<sub>2</sub> sur les radicaux issus du combustible. Une troisième addition peut avoir lieu si la réaction de transfert d'hydrogène n'a pas lieu sur l'atome de carbone portant le groupe hydroperoxyde (-OOH)<sup>155 156</sup>.

La formation de ces intermédiaires d'oxydation, notamment les espèces hydroperoxydiques, joue un rôle très important dans la pollution atmosphérique. En effet, les espèces oxygénées multifonctionnelles sont hydrophiles et peuvent être absorbées par les phases condensées de l'atmosphère (aérosols et les gouttelettes de brouillard)<sup>157</sup> et contribuent à la formation d'aérosols organiques secondaires (SOA)<sup>158</sup>. Ainsi, leur analyse et quantification demeurent nécessaires.



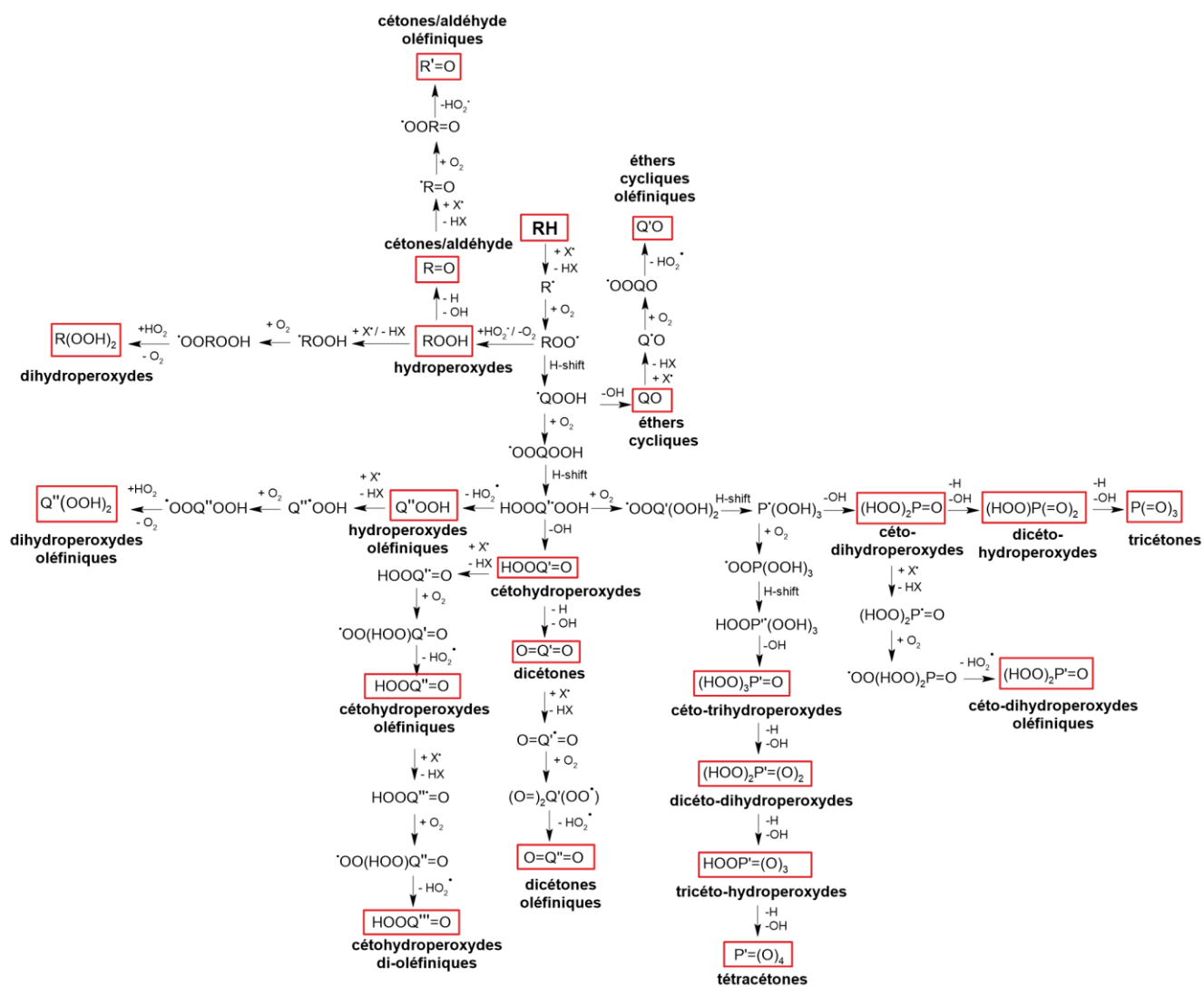
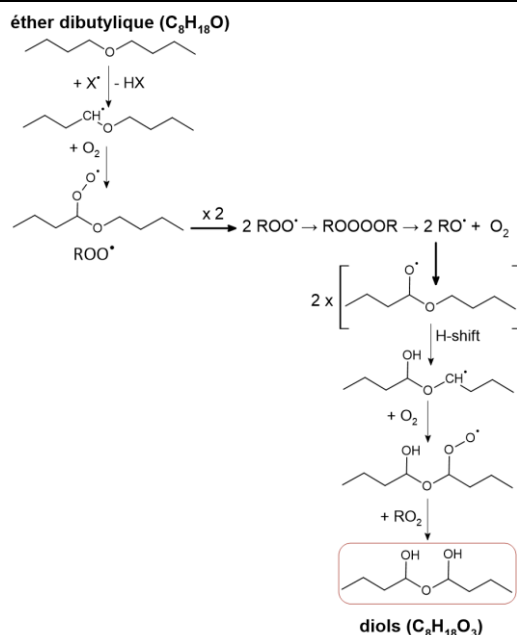


Schéma I.1. Voies réactionnelles et formation des intermédiaires d'oxydation à basse température



**Schéma I. 2. Voie réactionnelle et formation des diols (dialcools). Exemple de formation des diols  $C_8H_{18}O_3$  lors de l'oxydation de l'éther dibutylique  $C_8H_{18}O$**

## 5. Etat de l'art sur l'oxydation à basse température des carburants étudiés dans la thèse

Cette thèse est consacrée uniquement à l'étude expérimentale de l'oxydation des carburants et la formation de leurs intermédiaires d'oxydation à basse température. Par conséquent, les espèces chimiques formées à haute température ainsi que les autres aspects de la combustion, tels que le calcul des vitesses de flamme ou des délais d'auto-inflammation, ne seront pas exposés dans cette étude bibliographique. De même les études théoriques et les modélisations cinétiques ne seront pas décrites dans cette thèse. Néanmoins, les profils modélisés par d'autres chercheurs, seront comparés aux résultats expérimentaux obtenus pendant cette thèse (Chapitres IV et V).

### 5.1. Les éthers

#### 5.1.1. L'éther diéthylique ( $C_4H_{10}O$ )

Comme indiqué précédemment, l'éther diéthylique est reconnu pour être un excellent biocarburant. La formation de ses intermédiaires d'oxydation dans la zone de flamme froide a fait l'objet d'investigations expérimentales depuis plusieurs décennies. En 1955, Lemay et Ouellet<sup>159</sup> ont étudié l'oxydation de l'éther diéthylique dans un système statique, composé d'un réacteur cylindrique en Pyrex (longueur 14 cm et diamètre 4,4 cm), à des températures de 160-750 °C. Les produits d'oxydation ont été piégés et condensés à froid (-80 °C) puis extraits avec de l'eau distillée. Les acides carboxyliques ont été titrés par la soude (NaOH) en présence de phénolphaléine (indicateur). Et les peroxydes ont été dosés par le thiosulfate ( $S_2O_3^{2-}$ ). Quelques années plus tard, en 1959, Waddington<sup>160</sup> a étudié l'oxydation de l'éther diéthylique en phase gazeuse (153 °C) dans un appareil à vide statique (cylindre en Pyrex de 250 ml). Les produits d'oxydation ont été récupérés dans une pipette à gaz, et le contenu a été dissout dans l'eau. Les aldéhydes totaux ont été caractérisés par titration au thiocyanate de potassium (KSCN) (méthode de Bailey & Knox<sup>161</sup>). Le formaldéhyde, par la méthode colorimétrique de Bricker et Johnson<sup>162</sup>, et l'acétaldéhyde a été calculé en soustrayant la concentration de formaldéhyde, de la concentration totale d'aldéhydes. Le méthanol a été oxydé en formaldéhyde puis mesuré. Les peroxydes

ont été déterminés par une méthode iodométrique (méthode de Cullis et Newitt<sup>163</sup>). Les acides carboxyliques ont quant à eux été dosés par titration au NaOH. En 1965, Salooja<sup>164</sup> a étudié la combustion de l'éther diéthylique dans un système à écoulement. Un piège contenant de l'eau fut utilisé pour récupérer les produits d'oxydation. Diverses techniques analytiques ont été exploitées pour identifier les intermédiaires de combustion, à savoir : l'IR pour le CO et le CO<sub>2</sub>, la GC/LC (colonne polyéthylène glycol et gel de silice) pour les molécules oxygénées (le méthanol, l'éthanol et l'acide acétique) et non oxygénées (dihydrogène, méthane, éthylène). L'acide acétique a aussi été caractérisé par titration à l'hydroxyde de sodium. L'échantillon aqueux fut aussi soumis à une analyse par CCM, démontrant la présence d'une infime quantité d'acide peracétique (CH<sub>3</sub>C(=O)OOH), en plus de l'acide acétique. En 2020, Demireva et al.<sup>165</sup> ont exploité la spectrométrie de masse par photoionisation multiplexée à haute pression, pour étudier les intermédiaires d'oxydation de l'éther diéthylique dans un réacteur (longueur 4 cm et diamètre 0,5 cm) (T= 400-600K et P=1500-7500 torr). Une lumière laser (248 nm) a été utilisée pour photolyser du chlorure d'oxalyle (COCl)<sub>2</sub>, produisant des atomes de chlore qui permettent d'initier l'oxydation de l'éther diéthylique. Plusieurs intermédiaires d'oxydation ont été identifiés (acétaldéhyde, acétique anhydride, acide acétique, cétène, éther éthylvinyle, 2-Me-1,3-dioxolane et cétohydroperoxydes C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>).

Le Tableau I. 1 resse les différentes conditions appliquées en JSR, ainsi que les méthodes analytiques utilisées pour identifier les intermédiaires d'oxydation de l'éther diéthylique.

**Tableau I. 1. Etudes expérimentales de l'oxydation à basse température de l'éther diéthylique dans un JSR**

Dispositif	Conditions expérimentales	Méthodes analytiques	Espèces détectées	Année et référence
JSR	T= 450-1250 K P= 1 et 10 atm φ= 0.25, 1 et 2 τ =70 et 700 ms	FTIR  GC (FID, TCD, MS)	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4,6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6,8</sub> , aldéhydes (C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> ), éthanol, acide acétique, oxirane, 2-Me-1,3-dioxolane, éther éthyle vinylique	2018 Serinyel et al. <sup>166</sup>
Deux JSR (81.2 et 100 cm <sup>3</sup> )	T= 400-1100 K P= 106.7 kPa (1.06 bar) φ= 1 τ =2s	GC (TCD, FID, MS)  SVUV- PI- MBMS	Alcanes et aldéhydes (C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> ), alcènes (C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> ), éthanol, acide acétique, éther éthylvinyle, 2-Me-1,3-dioxolane, formiates de méthyle et éthyle, acétique anhydride	2019 Tran et al. <sup>167</sup>
JSR (60 cm <sup>3</sup> )	Ether diéthylique pur T= 400-1100 K P= 5 bar φ= 1 et τ =2s DEE+n-pentane T= 650 K P= 2,5-10 bar φ= 1 et τ =2s	GC (TCD, FID, MS)  SVUV- PI- MBMS	Hydrocarbures (CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ), oxyde d'éthylène, formaldéhyde, acétaldéhyde, acide acétique, anhydride acétique, acétate d'éthyle, éther éthyle vinylique, formiate d'éthyle, 2-Me-1,3-dioxolane	2020 Tran et al. <sup>168</sup>

### 5.1.2. L'éther dibutylique (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O)

En 2001, Johnson et Andino<sup>169</sup> ont étudié la photo-oxydation, de l'éther dibutylique, initiée par les radicaux hydroxyles (·OH) et en présence d'oxyde nitrique (NO). L'expérience s'est déroulée dans une chambre en bois complètement fermée, et le milieu réactif gazeux était contenu dans un sac en

Tedlar® de 100 L. Une lumière noire fut utilisée pour la photo-oxydation (350 nm, 298 K). Le contenu du sac a été collecté dans une boucle d'échantillonnage en nickel (environ 1 ml), avant d'être analysé par GC-MS. Les résultats ont montré la présence de propanal, butanal, formiate de butyle et butanoate de butyle. En 2019, Tran et al.<sup>170</sup> ont utilisé un JSR et un réacteur à écoulement piston couplé à un système EI-MBMS. Une longue liste d'intermédiaires d'oxydation de l'éther dibutylique a été présentée, comme illustré par le Tableau I. 2.

**Tableau I. 2. Etudes expérimentales de l'oxydation à basse température de l'éther dibutylique dans un JSR**

Dispositif	Conditions expérimentales	Méthodes analytiques	Espèces détectées	Année et référence
JSR	P= 1 et 10 atm T= 470-1280K $\varphi$ = 0.5, 1 et 2 $\tau$ = 70 et 700 ms	FTIR  GC (FID, TCD, MS)	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4,6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> , acétone, aldéhydes (C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> ), 2,3-DHF, alcools (C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> ) et d'autres espèces ayant une fonction éther : C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OCHO, C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2017 Thion et al. <sup>171</sup>
Deux JSR  (81.2 et 100 cm <sup>3</sup> )	P=106.7 kPa= ~1 atm  T <sub>1</sub> = 435-1100K T <sub>2</sub> =440-750K  $\varphi$ = 1 $\tau$ = 2s	GC (FID, TCD, MS) et SVUV-PI-MBMS	Alcanes (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ), alcènes (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> ), aldéhydes (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ), acides carboxyliques (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ), esters (formiate de propyle et butyle, acétate de butyle, butanoate de butyle), anhydride butyrique, éthers cycliques (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> ), hydroperoxydes (C <sub>3</sub> , C <sub>8</sub> ), CHPs (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> ) et HOMs (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> )	2019 Tran et al. <sup>170</sup>

Bien que l'éther dibutylique soit considéré comme potentiel biocarburant, l'étude de ses intermédiaires d'oxydation n'a pas été menée dans d'autres systèmes expérimentaux tels qu'une MCR ou un moteur (hormis les travaux réalisés pendant cette thèse).

### 5.1.3. Le tétrahydrofurane (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)

Le THF est connu pour être un intermédiaire d'oxydation formé lors de la combustion des carburants. L'étude de la chimie de combustion de cet éther a été menée par plusieurs chercheurs. En 1988, Molera et al.<sup>172</sup> ont étudié l'oxydation en phase gazeuse du THF. Une oxydation lente a été réalisée dans un réacteur cylindrique statique (T= 220°C ~ 493K, et pression initiale de 156 torr~ 0.2 bar). Les techniques GC-MS, RMN et CCM ont été exploitées pour identifier les espèces chimiques formées. Les résultats montrent qu'en plus du CO et du CO<sub>2</sub>, d'autres intermédiaires ont été produits, tels que la  $\gamma$ -butyrolactone, l'éthylène, le formiate de méthyle et d'éthyle, des acides carboxyliques, des aldéhydes et des alcools (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, des hydroperoxydes de THF et de l'acide succinique. Ce dernier fut caractérisé par la présence de dépôts blanchâtres dans la tubulure. En 2015, Vanhove et al.<sup>173</sup> ont étudié l'oxydation du THF dans une MCR (P= 0,5-1 MPa, T= 640-900°C ~913-1173K) et un JSR. Comme indiqué dans le Tableau I. 3, les analyses chromatographiques ont révélé la formation de différents intermédiaires d'oxydation dans les deux systèmes de combustion. Entre 2015 et 2016, Antonov et al.<sup>174 175</sup> ont utilisé des réacteurs à écoulement pour oxyder le THF (P= 10-2000 torr, T= 400-700 K). L'oxydation a été initiée par un radical de chlore (Cl<sup>\*</sup>) généré par la photolyse du chlorure d'oxalyle (COCl)<sub>2</sub> à 248 nm. Les intermédiaires d'oxydation ont été caractérisés par SVUV-PI-MS. En plus du rayonnement VUV (9.02 eV), l'ionisation a aussi été produite par une lampe à décharge d'hydrogène (H<sub>2</sub> à 8,5-10,2 eV). Parmi les espèces détectées, on notera le 2,3- et 2,5-DHF, le furane, l'hydroperoxydes de THF et des isomères C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (DHF-3-one, butanedial,  $\gamma$ -butyrolactone).

Les intermédiaires d'oxydation du THF dans un JSR ont été caractérisés sous différentes conditions expérimentales et analytiques, comme le montre le Tableau I. 3.

**Tableau I. 3. Etudes expérimentales de l'oxydation à basse et moyenne température du THF dans un JSR**

Dispositif	Conditions expérimentales	Méthodes analytiques	Espèces détectées	Année et référence
JSR	P= 1 et 10 bar T= 800-1100K $\tau = 0,1$ et $0,5$ s	GC (FID, TCD)	H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CO, alcanes (C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> ), alcènes (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> ), alcynes (C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> ), aldéhydes (C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> ), DHF.	1998 Dagaut <sup>176</sup>
JSR	P= ~1 atm T= 500-1100K $\varphi = 0,5$ et $2$ $\tau = 2$ s	GC (FID, TCD, MS)	CO, CO <sub>2</sub> , hydrocarbures et aldéhydes (C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> ), but-1-ène, 2-buténal, oxyde d'éthylène, méthyl vinyl éther, acroléine, dihydrofurans insaturés et composés cycliques (DHF, 1,4-dioxène, cyclopropane carboxaldéhyde)	2015 Vanhove et al. <sup>173</sup>
JSR	P= 700 torr ~1 atm T= 500-700 K $\varphi = 0,3$ $\tau = 2$ s	SVUV-PI-MBMS	Cétohydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> )	2019 Hansen et al. <sup>177</sup>

## 5.2. Les alcanes

### 5.2.1. Le *n*-pentane (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)

En 1969, Hughes et Simmons<sup>178</sup> ont étudié l'oxydation du *n*-pentane dans un réacteur statique, à basse température (530-553 K) et à faible pression (150 torr ~0.19 atm). De nombreuses espèces ont été identifiées par GC-FID (pentènes, éthylène, propène, acroléine, oxyde de propène, acétone, 2-butanone, acétaldéhyde, propanal, 2-Me-THF). Tout comme dans l'étude réalisée par Waddington<sup>160</sup> sur l'oxydation de l'éther diéthylique, le formaldéhyde fut caractérisé par la méthode colorimétrique de Bricker et Johnson<sup>162</sup> et les acides carboxyliques par titration alcaline (NaOH). Les peroxydes ont quant à eux été titrés par réaction avec le thiocyanate<sup>179</sup>. Deux années plus tard, Knox et Kinnear<sup>180</sup> ont étudié l'oxydation du *n*-pentane dans un réacteur à écoulement (volume 500 ml) sous différentes conditions (P=90, 82, 42 et 40 torr, pour des températures de 523, 563, 623 et 673 K, respectivement). Les échantillons d'oxydation ont été prélevés à travers un tube capillaire en verre et stockés sous forme gazeuse dans des tubes en U avant d'être analysés par GC-MS. Différentes espèces furent identifiées (éthylène, propène, acétone, acétaldéhyde, propanal, butanone, 2,4-di-Me-oxetane, 2-Me-THF et pentènes). En 1993, Blin-Simiand et al.<sup>153</sup> ont étudié l'oxydation du *n*-pentane dans un système à écoulement (P= 1 atm, T= 250 °C,  $\tau = 2$  min) et dans un moteur CFR. L'échantillon a été refroidi à -40 °C et maintenu à 0°C jusqu'à son analyse par HPLC-UV (80% d'ACN et 20 % d'eau, débit 0,7 ml/min,  $\lambda = 220$  nm). Les résultats ont révélé la présence de pentyle-hydroperoxyde (ROOH) et de pentyle-dihydroperoxyde (di-ROOH). Une analyse LC-MS (triple quadripole, ionisation en mode négatif) a aussi été réalisée et a démontré la présence d'une espèce avec  $m/z$  117 pouvant correspondre aux pentyle-CHPs (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>). En 1995, Nagata et al.<sup>181</sup> ont utilisé un réacteur à écoulement pour étudier l'oxydation du *n*-pentane (P= 1 atm, T= 525-773 K et  $\tau = 55$  s). Différents intermédiaires d'oxydation ont été rapportés (CO, CO<sub>2</sub>, acétone, 2-Me-THF, alcènes (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>) et aldéhydes (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)). En 2018, Jin et al.<sup>182</sup> ont étudié l'oxydation du *n*-pentane et des mélanges *n*-pentane/ éther diméthylé ou éthanol dans un réacteur à écoulement (T= 450-930 K, P= 970 mbar et  $\varphi = 0,7$ ). La spectrométrie de masse EI-MB-MS

a été utilisée pour mesurer les espèces formées, comme les pentènes ( $C_5H_{10}$ ), les hydroperoxyptanes ( $C_5H_{12}O_2$ ), les cétohydroperoxydes ( $C_5H_{10}O_3$ ), ainsi que d'autres intermédiaires ayant de faibles masses moléculaires (acide formique, acétaldéhyde et formaldéhyde). Plusieurs études d'oxydation du *n*-pentane ont été réalisées dans un réacteur auto-agité. Diverses techniques analytiques ont été mises au point pour caractériser les intermédiaires spécifiques à la chimie de basse température. Le Tableau I. 4 récapitule ces travaux expérimentaux.

**Tableau I. 4. Etudes expérimentales de l'oxydation à basse température du *n*-pentane dans un JSR**

Dispositif	Conditions expérimentales	Méthodes analytiques	Espèces détectées	Année et référence
Deux JSR (81.2 et 39 cm <sup>3</sup> )	P= 1.05 et 10 atm T= 500-1100K $\phi$ = 0,3-2 $\tau$ =2 et 0.7 s	GC (FID, TCD, MS) CRDS FTIR	Aldéhydes, cétones, acide acétique pentane- 2,4-dione, Me,Et-oxirane	2017 Bugler et al. <sup>183</sup>
JSR (~ 90 cm <sup>3</sup> )	P= 1.05 atm T= 500-1100K $\phi$ = 0,5, 1 et 2 $\tau$ = 2s	SVUV-PI-MBMS SPI-ToF-MS cw-CRDS	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , CHPs, alkylhydroperoxydes (C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> et C <sub>5</sub> ), Alcényle- hydroperoxydes (C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> ), 2,4 et 2,5-pentandiones	2017 Rodriguez et al. <sup>184</sup>
JSR (81.2 cm <sup>3</sup> )	<i>n</i> -pentane + NOx P= 107 kPa T= 500-1100 K $\phi$ = 1 $\tau$ = 2s	GC-MS FTIR cw-CRDS Chimiluminescence (pour NOx)	H <sub>2</sub> O, aldéhydes (C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> ), alcènes (C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> ), acide nitreux (HONO), cyanure d'hydrogène, nitrométhane, 2-Me- THF, 2,4-diMe-oxetane, 2,3-epoxy-pentane	2019 Marrodán et al. <sup>185</sup>
JSR (60 cm <sup>3</sup> )	<i>n</i> -pentane seul T= 500-1100 K P= 5, 10 bar $\phi$ = 1 et $\tau$ = 2s <i>n</i> -pentane+ éther diéthylique T= 650 K P= 2,5-10 bar $\phi$ = 1 et $\tau$ = 2s	GC (TCD, FID, MS) SVUV-PI-MBMS	Alcanes (C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> ), aldéhydes (C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> ) Me-THF, 2,4-di-Me- oxetane, 2-pentanone, 2,4-pentanedione,	2020 Tran et al. <sup>168</sup>
JSR (60 cm <sup>3</sup> )	P= 1,1 bar T= 585 K $\phi$ = 1/3 et 0,5 $\tau$ = 3s	i <sup>2</sup> PEPICO	1-butène, 1 et 2 pentène, méthoxyacétylène, MVC, 2-butanone, 3- furanone, 2 et 3 pentanone, Me- hydroperoxyde, allyle hydroperoxyde, 2-Me- THF, 2-Me-oxetane, 2- Et-3-Me-oxirane	2020 Bourgalais et al. <sup>186</sup>

5.2.2. Le *n*-hexane (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)

L'étude des espèces chimiques formées lors de l'oxydation du *n*-hexane, dans la zone de flamme froide, a été menée dans divers dispositifs expérimentaux. Au début des années 1950, Bailey et Norrish<sup>151</sup> ont utilisé un réacteur à écoulement pour étudier l'oxydation en phase gazeuse du *n*-hexane à 300 °C et à pression atmosphérique. Les produits d'oxydation furent condensés à -78°C, en utilisant de l'azote liquide, puis récupérés dans une solution d'isopropanol. La caractérisation des intermédiaires d'oxydation fut possible grâce aux méthodes d'identification des fonctions chimiques telles que la réaction de *Schiff*<sup>187</sup> mettant en évidence les aldéhydes par colorimétrie. Les acides carboxyliques ont été déterminés par titration alcaline. Les hydroperoxydes organiques et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont été mesurés sous dioxyde de carbone avec une solution acide saturée d'iodure de sodium dans l'isopropanol. Une méthode polarographique a aussi été utilisée pour démontrer la présence de ces composés peroxydiques. En 2000, Jorand et al.<sup>188</sup> ont mesuré la section efficace d'absorption UV (190-350 nm) des CHPs spécifiques au *n*-hexane. Pour ce faire, trois hexyle-cétohydroperoxydes (2-hexanone-5-hydroperoxyde, 2-hexanone-4-hydroperoxyde et 3-hexanone-5-hydroperoxyde) ont été produits par isomérisation de l'hexyle-peroxyde (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>) dans un réacteur à écoulement (P ~1 atm, T= 270-300 °C). Une méthode de GC-EI/MS micro-préparative fut développée et une solution d'acétonitrile fut utilisée comme matrice lors des analyses spectroscopiques. En 2014, Mével et al.<sup>189</sup> ont étudié l'oxydation du *n*-hexane dans un réacteur à écoulement (P= 100 kPa, T= 450-1000 K, τ=2 s, et φ= 0,7, 1 et 1,5). Des analyses d'absorption laser et GC-TCD/FID ont révélé la présence de plusieurs intermédiaires d'oxydation (H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, des alcanes et des alcènes (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)). En 2019, Mével et al.<sup>190</sup> ont utilisé une cellule en acier inoxydable et une cellule en verre Pyrex pour oxyder le *n*-hexane (P= 37-147 kPa, T= 420-500 K, φ = 0.67-1.35 et une durée allant jusqu'à 7200 s). Des spectromètres FTIR moyen-IR, UV-Vis et plusieurs diodes laser IR ont été utilisés pour identifier les produits d'oxydation, à savoir, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O et des composés carbonylés sous forme d'hydroperoxy-cétones (CHPs).

D'autres études expérimentales ont été réalisées dans un réacteur auto-agité (JSR), tel recensé dans le Tableau I. 5.

**Tableau I. 5. Etudes expérimentales de l'oxydation à basse température du *n*-hexane dans un JSR**

Dispositif	Conditions expérimentales	Méthodes analytiques	Espèces détectées	Année et référence
JSR	P= ~1atm T= 550-1000K τ=2 s	GC-MS SVUV-PIMS.	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, méthanol, aldéhydes (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ), alcènes (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> ), oxyde d'éthylène, acroléine, méthyl vinyl cétone, 2-Me-oxirane, 2-hexanone, acide acétique, éthers cycliques (2-butyl-oxirane, 2-Pr,3-Me-oxirane, 2,3-diéthyl-oxirane, 2-Et-THF, 2-Me-tetrahydropyrane), hexanediones, CHPs	2014 Wang et al. <sup>191</sup>
JSR	P= 10atm T= 530-1160K φ= 0,5, 1 et 2 τ=0,7s	FTIR GC (FID, TCD, MS)	CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub> , CH <sub>2</sub> O, hexènes, éthers cycliques (2,5-di-Me-THF, 2-Me, 4-Et-oxetane et 2-Et-THF)	2015 Zhang et al. <sup>192</sup>

5.2.3. Le mélange *n*-heptane/iso-octane (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>/C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>)

Comme indiqué précédemment, le *n*-heptane et l'iso-octane sont des carburants de référence pour la définition de l'indice d'octane. Différentes études expérimentales présentent la distribution moléculaire des intermédiaires d'oxydation de mélanges *n*-heptane/iso-octane. Dans les années 90, un réacteur à écoulement turbulent a été utilisé par Callahan et al.<sup>193</sup> pour étudier les intermédiaires d'oxydation de mélanges *n*-heptane/iso-octane dans différentes proportions (P= 12.5 atm, T= 550-900 K, φ= 1 et τ=1,8 s). Les fractions molaires de CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O ont été mesurées. En 2009, Lenhart et al.<sup>194</sup> ont étudié l'oxydation du *n*-heptane seul et mélangé à d'autres combustibles (14 % de *n*-heptane, 49,6 % d'isooctane, 4,6 % de 1-pentène et 31,8 % de toluène). Un réacteur à écoulement pressurisé a été utilisé (P= 8 atm, T= 600-800 K). Une sonde en verre refroidie à l'eau a été utilisée pour extraire les échantillons de la ligne centrale du réacteur. CO et CO<sub>2</sub> ont été mesurés par infrarouge non dispersif (NDIR). La GC-FID/MS fut utilisée pour caractériser les alcènes (C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>), les aldéhydes (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) et d'autres intermédiaires spécifiques à l'oxydation du *n*-heptane comme les éthers cycliques (2-Pr-THF, 2-Me-5-Et-THF, 2-Me-4-Pr-oxetane). Les produits d'oxydation relatifs à l'iso-octane furent nombreux. On peut citer par exemple des aldéhydes (2-Me-propanal, 2,2-di-Me-propanal), des alcènes (2-Me-1-propène, 2,4-di-Me-pentènes, 2,2,4-tri-Me-pentènes), et des éthers cycliques (2-isopropyl-3,3-di-Me-oxetane, 2,2,4,4-tetra-Me-THF). Plus récemment, en 2021, Liao et al.<sup>195</sup> ont mené une étude sur la combustion assistée par plasma dans un réacteur à flux (P= 30 torr, voltage 6-12 kV, fréquence 10 kHz). Les deux carburants de référence, *n*-heptane et isooctane, ont été étudiés séparément. Les intermédiaires d'oxydation à basse température ont été mesurés par EI-MBMS. Au total 129 espèces ont été identifiées dont C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> et C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, pouvant respectivement correspondre aux éthers cycliques, diones et cétohydroperoxydes issus de l'oxydation du *n*-heptane. En plus de ces systèmes réactionnels, d'autres dispositifs expérimentaux ont été exploités pour étudier les intermédiaires d'oxydation du mélange *n*-heptane/isooctane. Le Tableau I. 6 et le Tableau I. 7 présentent des études effectuées dans un JSR et un moteur. Toutefois, notre recherche bibliographique n'a recensé aucune étude expérimentale portant sur la formation des intermédiaires d'oxydation formés à partir d'un mélange *n*-heptane/isooctane dans une MCR. Seules des études sur le *n*-heptane ou l'isooctane seuls, ont fait l'objet de quelques études expérimentales en MCR. Ces dernières sont citées dans le

Tableau I. 8 et le Tableau I. 9.

**Tableau I. 6. Etudes expérimentales de l'oxydation à basse température de mélanges *n*-heptane/iso-octane dans un JSR.**

Dispositif	Conditions expérimentales	Méthodes analytiques	Espèces détectées	Année et référence
JSR (35 cm <sup>3</sup> )	Mélange <i>n</i> -heptane/ isooctane à différentes proportions P= 10 atm T= 550-1150 K φ= 1 τ =1s	GC (TCD, FID)  GC-MS (détecteur trappe ionique, ionisations IE et IC utilisant du méthane)	Alcanes, Alcènes (C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> , isobutène, isoprène, 1,3- butadiène, 1,3-pentadiène, 2- Me-butènes, benzène), acétone, 3-heptanone, éthers cycliques (2-Pr-THF, 2-Me- 3-bu-oxirane, 2-Me-4-Pr- oxetane, etc.)	1994 Dagaut et al. <sup>196</sup>
JSR	Carburant PRF70= (30% <i>n</i> -heptane et 70% d'isooctane) P= 700 torr (~ 0.92 atm) T= 520-710 K	SVUV-PI-TOF- MBMS	CO, CO <sub>2</sub> , méthane, alcènes (C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> ), acétylène, 1,3- butadiène, alcools (C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> ), aldéhydes (C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> ), cétohydroperoxydes (C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> et C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> ),	2021 Chen et al. <sup>197</sup>



	$\varphi = 0,5$ $\tau = 2s$		cétohydroperoxydes insaturés ( $C_7H_{12}O_3$ et $C_7H_{10}O_3$ ), éthers cycliques ( $C_7H_{14}O$ et $C_8H_{16}O$ ), éthers cycliques insaturés ( $C_7H_{12}O$ , $C_7H_{10}O$ , $C_8H_{14}O$ )	
--	--------------------------------	--	---	--

**Tableau I. 7. Etudes expérimentales de l'oxydation à basse température du mélange *n*-heptane/iso-octane dans un moteur**

Dispositif	Conditions expérimentales	Méthode de prélèvement	Méthodes analytiques	Espèces détectées	Année et référence
Moteur CFR	<i>n</i> -heptane/ isooctane à différentes proportions (0, 25, 55, 63, 75, 87, 100). Différentes températures internes du cylindre (407, 423, 445, 484 K). Vitesse= 900 tours/min.	Utilisation d'une vanne de prélèvement associée à la chambre de combustion	NDIR GC-FID	CO, CO <sub>2</sub> , alcanes et alcènes < C <sub>4</sub> , formaldéhyde, acétaldéhyde, méthanol.	1992 Filipe et al. <sup>198</sup>
Moteur CFR	<i>n</i> -heptane/ isooctane à différentes proportions (0, 25, 50, 75, 85, 90, 95, 100). Vitesse= 900 tours/min.	Condensation dans un bain de glace carbonique et d'isopropanol	GC (FID, MS), FTIR	CO, carbonylés (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ), alcènes (C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> ), isobutène, 2,4,4-triMe-pentènes, 2,4-diMe-pentènes, oxydes de propylène et d'isobutène	1992 Leppard <sup>199</sup>

**Tableau I. 8. Etudes expérimentales de l'oxydation de l'iso-octane dans la MCR**

Dispositif	Conditions expérimentales	Méthode de prélèvement	Méthodes analytiques	Espèces détectées	Année et référence
MCR	T= 600-900 K $\varphi = 1$ Ratio de compression= 9.8	Orifice dans la chambre de combustion. Condensation des gaz dans un piège à froid à -60°C	GC-MS	Acétone, acétaldéhyde, isooctènes Me-propanal, tetraMe-THF, tBut-Me-oxetane, diMe-iPr-oxetane, Me-propène	1996 Minetti et al. <sup>200</sup>
MCR	$P_1 = 5,2$ atm $T_1 = 1000$ K, $\varphi_1 = 0,4$ $P_2 = 4,8$ atm $T_2 = 975$ K $\varphi_2 = 1,2$	Sonde d'échantillonnage, électrovanne, pompe à vide et réservoir équipé d'un septum.	GC-FID/TCD	Isobutène, propène, acétaldéhyde, propanal, pivaldéhyde, 2,2-diMe-propanal	2007 He et al. <sup>201</sup>

MCR	P= 100-700 kPa T= 450–737 K $\phi= 1$ Durée de la compression ~41 ms Ratio de compression 5	Couplage d'une configuration optique avec la chambre de combustion à travers des fenêtres	Spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge moyen ( $\lambda= 3,5 \mu\text{m}$ )	Formaldéhyde	2019 Tanaka et al. <sup>202</sup>
MCR	P= 100-700 kPa T= 417-700 K $\phi= 1$ Durée de la compression ~41 ms Ratio de compression 5	Couplage d'une configuration optique avec la chambre de combustion à travers des fenêtres	Spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge moyen ( $\lambda= 1,4 \text{ et } 8 \mu\text{m}$ )	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2020 Tanaka et al. <sup>203</sup>

Tableau I. 9. Etudes expérimentales de l'oxydation du *n*-heptane dans la MCR

Dispositif	Conditions expérimentales	Méthode de prélèvement	Méthodes analytiques	Espèces détectées	Année et référence
MCR (Diamètre du cylindre 5 cm et volume 37.9 cm <sup>3</sup> , course 199 mm)	T= 600-900 K $\phi= 1$ Durée de la compression : 20-60 ms	Perforation de la chambre de combustion et formation d'un orifice. Condensation des gaz collectés dans un piège à froid à -60°C	GC (FID) GC-MS	H <sub>2</sub> O, MeOH, alcènes (C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> ), 1,4-butadiène, aldéhydes et cétone (C <sub>1</sub> -C <sub>7</sub> ), C <sub>7</sub> -éthers cycliques (2-Me-5-Et-THF, 2,4-diéthylloxetane, 2-Me-4-Pr-oxetane)	1995 et 1996 Minetti et al. <sup>204 200</sup>
MCR	P= 9.01 atm, T= 700 K, $\phi= 1$	Utilisation d'une chambre d'échantillonnage via une vanne et une sonde de prélèvement.	GC (TCD, FID)	CO, MeOH, alcanes (C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> ), alcènes (C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> ), aldéhydes (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ), 1,3-butadiène	2013 Karwat et al. <sup>205</sup>

Le Tableau I. 6 et le Tableau I. 7 nous ont donné un aperçu des espèces formées par le *n*-heptane contenu dans le mélange *n*-heptane/iso-octane. Toutefois, en vue d'élargir nos données sur les techniques analytiques et les produits d'oxydation du *n*-heptane, nous avons choisi de présenter une étude bibliographique sur l'oxydation du *n*-heptane seul (non mélangé à d'autres carburants) dans divers systèmes réactionnels, supplémentaire à celle présentée dans le Tableau I. 9 (expériences en MCR).

Dans les années soixante Cartlidge et Tipper ont réalisés diverses études pour caractériser les espèces alkyl-peroxydiques. En effet, en 1960<sup>206</sup>, ils ont développé des méthodes de chromatographie sur papier pour séparer et identifier le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), des hydroxy-peroxydes et des hydroperoxydes comme l'heptyle hydroperoxyde (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>). Une année plus tard<sup>207</sup>, ils ont étudié la combustion lente du *n*-heptane dans un système à écoulement (~513-583 K). Les gaz d'oxydation ont été condensés dans un tube en U à -78 °C. Des composés typiques de l'oxydation à basse température ont été identifiés par chromatographie sur papier. Parmi ces intermédiaires on peut citer les composés peroxydiques : peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), heptylhydroperoxydes (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>), diheptylperoxydes (C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O)<sub>2</sub>, dihydroperoxyheptanes (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>) et trihydroperoxyheptanes (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>). La caractérisation d'espèces peroxydiques, i.e. dihydroperoxyheptane, a été confirmée lors d'une deuxième étude réalisée par Bonner et Tipper<sup>208</sup> en 1965. En 1991, Sahetchian et al.<sup>209</sup> ont mis en évidence la formation

d'hydroperoxydes, i.e. dihydroperoxydes, cétohydroperoxydes et peracides lors de l'oxydation du *n*-heptane dans deux systèmes expérimentaux différents, le premier étant un réacteur à écoulement (~483 K, pression atmosphérique,  $\tau = 2$  s), le deuxième système était un moteur du type CFR (voir Tableau I. 11). Une méthode de purification utilisant la CCM préparative a été appliquée pour séparer les hydroperoxydes. La vaporisation d'un réactif spécifique a permis de distinguer une tache de couleur rose, spécifique aux hydroperoxydes. Après récupération des dépôts relatifs aux hydroperoxydes, par dissolution dans du MeOH, différentes méthodes furent utilisées pour les identifier : le couplage HPLC (colonne C<sub>18</sub>) -UV (200-360 nm) et la spectrométrie de masse (triple quadripole) couplée à l'ionisation chimique utilisant l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) comme gaz ionisant. En 1998, Blin-Simiand et al.<sup>154</sup> ont oxydé le *n*-heptane dans un réacteur à écoulement (volume 158 cm<sup>3</sup>, T= 573 K). Les produits d'oxydation, notamment les diones, ont été récupérés par barbotage (2 heures) dans du *n*-heptane, et ont été analysés par GC/EI-MS.

Hormis les systèmes à écoulement considérés dans le paragraphe précédent, l'oxydation du *n*-heptane fut maintes fois étudiée dans un JSR et un moteur, comme le démontrent le Tableau I. 10 et le Tableau I. 11.

**Tableau I. 10. Etudes expérimentales de l'oxydation à basse température du *n*-heptane dans un JSR**

Dispositif	Conditions expérimentales	Méthodes analytiques	Espèces détectées	Année et référence
JSR (100 cm <sup>3</sup> )	P= 202 à 1212 kPa T= 573 à 840 K $\phi = 1$ $\tau = 0,4$ s	GC-MS	C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> aldéhydes, 3-butène-2-one, 1-pentène, 2-heptènes, 2-butenal	1989 Lignola et al. <sup>210</sup>
JSR (35 cm <sup>3</sup> )	P= 10 atm T= 550-1150 K 0.3 ≤ $\phi$ ≤ 1.5 $\tau = 1$ s	FTIR GC (TCD, FID, MS)	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , aldéhydes (C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> ), alcanes (C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> ), alcènes (C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> ), 1,3-butadiène, 3-pentadiène, éthers cycliques (2-Me-5-Et-THF et 2-Pr-THF)	1993 Dagaut et al. <sup>211</sup>
JSR (35 cm <sup>3</sup> )	P <sub>1</sub> = 1 bar P <sub>2</sub> = 10 bar P <sub>3</sub> = 40 bar T <sub>1</sub> et T <sub>3</sub> 550-850K T <sub>2</sub> =550-1150K $\tau_1 = 0,1$ s $\tau_2 = 0,5$ et 1 s $\tau_3 = 2$ s $\phi = 1$	GC (TCD, FID, MS)	44 espèces dont C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> (n =1-7), C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> (n =2-7), 1,3-pentadiène, propadiène, benzène, oxyde d'éthylène, éthers cycliques (2-Me-5-Et-THF, 4-Me-4-Pr-oxetane, 2-Pr-THF, 2,4-di-Et-oxetane),	1995 Dagaut et al. <sup>212</sup>
JSR (100 cm <sup>3</sup> )	P= 2 bar T= 550-750 K $\tau = 0,2$ s	GC (TCD, FID, MS)	CO, CO <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> alcènes, C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> aldéhydes, Éthers cycliques (2-Me-5-Et-THF)	1998 Ciajolo et D'Anna. <sup>213</sup>
JSR	P= 800 torr (~1,06 bar) T=550 à 1100K $\tau = 2$ s $\phi = 1.5$	GC SVUV-PIMS	Alcanes (C <sub>1</sub> -C), alcènes (C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> ), butadiène, pentadiène, 1,4-heptadiène, aldéhydes et cétones (C <sub>1</sub> -C <sub>7</sub> ), aldéhydes et cétones insaturés (2-butenal, 3-butène-2-one, 1-pentène-3-one, 1-hexène-3-one) diones (heptadiones), éthers cycliques (2-Pe-THF, 2-Et-5-Me-THF, 2-Me-4-Pr-oxetane), ROOH, CHPs	2012 Herbinet et al. <sup>214</sup>

JSR (85 cm <sup>3</sup> )	P= ~1atm T=550 à 1100K $\phi = 0.25-4$	SVUV/PIMS SPI-MS Cw-CRDS	Hydroperoxydes (C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> alkyl hydroperoxydes, C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> alkyl hydroperoxydes insaturés, C <sub>7</sub> cétohydroperoxydes, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , cétène, heptadiones	2017 Rodriguez et al. <sup>215</sup>
Deux JSR	P= ~1atm T (JSR <sub>i</sub> ) 490-600 K $\tau = 2s$	SVUV-PI-MBMS. Orbitrap-APCI (Thermo LTQ Velos™)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>x</sub> (x =0-5), C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>x</sub> (x =0-4), C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>x</sub> (x =0-4), C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> (n =2-6), C <sub>n</sub> H <sub>2n-2</sub> (n =4-6), C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> O (n =1-4), C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> O (n =1-6), C <sub>n</sub> H <sub>2n-2</sub> O (n =2-6), C <sub>n</sub> H <sub>2n-4</sub> O (n =4-6), C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> O <sub>2</sub> (n =0-4,7), C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> O <sub>2</sub> (n =1-6), C <sub>n</sub> H <sub>2n-2</sub> O <sub>2</sub> (n =2-6), C <sub>n</sub> H <sub>2n-4</sub> O <sub>2</sub> (n =4-6), et C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> O <sub>3</sub> (n=3-6)	2018 Wang et al. <sup>216</sup>
JSR	P= 1 et 10atm T=550 à 1100K $\tau = 2s$ $\phi = 1$	GC-MS	CO, CO <sub>2</sub> , Alcènes (C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> ), aldéhydes et cétones insaturés, cétones et aldéhydes C <sub>7</sub> -Dicétones (2,4 et 3,5-heptandiones) C <sub>7</sub> -éthers cycliques (2-Et,5-Me-THF et 2-Pr-THF)	2020 Herbinet et al. <sup>217</sup>
JSR à pression variable	P= 1, 5 et 10 bar T=500-750 K $\tau = 2s$ $\phi = 1$	SVUV-PI-MS	CO, CO <sub>2</sub> , aldéhydes (C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> ), méthanol, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , hydroperoxydes (CH <sub>3</sub> OOH, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOH), C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> (CHPs), C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> (diones), C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O (éthers cycliques),	2022 Chen et al. <sup>218</sup>

**Tableau I. 11. Etudes expérimentales de l'oxydation du *n*-heptane dans un moteur à allumage par compression**

Dispositif	Conditions expérimentales	Méthode de prélèvement	Méthodes analytiques	Espèces détectées	Année et référence
Moteur CFR	$\phi = 1$ Vitesse= 600 tours/min	Piégeage dans une micro-sonde à basse pression (<0,3 torr) et à T= 77 K Dissolution dans MeOH	CCM (gel de silice). HPLC (C <sub>18</sub> ) /UV (220 nm).	Peroxydes : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , peracides RCO <sub>3</sub> H, hydroperoxydes ROOH. (R= C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , <i>t</i> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ).	1988 Sahetchian et al. <sup>219</sup>
Moteur CFR	Vitesse 600 et 900 tours/min.	Piégeage à froid puis dissolution dans MeOH	CCM (gel de silice), IR, HPLC (C <sub>18</sub> ) /UV 220 nm	C <sub>7</sub> -CHP et hydroperoxyde	1991 Sahetchian et al. <sup>209</sup>
Moteur CFR	$\phi = 1$ Vitesse= 600 tours/min Température d'admission : 318 K	Piégeage dans une micro-sonde à basse pression (0,3 torr) + dissolution dans MeOH	IR, CCM, HPLC-UV, MS	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>7</sub> -CHP et hydroperoxyde	1993 Blin-Simiand et al. <sup>153</sup>
Moteur CFR	Vitesse 600 tours/min	Dissolution dans un mélange eutectique eau/éthylène glycol (-38 °C)	CCM GC-MS	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , heptyle-OOH, di-heptyle-OOH, 2,4- et 3,5-heptanediones, 2,4,6-heptanetrione, 1,2-Me-tetrahydro-furanol	1995 Cartlidge et Graham <sup>220</sup>

Moteur CFR	Mélange <i>n</i> -heptane/butanol Température d'admission 120 °C $\phi = 0.25$	Non spécifiée	GC-FID/TCD/MS	Alcènes (C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> ), aldéhydes (C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> ), 2-Et-5-Me-THF, 2-Pr-THF et 2-Bu-3-Me-oxirane	2010 Zhang et Boehman <sup>221</sup>
Moteur CFR	P= 98 kPa Température d'admission= 27 °C Vitesse= 600 tours/min $\phi = 0.3$	Récupération des gaz d'échappement passage dans un tube en U immergé dans un mélange d'acétone et de glace pendant 1h, puis dissolution dans MeOH	HRMS/Orbitrap-APCI (LTQ Velos®)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>x</sub> (x:0-5), C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>x</sub> (x:0-4), C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>x</sub> (x:0-4), C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> (n:2-6), C <sub>n</sub> H <sub>2n-2</sub> (n:4-6), C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> O (n:1-4), C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> O (n:1-6), C <sub>n</sub> H <sub>2n-2</sub> O (n:2-6), C <sub>n</sub> H <sub>2n-4</sub> O (n:4-6), C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> O <sub>2</sub> (n:0-4,7), C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> O <sub>2</sub> (n:1-6), C <sub>n</sub> H <sub>2n-2</sub> O <sub>2</sub> (n:2-6), C <sub>n</sub> H <sub>2n-4</sub> O <sub>2</sub> (n:4-6), et C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> O <sub>3</sub> (n:3-6)	2018 Wang et al. <sup>216</sup>
Moteur CFR	P= 8-15 bar T= 660-808 K Température d'admission= 110 °C $\phi = 0.25$ Vitesse= 700 tours/min	Échantillonnage par utilisation d'une pompe à vide à soufflet métallique qui se déverse dans un canister en acier inoxydable recouvert de silonite	FTIR GC-MS	56 espèces stables : CO, CO <sub>2</sub> , alcènes (C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> ) propanal, butanal, prop-2-enal, but-3-en-2-one, butan-2-one, 2-Et-5-Me-THF etc.	2021 Al-Gharibeh et al. <sup>222</sup>

## 6. Conclusion

Cette étude bibliographique a souligné certains points d'importance :

- L'oxydation à basse température des carburants est majoritairement étudiée dans un réacteur auto-agité (JSR).
- Il n'y a pas eu d'étude sur les intermédiaires d'oxydation de l'éther dibutylique dans une machine à compression rapide et un moteur.
- On a noté l'absence d'études sur les intermédiaires d'oxydation de l'éther dibutylique avant les années 2000.
- Il n'y a pas eu d'étude sur les intermédiaires d'oxydation de mélanges *n*-heptane/iso-octane dans une machine à compression rapide.
- Les études expérimentales ne démontrent que très rarement la formation des intermédiaires caractéristiques de la flamme froide tels que les hydroperoxydes, poly-hydroperoxydes, cétohydroperoxydes et composés hautement oxygénés. La plupart des espèces identifiées sont du type alcanes, alcènes, aldéhydes, acides carboxyliques et molécules oxygénées de faible masse. Ceci peut s'expliquer par l'utilisation de méthodes analytiques et systèmes de détection peu performants, non exhaustifs et surtout inadaptés à l'étude des intermédiaires caractéristiques de la flamme froide (espèces thermosensibles).
- Les études expérimentales démontrant la formation des cétohydroperoxydes sont majoritairement celles qui exploitent des systèmes SVUV- PI- MBMS.

- L'analyse et l'identification des hydroperoxydes est uniquement effectuée par des systèmes de chromatographie sur couche mince et en phase liquide ou bien par SVUV-PI-MBMS. En raison de leur instabilité thermique, aucune méthode GC ne semble pouvoir être utilisée.
- Les recherches bibliographiques menées sur l'étude des intermédiaires d'oxydation de l'éther diéthylique montrent que dans les années cinquante, les produits d'oxydation étaient récupérés par dissolution dans l'eau.
- La chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse haute résolution, de type Orbitrap Q-Exactive, est très peu exploitée pour l'étude des intermédiaires d'oxydation de biocarburants et des carburants de référence. Les analyses sont majoritairement effectuées par GC et SVUV-MS.

## Références bibliographiques

- (1) Utama, N. A.; Fathoni, A. M.; Kristianto, M. A.; McLellan, B. C. The End of Fossil Fuel Era: Supply-Demand Measures through Energy Efficiency. *Procedia Environmental Sciences* **2014**, *20*, 40–45. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2014.03.007>.
- (2) Narayan, P. K. Oil Price News and COVID-19—Is There Any Connection? *Energy RESEARCH LETTERS* **2020**, *1* (1), 13176. <https://doi.org/10.46557/001c.13176>.
- (3) Shaikh, I. On the Relation between the Crude Oil Market and Pandemic Covid-19. *European Journal of Management and Business Economics* **2021**, *30* (3), 331–356. <https://doi.org/10.1108/EJMBE-08-2020-0223>.
- (4) Benes, J.; Chauvet, M.; Kamenik, O.; Kumhof, M.; Laxton, D.; Mursula, S.; Selody, J. The Future of Oil: Geology versus Technology. *International Journal of Forecasting* **2015**, *31* (1), 207–221. <https://doi.org/10.1016/j.ijforecast.2014.03.012>.
- (5) Huang, H.; Khanna, M.; Önal, H.; Chen, X. Stacking Low Carbon Policies on the Renewable Fuels Standard: Economic and Greenhouse Gas Implications. *Energy Policy* **2013**, *56*, 5–15. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2012.06.002>.
- (6) Maroto-Valer, M. M.; Song, C.; Soong, Y. *Environmental Challenges and Greenhouse Gas Control for Fossil Fuel Utilization in the 21st Century*; Springer Science & Business Media, 2002.
- (7) Lelieveld, J.; Klingmüller, K.; Pozzer, A.; Burnett, R. T.; Haines, A.; Ramanathan, V. Effects of Fossil Fuel and Total Anthropogenic Emission Removal on Public Health and Climate. *Proc Natl Acad Sci U S A* **2019**, *116* (15), 7192–7197. <https://doi.org/10.1073/pnas.1819989116>.
- (8) Barbosa, F. C. *Heavy Duty Diesel Emission Standards Regulation Evolution Review - Current Outcomes and Future Perspectives*; SAE Technical Paper 2019-36-0174; SAE International: Warrendale, PA, 2020. <https://doi.org/10.4271/2019-36-0174>.
- (9) Babaie, M.; Cooper, J.; Molden, N.; Silva, C.; Saraee, M. H. Particle Emissions from Euro 6 Diesel Cars during Real World Driving Conditions; Canary Islands, Spain, 2017.
- (10) Tsita, K. G.; Kiartzis, S. J.; Ntavos, N. K.; Pilavachi, P. A. Next Generation Biofuels Derived from Thermal and Chemical Conversion of the Greek Transport Sector. *Thermal Science and Engineering Progress* **2020**, *17*, 100387. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2019.100387>.
- (11) Gan, J.; Stupak, I.; Smith, C. T. Integrating Policy, Market, and Technology for Sustainability Governance of Agriculture-Based Biofuel and Bioeconomic Development in the US. *Energ Sustain Soc* **2019**, *9* (1), 43. <https://doi.org/10.1186/s13705-019-0223-2>.
- (12) F.X, J.; H, P.; E, S. *Transformations in EU Biofuels Markets under the Renewable Energy Directive and the Implications for Land Use, Trade and Forests*; CIFOR, 2013.
- (13) Rotavera, B.; Taatjes, C. A. Influence of Functional Groups on Low-Temperature Combustion Chemistry of Biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science* **2021**, 100925. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100925>.
- (14) Wang, Y.; Han, Y.; Hu, W.; Fu, D.; Wang, G. Analytical Strategies for Chemical Characterization of Bio-Oil. *Journal of Separation Science* **2020**, *43* (1), 360–371. <https://doi.org/10.1002/jssc.201901014>.
- (15) Ma, Q.; Qi, C.; Li, X.-L.; Shi, Q.; Xu, C.-Y.; Jin, T.; Min, J. Z. Simultaneous Determination of DL-Cysteine, DL-Homocysteine, and Glutathione in Saliva and Urine by UHPLC-Q-Orbitrap HRMS: Application to Studies of Oxidative Stress. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2021**, *196*, 113939. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2021.113939>.
- (16) Manier, S. K.; Keller, A.; Schäper, J.; Meyer, M. R. Untargeted Metabolomics by High Resolution Mass Spectrometry Coupled to Normal and Reversed Phase Liquid Chromatography as a Tool to Study the in

- Vitro Biotransformation of New Psychoactive Substances. *Sci Rep* **2019**, *9* (1), 2741. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-39235-w>.
- (17) Rubio, L.; Garcia-Jares, C.; Lores, M. High-Resolution Mass Spectrometry for the Comprehensive Characterization of Plant-Pigment-Based Tattoos and Dyes Formulations. *Cosmetics* **2021**, *8* (2), 55. <https://doi.org/10.3390/cosmetics8020055>.
- (18) Mengying, W.; Yechao, C.; Fengqin, T. U.; Jing, H. O. U.; Ming, Y.; Yuepeng, L. U.; Yuhong, W.; Zong, Y.; Dan, C. Screening and Quantitative Analysis of Nine Illicit Antiallergics in Emulsion Cosmetics by Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Quadrupole-Time-of-Flight High-Resolution Mass Spectrometry. *Chinese Journal of Chromatography* **2020**, *38* (12), 1423. <https://doi.org/10.3724/SP.J.1123.2020.06017>.
- (19) Wu, W.; Liu, S.; Guo, T.; Han, X.; Xia, B.; Wan, Y.; Han, Q.; Zhou, Y. Rapid Screening of 70 Colorants in Dyeable Foods by Using Ultra-High-Performance Liquid Chromatography–Hybrid Quadrupole–Orbitrap Mass Spectrometry with Customized Accurate-Mass Database and Mass Spectral Library. *Food Chemistry* **2021**, *356*, 129643. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129643>.
- (20) Marshall, J. W.; Schmitt-Kopplin, P.; Schuetz, N.; Moritz, F.; Roullier-Gall, C.; Uhl, J.; Colyer, A.; Jones, L. L.; Rychlik, M.; Taylor, A. J. Monitoring Chemical Changes during Food Sterilisation Using Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry. *Food Chemistry* **2018**, *242*, 316–322. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.09.074>.
- (21) Xia, Y.; Ma, C.; Ju, R.; Zhao, C.; Zheng, F.; Sun, X.; Li, Z.; Wang, C.; Shi, D.; Lin, X.; Lu, X.; Xu, G. Characterization of Nitrogen-Containing Compounds in Petroleum Fractions by Online Reversed-Phase Liquid Chromatography-Electrospray Ionization Orbitrap Mass Spectrometry. *Fuel* **2021**, *284*, 119035. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119035>.
- (22) Pinasseau, L.; Wiest, L.; Fildier, A.; Volatier, L.; Fones, G. R.; Mills, G. A.; Mermillod-Blondin, F.; Vulliet, E. Use of Passive Sampling and High Resolution Mass Spectrometry Using a Suspect Screening Approach to Characterise Emerging Pollutants in Contaminated Groundwater and Runoff. *Sci. Total Environ.* **2019**, *672*, 253–263. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.489>.
- (23) Turnipseed, S. B.; Storey, J. M.; Wu, I.-L.; Andersen, W. C.; Madson, M. R. Extended Liquid Chromatography High Resolution Mass Spectrometry Screening Method for Veterinary Drug, Pesticide and Human Pharmaceutical Residues in Aquaculture Fish. *Food Additives & Contaminants: Part A* **2019**, *36* (10), 1501–1514. <https://doi.org/10.1080/19440049.2019.1637945>.
- (24) Lommen, A.; Elaradi, A.; Vonaparti, A.; Blokland, M.; Nielen, M. W.; Saad, K. A.; Abushreeda, W. M.; Horvatovich, P.; Al-Muraikhi, A. E.; Al-Maadheed, M.; Georgakopoulos, C. Ultra-Fast Retroactive Processing of Liquid Chromatography High-Resolution Full-Scan Orbitrap Mass Spectrometry Data in Anti-Doping Screening of Human Urine. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2019**, *33* (20), 1578–1588. <https://doi.org/10.1002/rcm.8507>.
- (25) Grapp, M.; Kaufmann, C.; Streit, F.; Binder, L. Systematic Forensic Toxicological Analysis by Liquid-Chromatography-Quadrupole-Time-of-Flight Mass Spectrometry in Serum and Comparison to Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Forensic Sci Int* **2018**, *287*, 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2018.03.039>.
- (26) Matey, J. M.; López-Fernández, A.; García-Ruiz, C.; Montalvo, G.; Moreno, M. D.; Martínez, M. A. Potential Of High-Resolution Mass Spectrometry For The Detection Of Drugs And Metabolites In Hair: Methoxetamine In A Real Forensic Case. *J Anal Toxicol* **2020**, bkaa168. <https://doi.org/10.1093/jat/bkaa168>.
- (27) Selliez-Vandernotte, L. Optimisation de l'analyse de La Matière Organique à l'aide d'un Nouveau Spectromètre de Masse Basé Sur Le CosmOrbitrap Dans Un Contexte de Future Mission Spatiale. thesis, Orléans, 2018.
- (28) Briois, C.; Thissen, R.; Thirkell, L.; Aradj, K.; Bouabdellah, A.; Boukrara, A.; Carrasco, N.; Chalumeau, G.; Chapelon, O.; Colin, F.; Coll, P.; Cottin, H.; Engrand, C.; Grand, N.; Lebreton, J.-P.; Orthous-Daunay, F.-R.; Pennanech, C.; Szopa, C.; Vuitton, V.; Zapf, P.; Makarov, A. Orbitrap Mass Analyser for in Situ Characterisation of Planetary Environments: Performance Evaluation of a Laboratory Prototype. *Planetary and Space Science* **2016**, *131*, 33–45. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2016.06.012>.
- (29) Lethuillier, A.; Briois, C.; Thirkell, L.; Boukrara, A.; Lebreton, J. P.; Thissen, R.; Cornelli, S.; Carrasco, N.; Szopa, C.; Chapuis, C.; Bouabdellah, A.; Cottin, H.; Grand, N.; Engrand, C.; Makarov, A. A High Mass-Resolution Orbitrap Mass Spectrometer for In Situ Analysis in Planetary Science: Isotope Performance Studies; 2012.
- (30) Gnansounou, E.; Dauriat, A. Ethanol Fuel from Biomass: A Review. *Journal of Scientific & Industrial Research* **2005**, *64* (11).
- (31) Khan, M. T.; Khan, I. A. *Sugarcane Biofuels: Status, Potential, and Prospects of the Sweet Crop to Fuel the World*; Springer, 2019.

- 
- (32) Marques, S.; Moreno, A. D.; Ballesteros, M.; Gírio, F. Starch Biomass for Biofuels, Biomaterials, and Chemicals. In *Biomass and Green Chemistry: Building a Renewable Pathway*; Vaz Jr., S., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2018; pp 69–94. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-66736-2\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-66736-2_4).
- (33) Mahmoodi, P.; Karimi, K.; Taherzadeh, M. J. Efficient Conversion of Municipal Solid Waste to Biofuel by Simultaneous Dilute-Acid Hydrolysis of Starch and Pretreatment of Lignocelluloses. *Energy Conversion and Management* **2018**, *166*, 569–578. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.04.067>.
- (34) Meher, L. C.; Vidya Sagar, D.; Naik, S. N. Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification—a Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2006**, *10* (3), 248–268. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>.
- (35) Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering* **2001**, *92* (5), 405–416. [https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(01\)80288-7](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(01)80288-7).
- (36) Burimsitthigul, T.; Yoosuk, B.; Ngamcharussrivichai, C.; Prasassarakich, P. Hydrocarbon Biofuel from Hydrotreating of Palm Oil over Unsupported Ni–Mo Sulfide Catalysts. *Renewable Energy* **2021**, *163*, 1648–1659. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.10.044>.
- (37) Ndayishimiye, P. *Utilisation d'un biocarburant à base d'huile de palme dans les moteurs à combustion interne*; 2010.
- (38) van Duren, I.; Voinov, A.; Arodudu, O.; Firrisa, M. T. Where to Produce Rapeseed Biodiesel and Why? Mapping European Rapeseed Energy Efficiency. *Renewable Energy* **2015**, *74*, 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.07.016>.
- (39) Gilbert, N. Rapeseed Biodiesel Fails Sustainability Test. *Nature News* **2012**. <https://doi.org/10.1038/nature.2012.11145>.
- (40) Xiang, L.; Wang, L.; Cheng, J.; Que, G. H. Continuous Production of Biodiesel from Soybean Oil and Methanol in an Enforced Mass Transfer Reactor. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* **2011**, *33* (9), 859–868. <https://doi.org/10.1080/15567030903330710>.
- (41) Colombo, K.; Ender, L.; Santos, M. M.; Chivanga Barros, A. A. Production of Biodiesel from Soybean Oil and Methanol, Catalyzed by Calcium Oxide in a Recycle Reactor. *South African Journal of Chemical Engineering* **2019**, *28*, 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2019.02.001>.
- (42) Chidambaranathan, B.; Gopinath, S.; Aravindraj, R.; Devaraj, A.; Gokula Krishnan, S.; Jeevaanathan, J. K. S. The Production of Biodiesel from Castor Oil as a Potential Feedstock and Its Usage in Compression Ignition Engine: A Comprehensive Review. *Materials Today: Proceedings* **2020**. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.205>.
- (43) Roy, T.; Sahani, S.; Sharma, Y. C. Green Synthesis of Biodiesel from Ricinus Communis Oil (Castor Seed Oil) Using Potassium Promoted Lanthanum Oxide Catalyst: Kinetic, Thermodynamic and Environmental Studies. *Fuel* **2020**, *274*, 117644. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117644>.
- (44) Keera, S. T.; El Sabagh, S. M.; Taman, A. R. Castor Oil Biodiesel Production and Optimization. *Egyptian Journal of Petroleum* **2018**, *27* (4), 979–984. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.02.007>.
- (45) Silveira Junior, E. G.; Simionatto, E.; Perez, V. H.; Justo, O. R.; Zárata, N. A. H.; Vieira, M. do C. Potential of Virginia-Type Peanut (*Arachis Hypogaea* L.) as Feedstock for Biodiesel Production. *Industrial Crops and Products* **2016**, *89*, 448–454. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.050>.
- (46) Ganesan, S.; Padmanabhan, S.; Mahalingam, S.; Shanjeevi, C. Environmental Impact of VCR Diesel Engine Characteristics Using Blends of Cottonseed Oil with Nano Additives. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* **2020**, *42* (6), 761–772. <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1602196>.
- (47) Venkatesan, H.; J, G. J.; Sivamani, S. Cotton Seed Biodiesel as Alternative Fuel: Production and Its Characterization Analysis Using Spectroscopic Studies. *International Journal of Renewable Energy Research (IJRER)* **2017**, *7* (3), 1333–1339.
- (48) Onukwuli, D. O.; Emembolu, L. N.; Ude, C. N.; Aliozo, S. O.; Menkiti, M. C. Optimization of Biodiesel Production from Refined Cotton Seed Oil and Its Characterization. *Egyptian Journal of Petroleum* **2017**, *26* (1), 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.02.001>.
- (49) Adewale, P.; Dumont, M.-J.; Ngadi, M. Recent Trends of Biodiesel Production from Animal Fat Wastes and Associated Production Techniques. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *45*, 574–588. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.039>.
- (50) Hachem, R.; Bouziane, S. M. Valorisation énergétique des déchets graisseux de poissons. Thesis, 2013.
- (51) Chuepeng, S.; Komintarachat, C. Interesterification Optimization of Waste Cooking Oil and Ethyl Acetate over Homogeneous Catalyst for Biofuel Production with Engine Validation. *Applied Energy* **2018**, *232*, 728–739. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.085>.
- (52) Kawentar, W. A.; Budiman, A. Synthesis of Biodiesel from Second-Used Cooking Oil. *Energy Procedia* **2013**, *32*, 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.025>.



- (53) Lam, M. K.; Lee, K. T.; Mohamed, A. R. Homogeneous, Heterogeneous and Enzymatic Catalysis for Transesterification of High Free Fatty Acid Oil (Waste Cooking Oil) to Biodiesel: A Review. *Biotechnology Advances* **2010**, *28* (4), 500–518. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>.
- (54) Zulqarnain; Ayoub, M.; Yusoff, M. H. M.; Nazir, M. H.; Zahid, I.; Ameen, M.; Sher, F.; Floresyona, D.; Budi Nursanto, E. A Comprehensive Review on Oil Extraction and Biodiesel Production Technologies. *Sustainability* **2021**, *13* (2), 788. <https://doi.org/10.3390/su13020788>.
- (55) Arun, N.; Dalai, A. K. Chapter 9 - Environmental and Socioeconomic Impact Assessment of Biofuels from Lignocellulosic Biomass. In *Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels*; Yousuf, A., Pirozzi, D., Sannino, F., Eds.; Academic Press, 2020; pp 283–299. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815936-1.00009-5>.
- (56) Condon, N.; Klemick, H.; Wolverton, A. Working Paper: Impacts of Ethanol Policy on Corn Prices: A Review and Meta-Analysis of Recent Evidence. August 2013.
- (57) Yousuf, A.; Pirozzi, D.; Sannino, F. Chapter 1 - Fundamentals of Lignocellulosic Biomass. In *Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels*; Yousuf, A., Pirozzi, D., Sannino, F., Eds.; Academic Press, 2020; pp 1–15. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815936-1.00001-0>.
- (58) Wei, H.; Xu, Q.; Taylor, L. E.; Baker, J. O.; Tucker, M. P.; Ding, S.-Y. Natural Paradigms of Plant Cell Wall Degradation. *Current Opinion in Biotechnology* **2009**, *20* (3), 330–338. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2009.05.008>.
- (59) Martis, R.; Al-Othman, A.; Tawalbeh, M.; Alkasrawi, M. Energy and Economic Analysis of Date Palm Biomass Feedstock for Biofuel Production in UAE: Pyrolysis, Gasification and Fermentation. *Energies* **2020**, *13* (22), 5877. <https://doi.org/10.3390/en13225877>.
- (60) Stamenković, O. S.; Siliveru, K.; Veljković, V. B.; Banković-Ilić, I. B.; Tasić, M. B.; Ciampitti, I. A.; Đalović, I. G.; Mitrović, P. M.; Sikora, V. Š.; Prasad, P. V. V. Production of Biofuels from Sorghum. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2020**, *124*, 109769. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109769>.
- (61) Dash, M.; Venkata Dasu, V.; Mohanty, K. Physico-Chemical Characterization of Miscanthus, Castor, and Jatropha towards Biofuel Production. *Journal of Renewable and Sustainable Energy* **2015**, *7* (4), 043124. <https://doi.org/10.1063/1.4926577>.
- (62) Patsalou, M.; Samanides, C. G.; Protopapa, E.; Stavrinou, S.; Vyrides, I.; Koutinas, M. A Citrus Peel Waste Biorefinery for Ethanol and Methane Production. *Molecules* **2019**, *24* (13). <https://doi.org/10.3390/molecules24132451>.
- (63) Jahid, M.; Gupta, A.; Durlubh, K. S. Production of Bioethanol from Fruit Wastes (Banana, Papaya, Pineapple and Mango Peels) Under Milder Conditions. *Journal of Bioprocessing & Biotechniques* **2018**, *8* (3), 1–11. <https://doi.org/DOI:10.4172/2155-9821.1000327>.
- (64) Razaghi, A.; Karthikeyan, O. P.; Hao, H. T. N.; Heimann, K. Hydrolysis Treatments of Fruit and Vegetable Waste for Production of Biofuel Precursors. *Bioresource Technology* **2016**, *217*, 100–103. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.041>.
- (65) Nguyen, H. C.; Nguyen, M. L.; Wang, F.-M.; Juan, H.-Y.; Su, C.-H. Biodiesel Production by Direct Transesterification of Wet Spent Coffee Grounds Using Switchable Solvent as a Catalyst and Solvent. *Bioresource Technology* **2020**, *296*, 122334. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122334>.
- (66) Goh, B. H. H.; Ong, H. C.; Chong, C. T.; Chen, W.-H.; Leong, K. Y.; Tan, S. X.; Lee, X. J. Ultrasonic Assisted Oil Extraction and Biodiesel Synthesis of Spent Coffee Ground. *Fuel* **2020**, *261*, 116121. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116121>.
- (67) Kamil, M.; Ramadan, K. M.; Olabi, A. G.; Al-Ali, E. I.; Ma, X.; Awad, O. I. Economic, Technical, and Environmental Viability of Biodiesel Blends Derived from Coffee Waste. *Renewable Energy* **2020**, *147*, 1880–1894. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.147>.
- (68) Liu, Y.; Tu, Q.; Knothe, G.; Lu, M. Direct Transesterification of Spent Coffee Grounds for Biodiesel Production. *Fuel* **2017**, *199*, 157–161. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.094>.
- (69) Karpagam, R.; Jawaharraj, K.; Gnanam, R. Review on Integrated Biofuel Production from Microalgal Biomass through the Outset of Transesterification Route: A Cascade Approach for Sustainable Bioenergy. *Science of The Total Environment* **2021**, *766*, 144236. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144236>.
- (70) Kumar, M.; Sun, Y.; Rathour, R.; Pandey, A.; Thakur, I. S.; Tsang, D. C. W. Algae as Potential Feedstock for the Production of Biofuels and Value-Added Products: Opportunities and Challenges. *Science of The Total Environment* **2020**, *716*, 137116. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137116>.
- (71) Thirugnanasambantham, R.; Elango, T.; Elangovan, K. *Chlorella Vulgaris* Sp. Microalgae as a Feedstock for Biofuel. *Materials Today: Proceedings* **2020**. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.106>.
- (72) Khoo, K. S.; Chew, K. W.; Yew, G. Y.; Leong, W. H.; Chai, Y. H.; Show, P. L.; Chen, W.-H. Recent Advances in Downstream Processing of Microalgae Lipid Recovery for Biofuel Production. *Bioresource Technology* **2020**, *304*, 122996. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122996>.

- (73) Cheirsilp, B.; Srinuanpan, S.; Mandik, Y. I. Chapter 6 - Efficient Harvesting of Microalgal Biomass and Direct Conversion of Microalgal Lipids into Biodiesel. In *Microalgae Cultivation for Biofuels Production*; Yousuf, A., Ed.; Academic Press, 2020; pp 83–96. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817536-1.00006-0>.
- (74) Malik, S.; Shahid, A.; Liu, C.-G.; Zafar Khan, A.; Nawaz, M. Z.; Zhu, H.; Mehmood, M. A. Developing Fourth-Generation Biofuels Secreting Microbial Cell Factories for Enhanced Productivity and Efficient Product Recovery; a Review. *Fuel* **2021**, *298*, 120858. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120858>.
- (75) Abdullah, B.; Syed Muhammad, S. A. F.; 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. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.018>.
- (76) Moravvej, Z.; Makarem, M. A.; Rahimpour, M. The Fourth Generation of Biofuel; 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815162-4.00020-3>.
- (77) Suerz, R.; Eränen, K.; Kumar, N.; Wärnå, J.; Russo, V.; Peurla, M.; Aho, A.; Yu. Murzin, D.; Salmi, T. Application of Microreactor Technology to Dehydration of Bio-Ethanol. *Chemical Engineering Science* **2021**, *229*, 116030. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116030>.
- (78) Chaichana, E.; Boonsinvarothai, N.; Chitpong, N.; Jongsomjit, B. Catalytic Dehydration of Ethanol to Ethylene and Diethyl Ether over Alumina Catalysts Containing Different Phases with Boron Modification. *J Porous Mater* **2019**, *26* (2), 599–610. <https://doi.org/10.1007/s10934-018-0663-7>.
- (79) Kamsuwan, T.; Praserttham, P.; Jongsomjit, B. Diethyl Ether Production during Catalytic Dehydration of Ethanol over Ru- and Pt- Modified H-Beta Zeolite Catalysts. *Journal of Oleo Science* **2017**, *66* (2), 199–207. <https://doi.org/10.5650/jos.ess16108>.
- (80) Phung, T. K.; Busca, G. Diethyl Ether Cracking and Ethanol Dehydration: Acid Catalysis and Reaction Paths. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *272*, 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.008>.
- (81) Rahmanian, A.; Ghaziaskar, H. S. Continuous Dehydration of Ethanol to Diethyl Ether over Aluminum Phosphate–Hydroxyapatite Catalyst under Sub and Supercritical Condition. *The Journal of Supercritical Fluids* **2013**, *78*, 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.03.021>.
- (82) Krishnamoorthi, M.; Malayalamurthi, R. Availability Analysis, Performance, Combustion and Emission Behavior of Bael Oil - Diesel - Diethyl Ether Blends in a Variable Compression Ratio Diesel Engine. *Renewable Energy* **2018**, *119*, 235–252. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.015>.
- (83) Ibrahim, A. An Experimental Study on Using Diethyl Ether in a Diesel Engine Operated with Diesel-Biodiesel Fuel Blend. *Engineering Science and Technology, an International Journal* **2018**, *21* (5), 1024–1033. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2018.07.004>.
- (84) Ibrahim, A. Investigating the Effect of Using Diethyl Ether as a Fuel Additive on Diesel Engine Performance and Combustion. *Applied Thermal Engineering* **2016**, *107*, 853–862. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.07.061>.
- (85) Mohebbi, M.; Reyhanian, M.; Hosseini, V.; Said, M. F. M.; Aziz, A. A. The Effect of Diethyl Ether Addition on Performance and Emission of a Reactivity Controlled Compression Ignition Engine Fueled with Ethanol and Diesel. *Energy Conversion and Management* **2018**, *174*, 779–792. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.08.091>.
- (86) Górski, K.; Przedlacki, M. Evaluation of the Influence of Diethyl Ether (DEE) Addition on Selected Physicochemical Properties of Diesel Oil and Ignition Delay Period. *Energy Fuels* **2014**, *28* (4), 2608–2616. <https://doi.org/10.1021/ef4025036>.
- (87) Pérez-Maciá, M. Á.; Bringué, R.; Iborra, M.; Tejero, J.; Cunill, F. Kinetic Study of 1-Butanol Dehydration to Di-n-Butyl Ether over Amberlyst 70. *AIChE Journal* **2016**, *62* (1), 180–194. <https://doi.org/10.1002/aic.15020>.
- (88) Pérez, M. A.; Bringué, R.; Iborra, M.; Tejero, J.; Cunill, F. Ion Exchange Resins as Catalysts for the Liquid-Phase Dehydration of 1-Butanol to Di-n-Butyl Ether. *Applied Catalysis A: General* **2014**, *482*, 38–48. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.017>.
- (89) Kim, J. K.; Choi, J. H.; Park, D. R.; Song, I. K. Etherification of N-Butanol to Di-n-Butyl Ether over Keggin-, Wells-Dawson-, and Preyssler-Type Heteropolyacid Catalysts. *J Nanosci Nanotechnol* **2013**, *13* (12), 8121–8126. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.8178>.
- (90) Verardi, A.; Lopresto, C. G.; Blasi, A.; Chakraborty, S.; Calabrò, V. Chapter 3 - Bioconversion of Lignocellulosic Biomass to Bioethanol and Biobutanol. In *Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels*; Yousuf, A., Pirozzi, D., Sannino, F., Eds.; 2020; pp 67–125. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815936-1.00003-4>.
- (91) martinez, M.; Duret, X.; Minh, D. P.; Nzihou, A.; Lavoie, J.-M. Conversion of Lignocellulosic Biomass in Biobutanol by a NOVEL Thermal Process. *Int. J. EQ* **2019**, *4* (4), 298–310. <https://doi.org/10.2495/EQ-V4-N4-298-310>.
- (92) Liu, D.; Chen, Y.; Ding, F.-Y.; Zhao, T.; Ying, H.-J. Biobutanol Production in a Clostridium Acetobutylicum Biofilm Reactor Integrated with Simultaneous Product Recovery by Adsorption. *Biotechnology for Biofuels* **2014**, *7* (1), 5. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-7-5>.

- (93) Lütke-Eversloh, T.; Bahl, H. Metabolic Engineering of *Clostridium Acetobutylicum*: Recent Advances to Improve Butanol Production. *Current Opinion in Biotechnology* **2011**, *22* (5), 634–647. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2011.01.011>.
- (94) Abd-Alla, M. H.; Elsadek El-Enany, A.-W. Production of Acetone-Butanol-Ethanol from Spoilage Date Palm (*Phoenix Dactylifera* L.) Fruits by Mixed Culture of *Clostridium Acetobutylicum* and *Bacillus Subtilis*. *Biomass and Bioenergy* **2012**, *42*, 172–178. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.03.006>.
- (95) Guan, L.; Tang, C.; Yang, K.; Mo, J.; Huang, Z. Effect of Di-n-Butyl Ether Blending with Soybean-Biodiesel on Spray and Atomization Characteristics in a Common-Rail Fuel Injection System. *Fuel* **2015**, *140*, 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.104>.
- (96) García, A.; Monsalve-Serrano, J.; Villalta, D.; Zubel, M.; Pischinger, S. Potential of 1-Octanol and Di-n-Butyl Ether (DNBE) to Improve the Performance and Reduce the Emissions of a Direct Injected Compression Ignition Diesel Engine. *Energy Conversion and Management* **2018**, *177*, 563–571. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.10.009>.
- (97) Gao, Z.; Zhu, L.; Zou, X. Soot Reduction Effects of Dibutyl Ether (DBE) Addition to a Biodiesel Surrogate in Laminar Coflow Diffusion Flames. **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.05.083>.
- (98) Wang, Q.; Yin, S.; Ni, J. The Effects of N-Pentanol, Di-n-Butyl Ether (DBE) and Exhaust Gas Recirculation on Performance and Emissions in a Compression Ignition Engine. *Fuel* **2021**, *284*, 118961. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118961>.
- (99) Wu, C.; Wang, Y.; Sang, H.; Huang, H.; Wang, Q.; Pan, M. Potential of Di-n-Butyl Ether as an Alternative Fuel for Compression Ignition Engines with Different EGR Rates and Injection Pressure. *Journal of Energy Engineering* **2021**, *147* (6), 04021042. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EY.1943-7897.0000790](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000790).
- (100) Kalil Rahiman, M.; Santhoshkumar, S.; Subramaniam, D.; Avinash, A.; Pugazhendhi, A. Effects of Oxygenated Fuel Pertaining to Fuel Analysis on Diesel Engine Combustion and Emission Characteristics. *Energy* **2022**, *239*, 122373. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122373>.
- (101) De Bari, I.; Giuliano, A.; Petrone, M. T.; Stoppiello, G.; Fatta, V.; Giardi, C.; Razza, F.; Novelli, A. From Cardoon Lignocellulosic Biomass to Bio-1,4-Butanediol: An Integrated Biorefinery Model. *Processes* **2020**, *8* (12), 1585. <https://doi.org/10.3390/pr8121585>.
- (102) Burgard, A.; Burk, M. J.; Osterhout, R.; Van Dien, S.; Yim, H. Development of a Commercial Scale Process for Production of 1,4-Butanediol from Sugar. *Current Opinion in Biotechnology* **2016**, *42*, 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.04.016>.
- (103) Dedes, G.; Karnaouri, A.; Topakas, E. Novel Routes in Transformation of Lignocellulosic Biomass to Furan Platform Chemicals: From Pretreatment to Enzyme Catalysis. *Catalysts* **2020**, *10* (7), 743. <https://doi.org/10.3390/catal10070743>.
- (104) Eerhart, A. J. E.; Huijgen, W. J. J.; Grisel, R. J. H.; Waal, J. C. van der; Jong, E. de; Dias, A. de S.; Faaij, A. P. C.; Patel, M. K. Fuels and Plastics from Lignocellulosic Biomass via the Furan Pathway; a Technical Analysis. *RSC Adv.* **2013**, *4* (7), 3536–3549. <https://doi.org/10.1039/C3RA43512A>.
- (105) Maireles-Torres, P.; Arias, P. L. Tetrahydrofurfuryl Alcohol and Derivatives: An Entry Point of Lignocellulose in Biorefineries to Produce Renewable Chemicals, Polymers, and Biofuels. In *Furfural: An Entry Point of Lignocellulose in Biorefineries to Produce Renewable Chemicals, Polymers, and Biofuels*; 2018; pp 79–89. [https://doi.org/10.1142/9781786344878\\_0004](https://doi.org/10.1142/9781786344878_0004).
- (106) Byun, J.; Han, J. An Integrated Strategy for Catalytic Co-Production of Jet Fuel Range Alkenes, Tetrahydrofurfuryl Alcohol, and 1,2-Pentanediol from Lignocellulosic Biomass. *Green Chem.* **2017**, *19* (21), 5214–5229. <https://doi.org/10.1039/C7GC02368E>.
- (107) Teng, X.; Si, Z.; Li, S.; Yang, Y.; Wang, Z.; Li, G.; Zhao, J.; Cai, D.; Qin, P. Tin-Loaded Sulfonated Rape Pollen for Efficient Catalytic Production of Furfural from Corn Stover. *Industrial Crops and Products* **2020**, *151*, 112481. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112481>.
- (108) Sokoto, A. M.; Muduru, I. K.; Dangoggo, S. M.; Anka, N. U.; Hassan, L. G. Optimization of Furfural Production from Millet Husk Using Response Surface Methodology. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* **2018**, *40* (1), 120–124. <https://doi.org/10.1080/15567036.2017.1405120>.
- (109) Agirre, I.; Gandarias, I.; Granados, M.; Arias, P. L. Process Design and Techno-Economic Analysis of Gas and Aqueous Phase Maleic Anhydride Production from Biomass-Derived Furfural. *Biomass Conversion and Biorefinery* **2020**, *10*. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00462-w>.
- (110) Madduluri, V. R.; Neeli, C. K. P.; Katari, N. K.; Ganjala, V. S. P.; Thirupataiah, K.; Ramarao, K. S. Vapor Phase Selective Tetrahydrofuran Production from Dehydration of Biomass Derived 1,4-Butanediol Using Ecofriendly Red Brick Catalyst. *Catalysis Communications* **2018**, *110*, 38–41. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.03.007>.
- (111) Shinde, V. M.; Patil, G. N.; Katariya, A.; Mahajan, Y. S. Production of Tetrahydrofuran by Dehydration of 1,4-Butanediol Using Amberlyst-15: Batch Kinetics and Batch Reactive Distillation. *Chemical*

- Engineering and Processing: Process Intensification* **2015**, *95*, 241–248.  
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.06.016>.
- (112) Aghaziarati, M.; Soltanieh, M.; Kazemeini, M.; Khandan, N. Synthesis of Tetrahydrofuran from Maleic Anhydride on Cu–ZnO–ZrO<sub>2</sub>/H-Y Bifunctional Catalysts. *Catalysis Communications* **2008**, *9*, 2195–2200. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.04.022>.
- (113) Aghaziarati, M.; Kazemeini, M.; Soltanieh, M.; Khandan, N. Hydrogenation of Maleic Anhydride to Tetrahydrofuran Using Bifunctional Catalysts. *CHISA 2008 - 18th International Congress of Chemical and Process Engineering* **2008**.
- (114) Zhang, R.; Yin, H.; Zhang, D.; Qi, L.; Lu, H.; Shen, Y.; Jiang, T. Gas Phase Hydrogenation of Maleic Anhydride to Tetrahydrofuran by Cu/ZnO/TiO<sub>2</sub> Catalysts in the Presence of n-Butanol. *Chemical Engineering Journal* **2008**, *140* (1), 488–496. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.11.031>.
- (115) Goodings, E. P.; Wilson, C. L. Reactions of Furan Compounds. XIV. Catalytic Preparation of Tetrahydrofuran from Tetrahydrofurfuryl Alcohol. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (10), 4801–4802. <https://doi.org/10.1021/ja01154a096>.
- (116) Nakanishi, K.; Tanaka, A.; Hashimoto, K.; Kominami, H. Photocatalytic Hydrogenation of Furan to Tetrahydrofuran in Alcoholic Suspensions of Metal-Loaded Titanium(IV) Oxide without Addition of Hydrogen Gas. *Phys Chem Chem Phys* **2017**, *19* (30), 20206–20212. <https://doi.org/10.1039/c7cp02891a>.
- (117) Godawa, C.; Rigal, L.; Gaset, A. Palladium Catalyzed Hydrogenation of Furan: Optimization of Production Conditions for Tetrahydrofuran. *Resources, Conservation and Recycling* **1990**, *3* (4), 201–216. [https://doi.org/10.1016/0921-3449\(90\)90018-Y](https://doi.org/10.1016/0921-3449(90)90018-Y).
- (118) Lange, J.-P.; Wadman, S. H. Furfural to 1,4-Butanediol/Tetrahydrofuran – A Detailed Catalyst and Process Design. *ChemSusChem* **2020**, *13* (19), 5329–5337. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001376>.
- (119) Huang, J.; Xiao, H.; Yang, X.; Guo, F. Combustion Characteristics and Emission Analysis of Tetrahydrofuran–Biodiesel-Blended Fuel in a Diesel Engine. *Energy Fuels* **2021**, *35* (4), 3164–3173. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03885>.
- (120) Wu, Y.; Zhang, X.; Zhang, Z.; Wang, X.; Geng, Z.; Jin, C.; Liu, H.; Yao, M. Effects of Diesel-Ethanol-THF Blend Fuel on the Performance and Exhaust Emissions on a Heavy-Duty Diesel Engine. *Fuel* **2020**, *271*, 117633. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117633>.
- (121) Liang, J.; Zhang, Q.; Chen, Z.; Zheng, Z.; Yang, C.; Ma, Q. The Combustion and Emission Characteristics of Diesel-Ethanol Blends with THF as Cosolvents in a Diesel Engine Operating with EGR. *Fuel* **2021**, *298*, 120843. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120843>.
- (122) Lin, R.; Deng, C.; Zhang, W.; Hollmann, F.; Murphy, J. D. Production of Bio-Alkanes from Biomass and CO<sub>2</sub>. *Trends in Biotechnology* **2021**. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2020.12.004>.
- (123) Chandler, D. S.; Seufitelli, G. V. S.; Resende, F. L. P. Catalytic Route for the Production of Alkanes from Hydrolysis of Biomass. *Energy Fuels* **2020**, *34* (10), 12573–12585. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01548>.
- (124) Lehtinen, T.; Virtanen, H.; Santala, S.; Santala, V. Production of Alkanes from CO<sub>2</sub> by Engineered Bacteria. *Biotechnology for Biofuels* **2018**, *11* (1), 228. <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1229-2>.
- (125) Kang, M.-K.; Nielsen, J. Biobased Production of Alkanes and Alkenes through Metabolic Engineering of Microorganisms. *J Ind Microbiol Biotechnol* **2017**, *44* (4), 613–622. <https://doi.org/10.1007/s10295-016-1814-y>.
- (126) Song, X.; Yu, H.; Zhu, K. Improving Alkane Synthesis in Escherichia Coli via Metabolic Engineering. *Appl Microbiol Biotechnol* **2016**, *100* (2), 757–767. <https://doi.org/10.1007/s00253-015-7026-y>.
- (127) Rahmana, Z.; Sung, B. H.; Yi, J.-Y.; Bui, L. M.; Lee, J. H.; Kim, S. C. Enhanced Production of n-Alkanes in Escherichia Coli by Spatial Organization of Biosynthetic Pathway Enzymes. *J Biotechnol* **2014**, *192 Pt A*, 187–191. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2014.10.014>.
- (128) Liu, S.; Okuyama, Y.; Tamura, M.; Nakagawa, Y.; Imai, A.; Tomishige, K. Selective Transformation of Hemicellulose (Xylan) into n-Pentane, Pentanols or Xylitol over a Rhenium-Modified Iridium Catalyst Combined with Acids. *Green Chem.* **2015**, *18* (1), 165–175. <https://doi.org/10.1039/C5GC02183A>.
- (129) Chen, K.; Tamura, M.; Yuan, Z.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. One-Pot Conversion of Sugar and Sugar Polyols to n-Alkanes without C-C Dissociation over the Ir-ReOx/SiO<sub>2</sub> Catalyst Combined with H-ZSM-5. *ChemSusChem* **2013**, *6* (4), 613–621. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200940>.
- (130) Iino, A.; Cho, A.; Takagaki, A.; Kikuchi, R.; Ted Oyama, S. Kinetic Studies of Hydrodeoxygenation of 2-Methyltetrahydrofuran on a Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> Catalyst at Medium Pressure. *Journal of Catalysis* **2014**, *311*, 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.11.002>.
- (131) Xinghua, Z.; Tiejun, W.; Longlong, M.; Chuangzhi, W. Aqueous-Phase Catalytic Process for Production of Pentane from Furfural over Nickel-Based Catalysts. *Fuel* **2010**, *89* (10), 2697–2702. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.05.043>.
- (132) Yan, K.; Lafleur, T.; Wu, X.; Chai, J.; Wu, G.; Xie, X. Cascade Upgrading of  $\gamma$ -Valerolactone to Biofuels. *Chemical Communications* **2015**, *51* (32), 6984–6987. <https://doi.org/10.1039/C5CC01463H>.

- (133) Elkelawy, M.; Alm-Eldin Bastawissi, H.; El Shenawy, E. A.; Taha, M.; Panchal, H.; Sadasivuni, K. K. Study of Performance, Combustion, and Emissions Parameters of DI-Diesel Engine Fueled with Algae Biodiesel/Diesel/n-Pentane Blends. *Energy Conversion and Management: X* **2020**, 100058. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2020.100058>.
- (134) Liu, S.; Tamura, M.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. One-Pot Conversion of Cellulose into n-Hexane over the Ir-ReOx/SiO<sub>2</sub> Catalyst Combined with HZSM-5. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, 2 (7), 1819–1827. <https://doi.org/10.1021/sc5001463>.
- (135) Xi, J.; Xia, Q.; Shao, Y.; Ding, D.; Yang, P.; Liu, X.; Lu, G.; Wang, Y. Production of Hexane from Sorbitol in Aqueous Medium over Pt/NbOPO<sub>4</sub> Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, 181, 699–706. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.052>.
- (136) Bayindirli, C.; Celik, M.; Demiralp, M.; Ors, İ. Investigation Of Effect Of n-Hexane Additives In Biodiesel On Combustion And Exhaust Emissions In Diesel Engines. *International Journal of Automotive Engineering and Technologies* **2017**, 6 (3), 140–147. <https://doi.org/10.18245/ijaet.438118>.
- (137) Bayindirli, C.; Celik, M. Investigation of Combustion and Emission Characteristics of N-Hexane and n-Hexadecane Additives in Diesel Fuel. *J Mech Sci Technol* **2019**, 33 (4), 1937–1946. <https://doi.org/10.1007/s12206-019-0344-8>.
- (138) Çelik, M.; Bayindirli, C. Enhancement Performance and Exhaust Emissions of Rapeseed Methyl Ester by Using N-Hexadecane and n-Hexane Fuel Additives. *Energy* **2020**, 202, 117643. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117643>.
- (139) Westbrook, C. K.; Pitz, W. J.; Mehl, M.; Curran, H. J. Detailed Chemical Kinetic Reaction Mechanisms for Primary Reference Fuels for Diesel Cetane Number and Spark-Ignition Octane Number. *Proceedings of the Combustion Institute* **2011**, 33 (1), 185–192. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.05.087>.
- (140) Yan, Q.; Simmons, T. R.; Cordell, W. T.; Hernández Lozada, N. J.; Breckner, C. J.; Chen, X.; Jindra, M. A.; Pflieger, B. F. Metabolic Engineering of  $\beta$ -Oxidation to Leverage Thioesterases for Production of 2-Heptanone, 2-Nonanone and 2-Undecanone. *Metab Eng* **2020**, 61, 335–343. <https://doi.org/10.1016/j.ymben.2020.05.008>.
- (141) Pomerantz, P. Synthesis and Physical Properties of Rz-Heptane and 2,2,4-Trimethylpentane. **1952**. <https://doi.org/10.6028/JRES.048.009>.
- (142) Roy, M. M.; Wang, W.; Silva, A. F. G. Effect of N-Heptane on Cold Flow Properties of Biodiesel Blends and Performance of a DI Diesel Engine. *International Journal of Mechanical and Mechatronics Engineering* **2015**, 15, 1–10.
- (143) Çelik, M. Analysis of the Effect of N-Heptane and Organic Based Manganese Addition to Biodiesel on Engine Performance and Emission Characteristics. *Energy Reports* **2021**, 7, 1672–1696. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.03.024>.
- (144) van Leeuwen, B. N. M.; van der Wulp, A. M.; Duijnste, I.; van Maris, A. J. A.; Straathof, A. J. J. Fermentative Production of Isobutene. *Appl Microbiol Biotechnol* **2012**, 93 (4), 1377–1387. <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3853-7>.
- (145) Goortani, B. M.; Gaurav, A.; Deshpande, A.; Ng, F. T. T.; Rempel, G. L. Production of Isooctane from Isobutene: Energy Integration and Carbon Dioxide Abatement via Catalytic Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54 (14), 3570–3581. <https://doi.org/10.1021/ie5032056>.
- (146) Tong, L.; Chen, L.; Ye, Y.; Qi, Z. Kinetic Studies on the Dimerization of Isobutene with Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a Catalyst for Reactive Distillation Process. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2015**, 23 (3), 520–527. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2014.03.004>.
- (147) Fu, C.; Li, Z.; Jia, C.; Zhang, W.; Zhang, Y.; Yi, C.; Xie, S. Recent Advances on Bio-Based Isobutanol Separation. *Energy Conversion and Management: X* **2021**, 10, 100059. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2020.100059>.
- (148) KOŁODZIEJ, R.; SCHEIB, J. Bio-Isobutanol: The next-Generation Biofuel : REFINING DEVELOPMENTS. *Hydrocarbon process. (Int. ed.)* **2012**, 91 (9), 79-85 [6 p.].
- (149) Terracciano, A. C.; Neupane, S.; Popolan-Vaida, D. M.; Blair, R. G.; Hansen, N.; Vaghjiani, G. L.; Vasu, S. S. Elucidating the Differences in Oxidation of High-Performance  $\alpha$ - and  $\beta$ - Diisobutylene Biofuels via Synchrotron Photoionization Mass Spectrometry. *Sci Rep* **2020**, 10 (1), 21776. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76462-y>.
- (150) 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. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(03\)00018-2](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(03)00018-2).
- (151) Bailey, H. C.; Norrish, R. G. W. The Oxidation of Hexane in the Cool-Flame Region. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1952**, 212 (1110), 311–330. <https://doi.org/10.1098/rspa.1952.0084>.
- (152) Jensen, R. K.; Korcek, S.; Mahoney, L. R.; Zinbo, M. Liquid-Phase Autoxidation of Organic Compounds at Elevated Temperatures. 1. The Stirred Flow Reactor Technique and Analysis of Primary Products from

- n-Hexadecane Autoxidation at 120-180.Degree.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (25), 7574–7584. <https://doi.org/10.1021/ja00519a018>.
- (153) 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. <https://doi.org/10.1080/00102209308947243>.
- (154) 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. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(97\)81778-6](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(97)81778-6).
- (155) 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. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(01\)00264-4](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(01)00264-4).
- (156) 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. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.02.003>.
- (157) Endo, Y.; Sakamoto, Y.; Kajii, Y.; Enami, S. Decomposition of Multifunctionalized  $\alpha$ -Alkoxyalkyl-Hydroperoxides Derived from the Reactions of Criegee Intermediates with Diols in Liquid Phases. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24* (19), 11562–11572. <https://doi.org/10.1039/D2CP00915C>.
- (158) Hua, W.; Chen, Z. M.; Jie, C. Y.; Kondo, Y.; Hofzumahaus, A.; Takegawa, N.; Lu, K. D.; Miyazaki, Y.; Kita, K.; Wang, H. L.; Zhang, Y. H.; Hu, M. Atmospheric Hydrogen Peroxide and Organic Hydroperoxides during PRIDE-PRD'06, China: Their Concentration, Formation Mechanism and Contribution to Secondary Aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* **2008**, *8* (3), 10481–10530.
- (159) Lemay, A.; Ouellet, C. SUR L'OXYDATION LENTE DE L'ÉTHÉR DIÉTHYLIQUE EN PHASE GAZEUSE. *Canadian Journal of Chemistry* **1955**. <https://doi.org/10.1139/v55-160>.
- (160) Waddington, D. J. The Gaseous Oxidation of Diethyl Ether. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1959**, *252* (1269), 260–272. <https://doi.org/10.1098/rspa.1959.0151>.
- (161) Bailey, H. C.; Knox, J. H. Determination of Aldehydes in Combustion Products. *J. Chem. Soc.* **1951**, No. 0, 2741–2742. <https://doi.org/10.1039/JR9510002741>.
- (162) Bricker, C. E.; Johnson, H. R. Spectrophotometric Method for Determining Formaldehyde. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1945**, *17* (6), 400–402. <https://doi.org/10.1021/i560142a021>.
- (163) Cullis, C.; Newitt, E. J. The Gaseous Oxidation of Aliphatic Alcohols. I. Ethyl Alcohol: The Products Formed in the Early Stages. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1956**. <https://doi.org/10.1098/rspa.1956.0195>.
- (164) Salooja, K. C. Mechanism of Combustion of Diethyl Ether. Comparative Studies of Diethyl Ether, Pentane and Acetaldehyde. *Combustion and Flame* **1965**, *9* (1), 33–41. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(65\)90006-4](https://doi.org/10.1016/0010-2180(65)90006-4).
- (165) Demireva, M.; Au, K.; Sheps, L. Direct Time-Resolved Detection and Quantification of Key Reactive Intermediates in Diethyl Ether Oxidation at T = 450–600 K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22* (42), 24649–24661. <https://doi.org/10.1039/D0CP03861J>.
- (166) Serinyel, Z.; Lailliau, M.; Thion, S.; Dayma, G.; Dagaut, P. An Experimental Chemical Kinetic Study of the Oxidation of Diethyl Ether in a Jet-Stirred Reactor and Comprehensive Modeling. *Combustion and Flame* **2018**, *193*, 453–462. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.04.002>.
- (167) Tran, L.-S.; Herbinet, O.; Li, Y.; Wullenkord, J.; Zeng, M.; Bräuer, E.; Qi, F.; Kohse-Höinghaus, K.; Battin-Leclerc, F. Low-Temperature Gas-Phase Oxidation of Diethyl Ether: Fuel Reactivity and Fuel-Specific Products. *Proceedings of the Combustion Institute* **2018**, *37*, 511–519. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.05.135>.
- (168) Tran, L.-S.; Li, Y.; Zeng, M.; Pieper, J.; Qi, F.; Battin-Leclerc, F.; Kohse-Höinghaus, K.; Herbinet, O. Elevated Pressure Low-Temperature Oxidation of Linear Five-Heavy-Atom Fuels: Diethyl Ether, n-Pentane, and Their Mixture. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2020**, *234* (7–9), 1269–1293. <https://doi.org/10.1515/zpch-2020-1613>.
- (169) Johnson, D.; Andino, J. M. Laboratory Studies of the  $\cdot$ OH-Initiated Photooxidation of Ethyl-n-Butyl Ether and Di-n-Butyl Ether. *International Journal of Chemical Kinetics* **2001**, *33* (5), 328–341. <https://doi.org/10.1002/kin.1027>.
- (170) Tran, L.-S.; Wullenkord, J.; Li, Y.; Herbinet, O.; Zeng, M.; Qi, F.; Kohse-Höinghaus, K.; Battin-Leclerc, F. Probing the Low-Temperature Chemistry of Di-n-Butyl Ether: Detection of Previously Unobserved Intermediates. *Combustion and Flame* **2019**, *210*, 9–24. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.08.022>.

- (171) Thion, S.; Togbé, C.; Serinyel, Z.; Dayma, G.; Dagaut, P. A Chemical Kinetic Study of the Oxidation of Dibutyl-Ether in a Jet-Stirred Reactor. *Combustion and Flame* **2017**, *185*, 4–15. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.06.019>.
- (172) Molera, M. J.; Couto, A.; Garcia-Dominguez, J. A. Gas Phase Oxidation of Tetrahydrofuran. *International Journal of Chemical Kinetics* **1988**, *20* (9), 673–685. <https://doi.org/10.1002/kin.550200902>.
- (173) Vanhove, G.; Yu, Y.; Boumehti, M. A.; Frottier, O.; Herbinet, O.; Glaude, P.-A.; Battin-Leclerc, F. Experimental Study of Tetrahydrofuran Oxidation and Ignition in Low-Temperature Conditions. *Energy Fuels* **2015**, *29* (9), 6118–6125. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01057>.
- (174) Antonov, I.; Sheps, L. Characterization of Reaction Pathways in Low Temperature Oxidation of Tetrahydrofuran with Multiplexed Photoionization Mass Spectrometry Technique. **2015**, WG12. <https://doi.org/10.15278/isms.2015.WG12>.
- (175) Antonov, I. O.; Zádor, J.; Rotavera, B.; Papajak, E.; Osborn, D. L.; Taatjes, C. A.; Sheps, L. Pressure-Dependent Competition among Reaction Pathways from First- and Second-O<sub>2</sub> Additions in the Low-Temperature Oxidation of Tetrahydrofuran. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (33), 6582–6595. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b05411>.
- (176) Dagaut, P.; McGuinness, M.; Simmie, J. M.; Cathonnet, M. The Ignition and Oxidation of Tetrahydrofuran: Experiments and Kinetic Modeling. *Combustion Science and Technology* **1998**, *135* (1–6), 3–29. <https://doi.org/10.1080/00102209808924147>.
- (177) Hansen, N.; Moshhammer, K.; Jasper, A. W. Isomer-Selective Detection of Keto-Hydroperoxides in the Low-Temperature Oxidation of Tetrahydrofuran. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123* (38), 8274–8284. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b07017>.
- (178) Hughes, R.; Simmons, R. F. The Low-Temperature Combustion of n-Pentane. *Symposium (International) on Combustion* **1969**, *12* (1), 449–461. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(69\)80427-3](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(69)80427-3).
- (179) Wilson, I. R.; Harris, G. M. The Oxidation of Thiocyanate Ion by Hydrogen Peroxide. II. The Acid-Catalyzed Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83* (2), 286–289. <https://doi.org/10.1021/ja01463a007>.
- (180) Knox, J. H.; Kinnear, C. G. The Mechanism of Combustion of Pentane in the Gas Phase between 250° and 400°C. *Symposium (International) on Combustion* **1971**, *13* (1), 217–227. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(71\)80025-5](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(71)80025-5).
- (181) Nagata, H.; Takiyama, Y.; Kishida, M.; Wakabayashi, K.; Yamamoto, N. Pathway of the Formation of 2-Methyltetrahydrofuran from Pentane in Vapor-Phase Oxidation. *Journal of the Japan Petroleum Institute* **1995**, *38* (3), 203–207. <https://doi.org/10.1627/jpi1958.38.203>.
- (182) Jin, H.; Pieper, J.; Hemken, C.; Bräuer, E.; Ruwe, L.; Kohse-Höinghaus, K. Chemical Interaction of Dual-Fuel Mixtures in Low-Temperature Oxidation, Comparing n-Pentane/Dimethyl Ether and n-Pentane/Ethanol. *Combustion and Flame* **2018**, *193*, 36–53. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.03.003>.
- (183) Bugler, J.; Rodriguez, A.; Herbinet, O.; Battin-Leclerc, F.; Togbé, C.; Dayma, G.; Dagaut, P.; Curran, H. J. An Experimental and Modelling Study of N-Pentane Oxidation in Two Jet-Stirred Reactors: The Importance of Pressure-Dependent Kinetics and New Reaction Pathways. *Proceedings of the Combustion Institute* **2017**, *36* (1), 441–448. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.05.048>.
- (184) Rodriguez, A.; Herbinet, O.; Wang, Z.; Qi, F.; Fittschen, C.; Westmoreland, P. R.; Battin-Leclerc, F. Measuring Hydroperoxide Chain-Branching Agents during n-Pentane Low-Temperature Oxidation. *Proceedings of the Combustion Institute* **2017**, *36* (1), 333–342. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.05.044>.
- (185) Marrodán, L.; Song, Y.; Lubrano Lavadera, M.; Herbinet, O.; de Joannon, M.; Ju, Y.; Alzueta, M. U.; Battin-Leclerc, F. Effects of Bath Gas and NO<sub>x</sub> Addition on N-Pentane Low-Temperature Oxidation in a Jet-Stirred Reactor. *Energy Fuels* **2019**, *33* (6), 5655–5663. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00536>.
- (186) Bourgalais, J.; Gouid, Z.; Herbinet, O.; Garcia, G. A.; Arnoux, P.; Wang, Z.; Tran, L.-S.; Vanhove, G.; Hochlaf, M.; Nahon, L.; Battin-Leclerc, F. Isomer-Sensitive Characterization of Low Temperature Oxidation Reaction Products by Coupling a Jet-Stirred Reactor to an Electron/Ion Coincidence Spectrometer: Case of n-Pentane. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22* (3), 1222–1241. <https://doi.org/10.1039/C9CP04992D>.
- (187) Schiff, H. Eine Neue Reihe Organischer Diamine; *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1866**, *140* (1), 92–137. <https://doi.org/10.1002/jlac.18661400106>.
- (188) Jorand, F.; Kerhoas, L.; Heiss, A.; Einhorn, J.; Sahetchian, K. Determination of the Ultra Violet Absorption Cross Section of Hexyl-Ketohydroperoxides in Solution in Acetonitrile. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2000**, *134* (1), 119–125. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00258-6](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00258-6).
- (189) Mével, R.; Chatelain, K.; Boettcher, P. A.; Dayma, G.; Shepherd, J. E. Low Temperature Oxidation of N-Hexane in a Flow Reactor. *Fuel* **2014**, *126*, 282–293. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.072>.

- (190) Mével, R.; Rostand, F.; Lemarié, D.; Breyton, L.; Shepherd, J. E. Oxidation of N-Hexane in the Vicinity of the Auto-Ignition Temperature. *Fuel* **2019**, *236*, 373–381. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.009>.
- (191) Wang, Z.; Herbiset, O.; Cheng, Z.; Husson, B.; Fournet, R.; Qi, F.; Battin-Leclerc, F. Experimental Investigation of the Low Temperature Oxidation of the Five Isomers of Hexane. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (30), 5573–5594. <https://doi.org/10.1021/jp503772h>.
- (192) Zhang, K.; Banyon, C.; Togbé, C.; Dagaut, P.; Bugler, J.; Curran, H. J. An Experimental and Kinetic Modeling Study of N-Hexane Oxidation. *Combustion and Flame* **2015**, *162*. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.08.001>.
- (193) Callahan, C. V.; Held, T. J.; Dryer, F. L.; Minetti, R.; Ribaucour, M.; Sochet, L. R.; Faravelli, T.; Gaffuri, P.; Rani, E. Experimental Data and Kinetic Modeling of Primary Reference Fuel Mixtures. *Symposium (International) on Combustion* **1996**, *26* (1), 739–746. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(96\)80282-7](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80282-7).
- (194) Lenhert, D. B.; Miller, D. L.; Cernansky, N. P.; Owens, K. G. The Oxidation of a Gasoline Surrogate in the Negative Temperature Coefficient Region. *Combustion and Flame* **2009**, *156* (3), 549–564. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.11.022>.
- (195) Liao, H.; Chen, H.; Liu, Z.; Zhang, R.; Zhang, F.; Yang, B. MBMS Study on Plasma-Assisted Low-Temperature Oxidation of n-Heptane and Iso-Octane in a Flow Reactor. *International Journal of Chemical Kinetics* **2021**, *53* (3), 428–439. <https://doi.org/10.1002/kin.21454>.
- (196) DAGAUT, P.; REUILLON, M.; CATHONNET, M. High Pressure Oxidation of Liquid Fuels from Low to High Temperature. 2. Mixtures of n-Heptane and Iso-Octane. *Combustion Science and Technology* **1994**, *103* (1–6), 315–336. <https://doi.org/10.1080/00102209408907701>.
- (197) Chen, B.; Ilies, D. B.; Hansen, N.; Pitsch, H.; Sarathy, S. M. Simultaneous Production of Ketohydroperoxides from Low Temperature Oxidation of a Gasoline Primary Reference Fuel Mixture. *Fuel* **2021**, *288*, 119737. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119737>.
- (198) Filipe, D. J.; Li, H. L.; Miller, D. L.; Cernansky, N. P. The Reactivity Behavior of N-Heptane and Isooctane Blends in a Motored Knock Research Engine; 1992; p 920807. <https://doi.org/10.4271/920807>.
- (199) Leppard, W. R. *The Autoignition Chemistries of Primary Reference Fuels, Olefin/Paraffin Binary Mixtures, and Non-Linear Octane Blending*; SAE Technical Paper 922325; SAE International: Warrendale, PA, 1992. <https://doi.org/10.4271/922325>.
- (200) Minetti, R.; Carlier, M.; Ribaucour, M.; Therssen, E.; Sochet, L. R. Comparison of Oxidation and Autoignition of the Two Primary Reference Fuels by Rapid Compression. *Symposium (International) on Combustion* **1996**, *26* (1), 747–753. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(96\)80283-9](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80283-9).
- (201) He, X.; Walton, S. M.; Zigler, B. T.; Wooldridge, M. S.; Atreya, A. Experimental Investigation of the Intermediates of Isooctane during Ignition. **2007**. <https://doi.org/10.1002/kin.20254>.
- (202) Tanaka, K.; Sugano, S.; Nagata, H.; Sakaida, S.; Konno, M. Quantitative Measurements of Formaldehyde in the Low-Temperature Oxidation of Iso-Octane Using Mid-Infrared Absorption Spectroscopy. *Appl. Phys. B* **2019**, *125* (10), 191. <https://doi.org/10.1007/s00340-019-7304-y>.
- (203) Tanaka, K.; Sugano, S.; Yokota, N.; Sakaida, S.; Konno, M.; Nakamura, H. Time-Resolved Mid-Infrared Measurements of Hydrogen Peroxide in the Low-Temperature Oxidation of Iso-Octane in a Rapid Compression Machine. *Combustion Science and Technology* **2020**, *0* (0), 1–17. <https://doi.org/10.1080/00102202.2020.1855635>.
- (204) Minetti, R.; Carlier, M.; Ribaucour, M.; Therssen, E.; Sochet, L. R. A Rapid Compression Machine Investigation of Oxidation and Auto-Ignition of n-Heptane: Measurements and Modeling. *Combustion and Flame* **1995**, *102* (3), 298–309. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)00236-L](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)00236-L).
- (205) Karwat, D. M. A.; Wagnon, S. W.; Wooldridge, M. S.; Westbrook, C. K. Low-Temperature Speciation and Chemical Kinetic Studies of n-Heptane. *Combustion and Flame* **2013**, *160* (12), 2693–2706. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.06.029>.
- (206) Cartledge, J.; Tipper, C. F. H. Analysis of Peroxides Separation and Identification by Paper Chromatography. *Analytica Chimica Acta* **1960**, *22*, 106–110. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88251-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88251-3).
- (207) Cartledge, J.; Tipper, C. F. H. The Peroxides Formed during Hydrocarbon Slow Combustion and Their Role in the Mechanism. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1961**, *261* (1306), 388–401. <https://doi.org/10.1098/rspa.1961.0085>.
- (208) Bonner, B. H.; Tipper, C. F. H. The Cool Flame Combustion of Hydrocarbons II—Propane and n-Heptane. *Combustion and Flame* **1965**, *9* (4), 387–392. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(65\)90028-3](https://doi.org/10.1016/0010-2180(65)90028-3).
- (209) 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. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(91\)90153-3](https://doi.org/10.1016/0010-2180(91)90153-3).
- (210) Lignola, P. G.; Di Maio, F. P.; Marzocchella, A.; Mercogliano, R.; Reverchon, E. JSFR Combustion Processes of N-Heptane and Isooctane. *Symposium (International) on Combustion* **1989**, *22* (1), 1625–1633. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(89\)80174-2](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(89)80174-2).



- 
- (211) Dagaut, P.; Reuillon, M.; Cathonnet, M. High Pressure Oxidation of Liquid Fuels From Low to High Temperature. 1. n-Heptane and Iso-Octane. *Combustion Science and Technology* **1993**, *95* (1–6), 233–260. <https://doi.org/10.1080/00102209408935336>.
- (212) Dagaut, P.; Reuillon, M.; Cathonnet, M. Experimental Study of the Oxidation of N-Heptane in a Jet Stirred Reactor from Low to High Temperature and Pressures up to 40 Atm. *Combustion and Flame* **1995**, *101* (1), 132–140. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)00184-T](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)00184-T).
- (213) Ciajolo, A.; D'Anna, A. Controlling Steps in the Low-Temperature Oxidation of n-Heptane and Iso-Octane. *Combustion and Flame* **1998**, *112* (4), 617–622. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(97\)00167-3](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(97)00167-3).
- (214) 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. *Combustion and Flame* **2012**, *159* (12), 3455–3471. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2012.07.008>.
- (215) Rodriguez, A.; Herbinet, O.; Meng, X.; Fittschen, C.; Wang, Z.; Xing, L.; Zhang, L.; Battin-Leclerc, F. Hydroperoxide Measurements During Low-Temperature Gas-Phase Oxidation of n-Heptane and n-Decane. *J Phys Chem A* **2017**, *121* (9), 1861–1876. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b10378>.
- (216) 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. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.09.003>.
- (217) Herbinet, O.; Husson, B.; Gall, H. L.; Battin-Leclerc, F. An Experimental and Modeling Study of the Oxidation of N-Heptane, Ethylbenzene, and n-Butylbenzene in a Jet-Stirred Reactor at Pressures up to 10 Bar. *International Journal of Chemical Kinetics* **2020**, *52* (12), 1006–1021. <https://doi.org/10.1002/kin.21417>.
- (218) Chen, W.; Xu, Q.; Lou, H.; Di, Q.; Xie, C.; Liu, B.; Yang, J.; Gall, H. L.; Tran, L. S.; Wang, X.; Xia, Z.; Herbinet, O.; Battin-Leclerc, F.; Wang, Z. Variable Pressure JSR Study of Low Temperature Oxidation Chemistry of N-Heptane by Synchrotron Photoionization Mass Spectrometry. *Combustion and Flame* **2022**, *240*, 111946. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111946>.
- (219) 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. <https://doi.org/10.1080/00102208808923979>.
- (220) CARTLIDGE, J.; GRAHAM, J. K. The Initiation of the Pre-Flame Reaction of n-Heptane in a Motored Engine. *Combustion Science and Technology* **1995**, *109* (1–6), 141–164. <https://doi.org/10.1080/00102209508951899>.
- (221) Zhang, Y.; Boehman, A. L. Oxidation of 1-Butanol and a Mixture of n-Heptane/1-Butanol in a Motored Engine. *Combustion and Flame* **2010**, *157* (10), 1816–1824. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.04.017>.
- (222) Al-Gharibeh, E.; Beyerlein, S.; Kumar, K. Speciation and Heat Release Studies during N-Heptane Oxidation in a Motored Engine. *Combustion Science and Technology* **2021**, *0* (0), 1–25. <https://doi.org/10.1080/00102202.2020.1866563>.

# Chapitre II

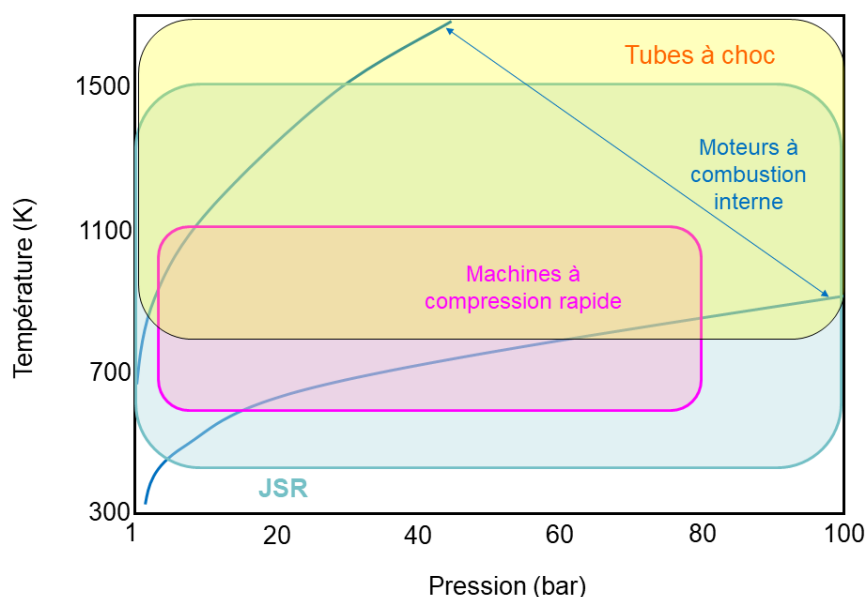
## Instrumentation et dispositifs expérimentaux



## 1. Oxydation des biocarburants

Trois systèmes de combustion ont été exploités pour étudier l'oxydation à basse température des carburants, à savoir, un réacteur auto-agité, un moteur à combustion interne et une machine à compression rapide.

La Figure II. 1 illustre les différentes conditions de pression et de température dans lesquelles opèrent les trois systèmes expérimentaux exploités dans le cadre de cette thèse. On peut constater que les réacteurs agités et les moteurs permettent facilement d'atteindre des températures expérimentales inférieures à 600 K, contrairement à la machine à compression rapide.



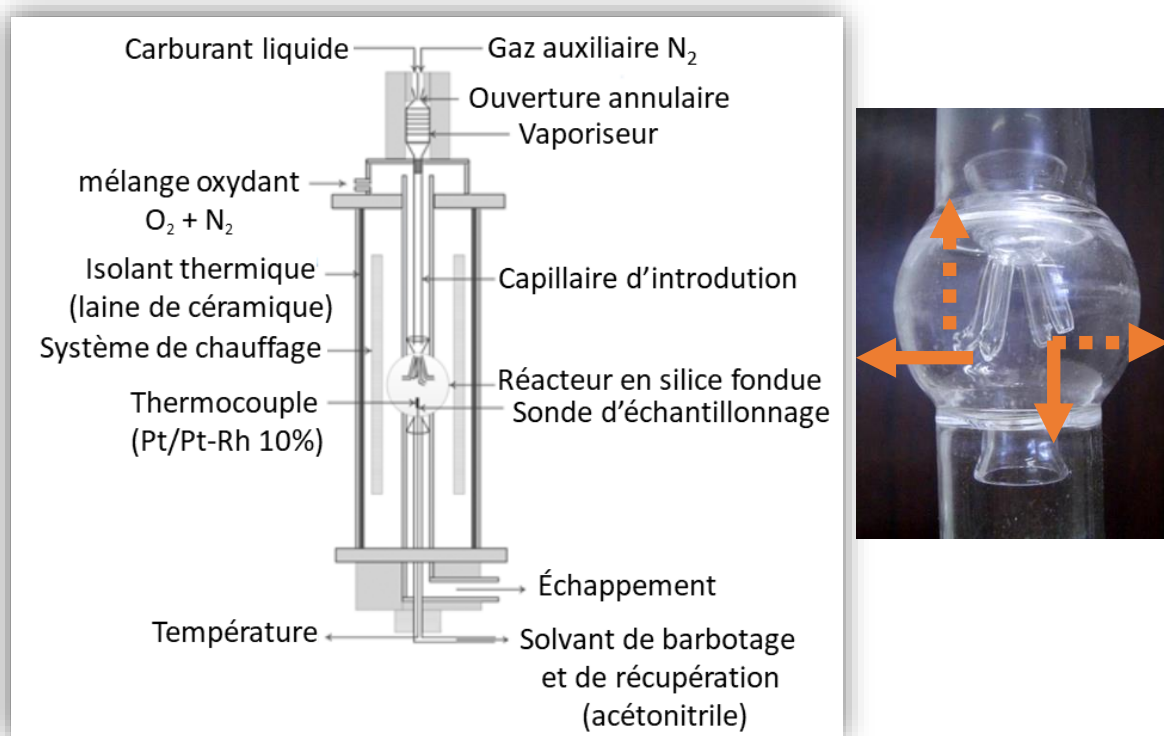
**Figure II. 1. Diagramme des conditions température-pression typiques dans lesquelles opèrent différents systèmes de combustion (réacteurs agités, machines à compression rapide, moteurs et tubes à choc).**

### 1.1. Le réacteur auto-agité (JSR)

#### 1.1.1 Principe et description du dispositif expérimental

Comme indiqué au Chapitre 1, partie « état de l'art sur l'oxydation des molécules étudiées », le réacteur auto-agité a une place importante pour l'étude de la cinétique chimique d'oxydation des carburants en phase gazeuse. Le JSR utilisé pendant cette thèse a été mis en place par Dagaut et al.<sup>1</sup> en 1986. Il consiste en une sphère en silice fondue d'environ 42 cm<sup>3</sup>, dans laquelle se situent quatre injecteurs disposés de façon pyramidale dont les jets sont opposés deux à deux (Figure II. 2, droite). Cette configuration permet d'avoir une agitation uniforme du milieu réactionnel. Ainsi, le réacteur opère en régime continu, lui permettant d'être parfaitement homogène en concentration et en température.

Une sonde de prélèvement ainsi qu'un thermocouple (Pt/Pt-Rh 10 %) (type K) y sont introduits. La température du milieu réactionnel est assurée par l'utilisation de deux systèmes de chauffage disposés autour du réacteur. Les pertes de chaleur sont limitées par l'utilisation d'un isolant (laine de céramique). L'ensemble de ces éléments est placé dans une enceinte en acier permettant la pressurisation du JSR jusqu'à 10 atm. Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure II. 2 (gauche).



**Figure II. 2. Réacteur auto-agité utilisé pour de cette thèse. Dispositif complet (gauche), chambre réactionnelle (droite).**

### 1.1.2 Introduction des réactifs

Les réactifs sont constitués du carburant et de deux types de gaz : azote ( $N_2$ ), qualifié d'auxiliaire, et d'un mélange oxydant ( $O_2 + N_2$  principal). Afin d'éviter toute réactivité avant la chambre réactionnelle et de faciliter la stabilisation de la température, chaque réactif est injecté séparément.

L'introduction du carburant liquide dilué par de l'azote dans le réacteur est assurée par un capillaire. Le mélange  $O_2 + N_2$  circule dans le tube principal entourant le capillaire. Les débits de gaz ( $O_2$ ,  $N_2$ ) sont contrôlés par des débitmètres massiques BROOKS®. Celui du carburant liquide est, quant à lui, régulé par une pompe HPLC (LC10 AD VP Shimadzu®).

Avant son injection dans le réacteur, le carburant liquide est poussé par l'azote auxiliaire jusqu'au système de vaporisation. Ce dernier consiste en un cône métallique doté d'un orifice annulaire et de grilles chauffées, qui permettent d'atteindre une température supérieure à la température d'ébullition du carburant, et ce afin d'éviter des condensations.

### 1.1.3 Prélèvement et analyse des produits d'oxydation

#### a. Méthode et conditions de prélèvement appliquées aux carburants étudiés dans cette thèse

Les produits d'oxydation sont récupérés par barbotage des gaz sortant d'une sonde de prélèvement (en silice) dont l'orifice est positionné au centre de la sphère du JSR. Les gaz sortant de la sonde sont transmis par un tube en PTFE jusqu'à un flacon-laveur équipé d'un fritté en verre (Figure S.1). Le solvant organique utilisé est l'acétonitrile, maintenu à  $0^\circ C$  (grâce à un bain eau-glace) afin de limiter la dégradation ou la réactivité des analytes (Figure S.1). Comme souligné dans l'étude bibliographique (Chapitre 1), la dissolution dans un solvant froid a été utilisée dans des travaux antérieurs<sup>2 3 4</sup>.

---

Le volume initial d'ACN utilisé, était de 25 ml. Toutefois, le barbotage des gaz engendre une évaporation partielle de l'ACN (volume final ~15 ml). Le volume total des gaz était d'environ 45 L. Des tests de variation de la durée de barbotage ont été réalisés, les résultats ont démontré qu'une durée inférieure à 30 min n'était pas suffisante pour dissoudre suffisamment d'intermédiaires d'oxydation (un exemple est donnée en Annexes Tableau S.1). Cette technique de récupération est une première dans notre laboratoire, car habituellement les produits d'oxydation sont récupérés sous forme gazeuse et analysés par FTIR ou par GC.

### b. Choix du solvant de prélèvement

Le choix du solvant de prélèvement est un paramètre fondamental pour l'échantillonnage des intermédiaires d'oxydation. Comme indiqué dans la partie bibliographique du Chapitre 1, différents solvants (méthanol, isopropanol, mélange eutectique eau/éthylène glycol etc.) furent utilisés pour dissoudre les produits d'oxydation des carburants. Notre choix d'utiliser l'acétonitrile comme solvant résulte de la prise en compte de plusieurs critères :

- Une étude bibliographique mettant en avant la solubilité de molécules oxygénées similaires à nos composés d'intérêt :
  - ✓ Blin-Simiand et al.<sup>5</sup> ont étudié des hydroperoxydes et des espèces carbonylées formés lors de l'oxydation du *n*-dodécane. Les produits d'oxydation ont été dissouts dans de l'ACN.
  - ✓ Jorand et al.<sup>6</sup> ont étudié trois composés hexyle-cétohydroperoxydes contenus dans une solution d'ACN.
- Faible volatilité de l'ACN par rapport à l'acétone, par exemple, ce qui induit moins de pertes lors du barbotage
- L'acétonitrile est moins toxique que le méthanol<sup>7</sup> ou le dichlorométhane (DCM)<sup>8 9</sup>.
- En vue d'exploitation de méthodes chimiques pour caractériser les groupements fonctionnels des intermédiaires d'oxydation (cf. Chapitre 3), certains solvants n'ont pas pu être utilisés. Par exemple, le méthanol, ayant un atome d'hydrogène labile, peut donner lieu à l'échange isotopique H/D lors de l'utilisation du D<sub>2</sub>O. L'acétone réagit avec la 2,4-DNPH utilisée pour caractériser les fonctions carbonyles. Les solvants chlorés, comme le DCM ou le chloroforme, génèrent des interférences lors de l'ionisation, formant des sels qui peuvent contaminer la source d'ionisation et former des adduits chlorés [M+Cl]<sup>-</sup>.

### c. Conditions de stockage des échantillons d'oxydation

Afin d'éviter une altération rapide des intermédiaires d'oxydation, les échantillons ont été stockés dans des flacons en verre ambré et conservés au congélateur à une température de -15°C. Ce dispositif de conservation a montré son efficacité au cours du temps (stabilité du signal de plusieurs semaines) (Annexes, Figure S.2 et Figure S.3).

### d. Avantages et inconvénients

La méthode de récupération des intermédiaires d'oxydation par dissolution dans un solvant présente plusieurs avantages :

- Concentration de l'échantillon, surtout dans le cas d'analytes en très faibles quantités. En effet, l'accumulation par dissolution dans un solvant permet d'augmenter le signal<sup>10 11</sup>.

- Possibilité d'effectuer de nombreuses analyses avec un seul échantillon liquide. Ceci est nécessaire pour développer et optimiser les conditions analytiques en LC, contrairement aux échantillons obtenus en phase gazeuse, qui ne peuvent pas être stockés aussi longtemps.

Toutefois, cette méthode d'échantillonnage peut avoir quelques désagréments :

- Risque de dissolution non-exhaustive. Certaines espèces ne sont pas bien dissoutes dans l'acétonitrile. Par exemple les hydrocarbures apolaires (alcanes, alcènes)
  - Risque de saturer la solution avec des intermédiaires formés en trop grande quantité
  - Perte des composés les plus volatils lors du barbotage
- Les précédents arguments engendrent des difficultés pour procéder à une quantification.

#### 1.1.4 Conditions expérimentales d'oxydation des carburants étudiés dans le JSR

Le Tableau II. 1 récapitule les différentes conditions expérimentales d'oxydation des carburants dans le JSR.

**Tableau II. 1. Conditions expérimentales d'oxydation des carburants étudiés lors de cette thèse dans le JSR**

	<b>Ether diéthylique</b>	<b>Ether dibutylique (n°1)</b>	<b>Ether dibutylique (n°2)</b>	<b>THF</b>	<b>n-pentane</b>	<b>n-hexane</b>	<b>n-heptane/ isooctane</b>
<b>Concentration (ppm)</b>	5000	5000	2500	5000	2500	2500	2500+2500
<b>% O<sub>2</sub></b>	3	12	1.5	2.75	4	4.75	12,5
<b>% N<sub>2</sub></b>	96.5	87.5	98.25	96.75	95.75	95	87
<b>Richesse (φ)</b>	1	0,5	2	0,5	0,5	0,5	0,5
<b>Temps de passage (s)</b>	1	1	1	2	1,5	1,5	1,5
<b>Température (K)</b>	480-570	480-670	460-780	550-620	520-800	540-720	560-700
<b>Pression (atm)</b>	10	10	10	10	10	10	10
<b>T° ACN (°C)</b>	0	0	0	0	0	0	0
<b>Volume (ml)</b>	25	25	20	25	25	25	25
<b>Durée (min)</b>	90	75	60	75	75	75	75

L'éther dibutylique a été oxydé dans deux conditions expérimentales différentes. Dans la première condition (5000 ppm, φ= 0.5, τ=1, P=10 atm, T= 480-670 K), le réactif est plus concentré, permettant d'augmenter la quantité d'intermédiaires d'oxydation (ROOH, CHPs, HOMs), facilitant leur détection et caractérisation. Pour la deuxième condition, on a utilisé une concentration d'éther dibutylique plus faible, un milieu plus riche et une large gamme de température (2500 ppm, φ= 2, τ=1, P=10 atm, T= 480-780 K). Ce choix découle de l'étude réalisée par Thion et al.<sup>12</sup> qui ont démontré que dans des conditions de plus faible concentration (1000 ppm) et un milieu riche en carburant (φ=2), le profil du carburant révèle deux zones de NTC (520-580 K et 660-750 K). Ainsi, les profils des différents intermédiaires d'oxydation, identifiés dans cette thèse seront tracés en fonction de la deuxième condition (2500 ppm, T= 480-780 K). Cependant, en raison d'échantillons plus concentrés, la comparaison entre les espèces détectées dans les trois systèmes réactionnels (JSR, MCR et moteur), se fera en utilisant des échantillons issus de la première condition (5000 ppm).

Une comparaison entre les chromatogrammes de quelques intermédiaires d'oxydation formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique sous les deux conditions expérimentales, est présenté en Annexes (Figure S.4)

- ❖ L'ensemble des expériences dans le JSR ont été effectuées par le post-Doctorant Maxence LAILLIAU.

## 1.2. Le moteur entraîné

### 1.2.1 Principe et description du moteur utilisé

Dans un moteur à combustion interne de type HCCI, l'auto-allumage du carburant est généré par la compression du piston qui coulisse dans un cylindre. Le cycle du moteur se déroule en 4 temps<sup>13</sup> :

- L'admission du mélange carburant/air
- La compression par remontée du piston, suivie d'un début de combustion
- La combustion du carburant lorsque le piston est proche du point mort haut
- L'échappement des gaz

Le processus de combustion, quant à lui, se déroule en 2 étapes : une flamme froide puis une flamme chaude (principale). Dans le cadre de cette thèse, seuls les produits d'oxydation formés dans la flamme froide, sont étudiés. Ainsi, les différentes conditions expérimentales, telles que pression, température, richesse et pourcentage de réactifs, ont été optimisées afin d'éviter la formation de la flamme principale et par conséquent l'auto-inflammation du carburant.

Le moteur utilisé pendant cette thèse est un moteur Diesel (DW10 de PSA®) monocylindre, HCCI modifié, entraîné par un moteur électrique et couplé à un système d'échantillonnage. Le dispositif expérimental se compose de plusieurs parties, comme le montre la Figure II. 3. Les spécificités du moteur sont données dans le Tableau II. 2, et une image du dispositif complet est présentée en Annexes (Figure S.5).

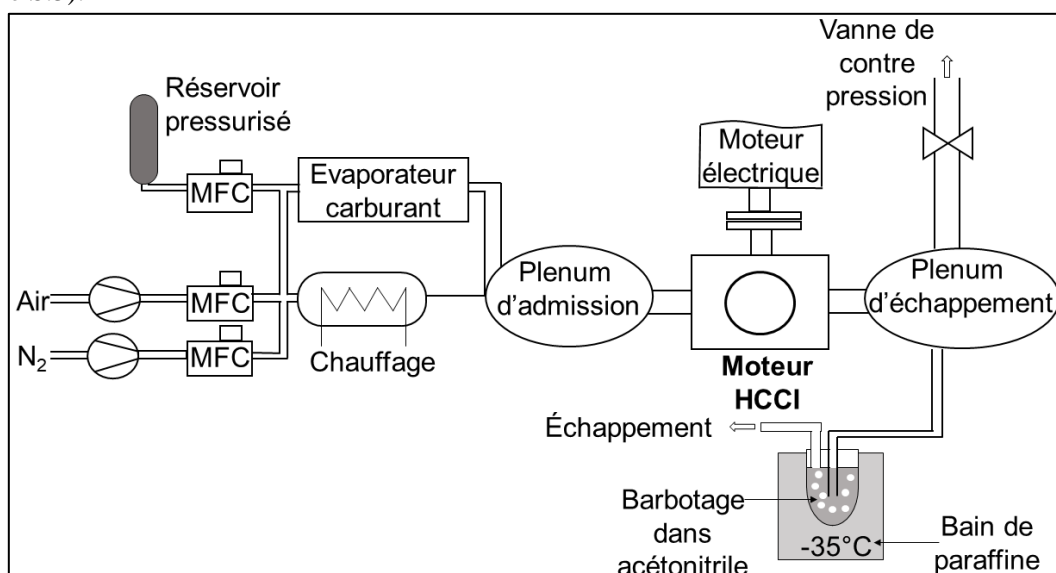


Figure II. 3. Dispositif expérimental impliquant un moteur HCCI modifié utilisé pendant cette thèse. Les composants du dispositif et du système d'échantillonnage sont indiqués.



Les principales parties du dispositif expérimental sont :

- Un réservoir contenant le carburant liquide (volume 300 ml)
- Des débitmètres (MFC) pour contrôler les débits et introduire les réactifs (carburant liquide, air, azote) dans la chambre de combustion
- Un système de vaporisation du carburant liquide
- Un moteur électrique a été utilisé pour entraîner le moteur thermique et maintenir sa vitesse de rotation constante. Les conditions de pression et de température à l'admission sont ajustées pour éviter l'apparition de la flamme principale.
- Le moteur DW10 HCCI modifié
- Un système de récupération des gaz d'échappement dont le débit est contrôlé (300 L/h). Le volume des gaz récupérés est de 100 L (le système est détaillé dans la partie « Méthode et conditions de prélèvement »)

**Tableau II. 2. Spécificités du moteur HCCI modifié utilisé dans le cadre de cette thèse**

Paramètres du moteur	Valeurs (unités)
Alésage (diamètre interne du cylindre)	85 mm
Course	88 mm
Tige de connexion	145 mm
Taux de compression géométrique	9.2
Régime du moteur	1500 tours/min
Nombre de valves	4
Pression d'admission (kPa)	95

### 1.2.2 Introduction des réactifs

L'introduction et le contrôle des débits des réactifs sont assurés par des débitmètres (Emerson<sup>®</sup> pour l'air, Brooks<sup>®</sup> pour l'azote et Bronkhorst<sup>®</sup> pour le carburant). Ainsi, une richesse fixe et un mélange homogène, sont assurés. L'air est fourni par un compresseur et l'azote par un générateur. Le carburant est quant à lui introduit dans un réservoir d'environ 300 ml, avant son injection dans le système de vaporisation. L'air et l'azote sont asséchés à un point de rosé de -40°C, avant leur injection, et ce afin d'éviter la formation de glace pendant l'échantillonnage. Pour ce faire, un dessiccateur déshydratant sans chaleur de marque *Atlas Copco<sup>®</sup>-solutions CD12*, fut utilisé.

### 1.2.3 Prélèvement et analyse des produits d'oxydation

- a. Etude bibliographique sur les prélèvements et analyses des intermédiaires d'oxydation formés dans un moteur

Depuis plusieurs décennies, la cinétique chimique d'oxydation des carburants est étudiée dans les systèmes de combustion interne, type moteur à allumage par compression. Comme détaillé dans le Chapitre 1, partie « Etat de l'art sur l'oxydation à basse température des carburants » (Tableaux I.7 et I.11), les intermédiaires d'oxydation des carburants de référence, furent les plus étudiés. Toutefois, quelques biocarburants, potentiels, ont fait l'objet d'investigations expérimentales.

En 2007, Szybist et al.<sup>14</sup> ont étudié la combustion du décanoate de méthyle dans un moteur. La FTIR et la GC-MS ont été utilisées pour identifier les produits d'oxydation (CO, CO<sub>2</sub>, formaldéhyde, acétaldéhyde etc.). Une ligne d'échantillonnage chauffée à 190 °C a été utilisée pour transférer les gaz d'échappement vers la cellule FTIR. Un impacteur sec immergé dans un bain de glace, a quant à lui, été utilisé pour collecter des espèces condensables. Ces dernières furent séparées de la phase aqueuse avec du chlorure de méthylène, puis analysées par GC-MS.

En 2008, Yang<sup>15</sup> a défendu une thèse portant sur l'étude de l'oxydation à basse température des hydrocarbures cycliques dans un moteur. Une année plus tard, Yang et Boehman<sup>16</sup> ont publié un article où ils présentaient l'étude de l'oxydation du cyclohexane et du méthylcyclohexane dans un moteur. Un système de récupération des gaz d'échappement a été développé. Le DCM, maintenu à -73 °C, a été utilisé comme solvant de dissolution. Les intermédiaires d'oxydation ont été analysés par GC-MS/FID/TCD.

En 2010, Zhang et Boehman<sup>17 18</sup> ont étudié l'auto-inflammation de plusieurs biocarburants potentiels, à savoir, des esters d'éthyle et de méthyle, le butanol et un mélange butanol/ *n*-heptane dans un moteur. Les gaz d'échappement ont été récupérés par dissolution dans du DCM et ont été analysés par GC-FID/TCD/MS.

Quelques années plus tard, en 2017, Kang et al.<sup>11</sup> ont exploité un moteur CFR pour étudier les intermédiaires d'oxydation de trois isomères en C<sub>5</sub> (*n*-pentane, 2-Me-butane (iso-pentane) et 2,2-di-Me-propane (néo-pentane)). Les produits d'oxydation, tels que CO et CO<sub>2</sub> ont été analysés par FTIR. Les autres composés (des aldéhydes (acétaldéhyde, butanal, pentanal), des cétones (MVC, 2-pentanone), des alcènes (éthylène, propène, 1-butène, 1,3-butadiène, 2-pentène) et des éthers cycliques (2-Pr-oxirane, 2-Me-furane, 2-Me-THF)) ont, quant à eux, été identifiés par GC-FID/TCD/MS. Une pompe à vide a été utilisée pour aspirer les gaz d'échappement et les introduire dans un sac afin de les analyser en GC-FID/TCD. Concernant les analyses GC-MS, les gaz ont été dissous par barbotage (10 min) dans un bain contenant 25 ml de DCM, et maintenu à -79 °C à l'aide de glace carbonique et d'acétone. Les analyses ont démontré une meilleure sensibilité des échantillons liquides comparés à ceux restés sous forme gazeuse.

Tout récemment, Al-Gharibeh et Kumar<sup>19</sup> se sont intéressés à l'étude des intermédiaires d'oxydation du décanoate de méthyle dans un moteur CFR. Les échantillons ont été analysés par FTIR et GC-MS. Cette étude a permis l'identification d'une soixantaine d'espèces stables (CO, CO<sub>2</sub>, alcènes, cétones, aldéhydes, alcools, etc.).

#### b. Méthode et conditions de prélèvement appliquées aux carburants étudiés dans cette thèse

Les gaz d'échappement ont été prélevés par une dérivation du tube d'échappement principal. Un débit de 300 L/heure a été ajusté et mesuré par un régulateur à bille. Les gaz d'échappement ont été prélevés par barbotage (20 minutes) à l'aide d'une sonde immergée dans 15 ml d'ACN, le tout maintenu à -35 °C à l'aide d'un bain de paraffine contenu dans un cryothermostat à bain *Huber CC-508*<sup>®</sup>, le volume final après barbotage était d'environ 7 ml. La distance entre le tube d'échappement et la sonde est d'environ 40 cm (tubes en inox et en téflon de 4 mm de diamètre interne), comme le démontre la Figure S.5 des Annexes.

➤ Etant donné que le débit mesuré par le régulateur à bille est de 300 L/heure, et que la durée du barbotage dans l'ACN est de 20 minutes, on en conclut que le volume total des gaz récupérés est de 100 L.

#### c. Avantages et inconvénients

L'étude et le prélèvement des intermédiaires d'oxydation formés dans un moteur à compression présentent l'avantage de fonctionner pendant de nombreux cycles (15000). Ainsi, les intermédiaires formés à très faibles quantités peuvent s'accumuler. Le nombre de cycles de combustion fut calculé comme suit : étant donné que le régime du moteur est de 1500 tours/min, qui est équivalent à 750 cycles/min, et que la durée du barbotage est de 20 minutes, le nombre de cycles total = nombre de cycle/min×20 (750×20= 15000).

Toutefois, quelques contraintes expérimentales peuvent avoir lieu lors de l'échantillonnage des gaz d'oxydation en sortie du pot d'échappement. Citons comme exemple, le risque de dépôt et de décomposition des molécules fragiles sur les parois métalliques de l'interface reliant la sortie des gaz et le barbotage dans le flacon-laveur.

#### 1.2.4 Conditions expérimentales d'oxydation des carburants étudiés dans le moteur

Au cours de cette thèse seulement deux types de carburant, l'éther dibutylique et le mélange *n*-heptane/iso-octane (50/50 en volume), furent étudiés au moyen d'un moteur entraîné. Ces deux carburants ont été choisis sur la base de leur réactivité. Par exemple, avec un éther très réactif comme l'éther diéthylique on aurait des difficultés pour stabiliser la flamme froide et éviter l'auto-inflammation. Le mélange *n*-heptane/iso-octane est, quant à lui, le carburant de référence pour représenter des essences conventionnelles.

Les conditions expérimentales d'oxydation de l'éther dibutylique du mélange *n*-heptane/iso-octane dans un moteur sont présentées dans le Tableau II. 3.

**Tableau II. 3. Conditions expérimentales d'oxydation de l'éther dibutylique et du mélange *n*-heptane/iso-octane dans un moteur HCCI modifié exploité dans le cadre de cette thèse**

	Ether dibutylique	<i>n</i> -heptane/iso-octane
Richesse ( $\phi$ )	0.5	0.5
Pourcentage d'O <sub>2</sub> (%)	12	20
Volume d'ACN utilisé pour le barbotage	15 ml	15 ml
Volume des gaz d'échappement (L)	100	100

### 1.3. La machine à compression rapide (MCR)

#### 1.3.1 Principe et description de la MCR

La machine à compression rapide est un système expérimental permettant d'étudier l'oxydation de mélange air/carburant en phase vapeur, dans des conditions de haute pression et haute température telles que celles appliquées dans les moteurs. La compression est assurée par le mouvement d'un piston induisant une augmentation rapide de la pression et de la température. Ainsi, des réactions chimiques sont susceptibles de s'y produire, permettant d'accumuler des espèces chimiques responsables de la flamme froide et de la flamme principale (auto-inflammation) du carburant.

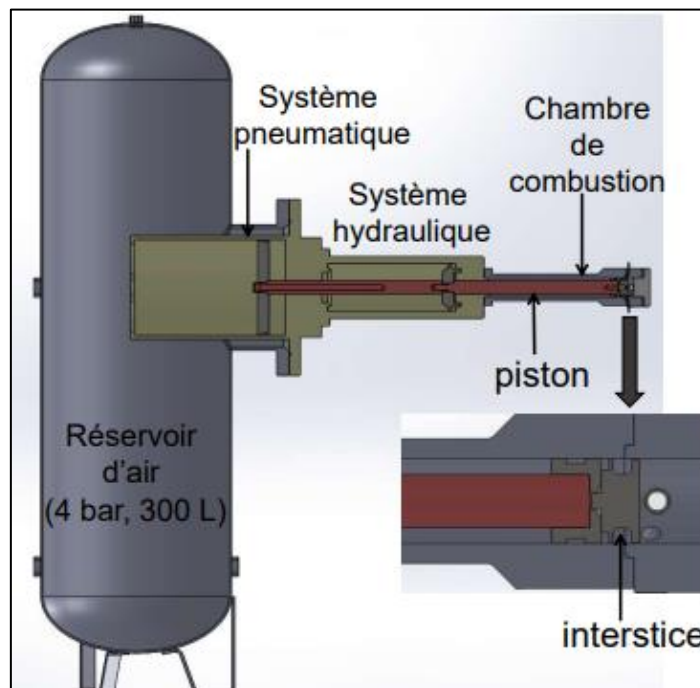
Comme illustré par la Figure II. 1, ce dispositif permet d'étudier les caractéristiques de l'allumage des carburants à des températures comprises entre ~ 600 et 1200 K et des pressions allant de 5 à 80 bar. La MCR est majoritairement utilisée pour mesurer les délais d'auto-inflammation et les dégagements de chaleur des carburants<sup>20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34</sup>. Bien que les phénomènes liés à l'auto-inflammation soient très importants, dans le cadre de cette thèse la MCR a seulement été exploitée pour étudier les intermédiaires d'oxydation formés par les carburants, dans la zone de flamme froide.

La MCR utilisée dans cette étude est celle du laboratoire PRISME et est composée d'un seul piston et de trois parties principales, comme présenté dans la Figure II. 4:

- Une chambre de combustion, où est comprimé et brûlé le mélange carburant/O<sub>2</sub>/diluant
- Un système hydraulique (diamètre 120 mm, volume 3,9 L) qui arrête et verrouille le piston en fin de compression. De ce fait, les mouvements de rebonds du piston seront évités

- Un système pneumatique (diamètre 250 mm, volume 15,7 L) qui fournit la force motrice pour entraîner le piston et comprimer le mélange de réactionnel gazeux dans la chambre de combustion
- Le piston utilisé comporte un interstice (crevice) (Figure II. 4) afin d'éviter la formation de vortex, assurer l'homogénéité de la charge post-combustion et d'assurer l'hypothèse de cœur adiabatique du mélange air/carburant.

La pression dans le cylindre est enregistrée par un transducteur de pression piézoélectrique, *AVL QH32C*<sup>®</sup>, résistant aux hautes températures. La pression d'admission est mesurée par un capteur *Keller*<sup>®</sup> *PA-33X/80794*, les températures du réservoir et du piston sont mesurées par des thermocouples de type K, et les débits massiques des gaz sont réglés par le régulateur *CORI-FLOW*<sup>™</sup> *M13-Bronkhorst*<sup>®</sup>.



**Figure II. 4. Schéma représentatif de la MCR de PRISME (Orléans)**

Les caractéristiques principales de la MCR utilisée dans le cadre de cette thèse sont données dans le Tableau II. 4.

**Tableau II. 4. Caractéristiques de la machine à compression rapide utilisée pendant cette thèse.**

Course	200 mm
Piston	50 mm
Cale	10 mm
Rapport de compression	6-7
Diamètre interne de la chambre de combustion	50 mm
Hauteur de la chambre de compression avant la compression	32.7 mm

### 1.3.2 Introduction des réactifs

Un réservoir, d'un volume de 4.18 L, est utilisé pour préparer le mélange carburant/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> avant son introduction dans la chambre de combustion. Le carburant liquide est introduit dans le réservoir à l'aide d'une seringue. Pour ce faire, une masse précise de carburant est pesée (balance *PHOENIX instrument*<sup>®</sup> *BTG-3030*). Le calcul de la quantité requise dépendra de la masse molaire du carburant et des conditions expérimentales (richesse, fraction molaire etc.). Le mélange réactif est maintenu à une température constante réglable pour éviter toute condensation et permet de réaliser une dizaine d'essais.

### 1.3.3 Prélèvement et analyse des produits d'oxydation

- a. Etude bibliographique sur les prélèvements et analyses des intermédiaires d'oxydation formés dans une MCR

L'étude des intermédiaires d'oxydation du *n*-heptane, de l'isooctane ou du mélange *n*-heptane/isooctane, formés dans la MCR, ont été détaillées dans le Chapitre 1, partie bibliographique « Etat de l'art sur l'oxydation à basse température des carburants ». Toutefois, il est intéressant de relever les techniques d'échantillonnage et d'analyse appliquées à d'autres carburants alternatifs. C'est l'objet du paragraphe qui suit.

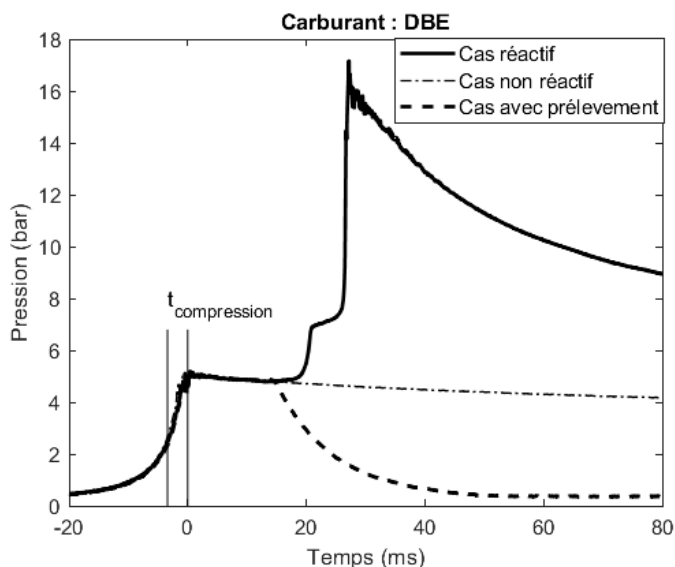
En 1994, à l'Université de Lille, Minetti et al.<sup>35</sup> ont développé une méthode de prélèvement des produits d'oxydation du butane dans une MCR ( $\phi = 0,8$  et  $1,2$ ,  $P = 9-11$  bar,  $T = 700-900$  K). La perforation de la chambre de combustion et formation d'un orifice a permis de collecter les gaz par condensation dans un piège à froid ( $-60$  °C). Les intermédiaires d'oxydation ont été identifiés par GC-FID/TCD. En 2006, Vanhove et al.<sup>36</sup> ont utilisé la GC (MS, FID et TCD) pour analyser les intermédiaires formés lors de l'oxydation de cinq différents mélanges de combustibles (*n*-heptane, 1-hexène, isooctane et toluène) dans une MCR. L'échantillonnage fut réalisé à l'aide d'une expansion adiabatique dans un récipient. En 2009, HadjAli et al.<sup>37</sup> ont mesuré les produits d'oxydation de l'hexanoate de méthyle, formés dans une MCR. Tout comme Vanhove et al.<sup>36</sup>, les auteurs ont utilisé une expansion adiabatique pour échantillonner le mélange gazeux. Les analyses GC-FID/MS ont permis d'identifier plusieurs espèces chimiques, comme des alcènes et époxydes formés par oxydation de l'hexanoate de méthyle. Deux années plus tard, Karwat et al.<sup>38</sup> ont mesuré les intermédiaires d'oxydation du *n*-butanol par GC-FID/TCD. Un système d'échantillonnage des gaz à quatre vannes a été utilisé. En 2017, Fenard et al.<sup>39</sup> ont mené une étude cinétique expérimentale de l'oxydation du 2-Me-THF dans une MCR. L'échantillonnage a été réalisé en perforant un diaphragme qui permet de dépressuriser les gaz dans un récipient. Le contenu de ce dernier a été lentement comprimé et injecté pour être analysé par GC-FID/MS. Plus récemment, en 2021, Kang et al.<sup>40</sup> ont développé une interface MCR-MBMS pour quantifier le formaldéhyde et le 1,3,5-trioxane, lors de la décomposition de ce dernier. Le spectromètre de masse utilisé était du type HRR-ToF, et l'interface était sous forme de chambre à pompage différentiel avec un système d'échantillonnage à faisceau moléculaire.

- b. Méthode et conditions de prélèvement appliqués aux carburants étudiés dans cette thèse

Comme pour les prélèvements des produits d'oxydation issus du JSR et du moteur, l'acétonitrile a été utilisé pour récupérer les intermédiaires d'oxydation formés dans la MCR. Cependant, ce n'est pas par barbotage que les espèces ont été récupérées. Une soupape située à l'extrémité de la chambre de combustion a servi d'orifice d'échantillonnage (Figure S.6). L'ouverture de cette soupape est contrôlée par un électro-aimant et est phasée par rapport à la fin de la compression. Ainsi, les prélèvements sont réalisés en fonction du degré d'ouverture d'avancement de la réaction d'oxydation (Figure II. 5). Après

l'ouverture de la soupape, les gaz comprimés sont détendus dans un cylindre d'échantillonnage en inox (Swagelok®) d'un volume de 0,5 L, préalablement refroidi à -30 °C afin de limiter la réactivité et la dégradation thermique des intermédiaires d'oxydation. Un volume de 30 ml d'acétonitrile est introduit dans le cylindre pour dissoudre et récupérer les espèces chimiques. Après une agitation manuelle du cylindre, l'échantillon liquide est récupéré dans un flacon en verre ambré et stocké à -15 °C. Le volume final d'échantillon récupéré est d'environ 20 ml.

A noter que le volume des gaz récupérés lors de l'échantillonnage (0,5 L), est 200 fois inférieur à celui de l'oxydation dans le moteur (100 L), et est 90 fois inférieur à celui des échantillons issus du JSR (~45 L). De ce fait, il est attendu que l'intensité des intermédiaires d'oxydation soit très faible.



**Figure II. 5. Historique des pressions de l'éther dibutylique dans la MCR.**

### c. Avantages et inconvénients

Tout comme les échantillons d'oxydation issus des expériences en JSR et en moteur, ceux obtenus en MCR présentent l'avantage d'être à l'état liquide et de pouvoir être stockés et analysés autant de fois que nécessaire. En revanche, le prélèvement étant issu d'une seule compression, la quantité des gaz piégés est très faible. De plus, l'échantillonnage peut présenter quelques difficultés :

- Une mauvaise transmission des produits d'oxydation contenus dans la chambre de combustion vers le cylindre d'échantillonnage : les espèces chimiques peuvent se décomposer ou rester collées aux parois de la chambre de combustion.
- Une mauvaise récupération des intermédiaires d'oxydation lors de l'introduction de l'acétonitrile dans le cylindre : des espèces chimiques peuvent soit rester collées aux parois du cylindre ou bien être mal dissoutes dans le solvant.

#### 1.3.4 Conditions expérimentales d'oxydation des carburants étudiés dans la MCR

L'oxydation de l'éther dibutylique et du mélange *n*-heptane/isooctane dans la MCR a été réalisée sous les conditions expérimentales présentées dans le Tableau II. 5.

**Tableau II. 5. Conditions expérimentales d'oxydation de l'éther dibutylique et du mélange *n*-heptane/iso-octane dans la MCR utilisée dans le cadre de cette thèse**

	Ether dibutylique	<i>n</i> -heptane/ iso-octane
Concentrations des réactifs	carburant/air (21% O <sub>2</sub> , 79% N <sub>2</sub> )	carburant/air (21% O <sub>2</sub> , 79% N <sub>2</sub> )
Température	550-630 K	620 K
Préssion	5 bar	20 bar
Durée de la compression p <sub>max</sub> /2 à p <sub>max</sub> (t <sub>50</sub> )	< 4 ms	< 4 ms
Richesse	0,5	0,5
Volume échantillon gazeux récupéré dans le cylindre d'échantillonnage	0.5 L	0.5 L
Volume d'ACN introduit pour la dissolution des gaz	20 ml	20 ml

- ❖ L'ensemble des expériences dans la MCR ont été effectuées en collaboration avec le post-Doctorant Fethi KHALED.

## 2. Analyse des intermédiaires d'oxydation

### 2.1. La chromatographie en phase liquide

#### 2.1.1 Généralités sur la chromatographie en phase liquide

La chromatographie en phase liquide est une technique séparative caractérisée par l'utilisation d'un liquide, contrairement à la GC où un gaz sert d'éluant aux analytes.

La phase stationnaire est constituée de particules de gel de silice sur lesquels peuvent être greffées des fonctions chimiques. Ainsi, une phase stationnaire polaire sera utilisée lors des analyses en mode normal (NP-LC) et en mode de chromatographie liquide à interactions hydrophiles (HILIC). En revanche une phase stationnaire apolaire sera employée en mode inverse (RP-LC).

La phase mobile ou éluant, est un mélange de solvants miscibles entre eux, et majoritairement composé de phase aqueuse (H<sub>2</sub>O) et d'un ou de plusieurs solvants organiques (acétonitrile, méthanol etc.). Le choix de ces derniers dépend de plusieurs critères physico-chimiques :

- La viscosité : l'acétonitrile présente une faible viscosité par rapport au méthanol. Une faible viscosité assure une meilleure mobilité électrophorétique des ions lors de l'ionisation
- Pouvoir éluotrope : un faible pouvoir éluant entraînerait une augmentation de la consommation du solvant organique et pourra engendrer une augmentation de la durée de l'analyse. Par exemple, l'acétonitrile présente un pouvoir éluant plus fort que celui du méthanol.
- Pas d'interférences lors de l'ionisation : les solvants chlorés, DCM par exemple, peuvent générer des chlorures et former des adduits [M+Cl]<sup>-</sup>.
- La séparation chromatographique en LC est générée par une différence d'affinité et un phénomène de partage des analytiques entre la phase stationnaire et la phase mobile.

### 2.1.2 Application de la chromatographie en phase liquide à l'analyse des intermédiaires d'oxydation des carburants

Comme mentionné dans le Chapitre 1 et dans la partie « prélèvement et analyse des produits d'oxydation » du présent Chapitre. Les intermédiaires d'oxydation sont le plus souvent analysés en FTIR, GC ou en SVUV-MS. Toutefois, la LC/UV-MS fut utilisée dans quelques études, comme l'indique le Tableau II. 6.

**Tableau II. 6. Exemples d'application de la chromatographie en phase liquide pour l'étude des intermédiaires d'oxydation des carburants**

Colonne	Phase mobile/ débit	Détecteur	Etude et année	Espèces identifiées	Année et référence
Micropak® RP-C <sub>18</sub> (10 µm)	MeOH-H <sub>2</sub> O (70:30) 2 ml/min	UV 215 nm	Décomposition du heptyle-1- hydroperoxy--de et du heptyle-2 hydroperoxyde (C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> OOH)	Heptyle- hydroperoxyde, diheptyle-peroxyde, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1982 Sahetchian et al. <sup>41</sup>
(1) C <sub>18</sub>  (2) Silice (100×8 mm 5 et 10 µm)	(1)H <sub>2</sub> O/DCM/ ACN (5:10:85) et H <sub>2</sub> O/ACN (15:85) 1ml/min  (2)MeOH/ hexane (0.3:99.7) 1ml/min	UV 254 nm	Oxydation du <i>n</i> - hexadecane	Hydroperoxydes : Hexadecyle- hydroperoxydes (ROOH), hexadecanones (R'COR''), hexadecane- dihydroperoxydes (R(OOH) <sub>2</sub> )	1983 Jensen et al. <sup>42</sup>
Lichrosorb Merck® RP-C <sub>18</sub>	MeOH/H <sub>2</sub> O (75:25) 1,5 ml/min	UV 220 nm	Oxydation du <i>n</i> - heptane	hydroperoxydes ROOH. (R= C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , <i>t</i> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> )	1988 Sahetchian et al. <sup>43</sup>
Lichrosorb Merck® RP-C <sub>18</sub> (5 µm)	MeOH/H <sub>2</sub> O (80:20) 0,7 ml/min	UV 210 nm	Oxydation du <i>n</i> - heptane	Heptyle-CHP	1991 Sahetchian et al. <sup>44</sup>
C <sub>18</sub>	ACN/H <sub>2</sub> O (80:20) 0,7 ml/min	MS et UV 220 nm	Oxydation d'alcane (pentane, heptane, octane)	Alkyle- hydroperoxyde, alkyle- dihydroperoxyde, alkyle-CHP	1993 Blin-Simiand et al. <sup>2</sup>
Lichrosorb Merck® RP-C <sub>18</sub> (200×4,6 mm, 7µm)	ACN/ H <sub>2</sub> O (65:35) 0,7 ml/min	UV 220 nm	Oxydation du <i>n</i> - dodécane	ROOH	1995 Sahetchian et al. <sup>45</sup>

Cette étude bibliographique permet de souligner différents points :

- Les analyses LC appliquées aux intermédiaires de combustion sont uniquement en mode d'élution isocratique, aucun gradient n'a été appliqué à la phase mobile
- Les analyses LC sont majoritairement réalisées en mode inverse (RP-C<sub>18</sub>)
- Les solvants organiques utilisés comme phase mobile sont principalement l'ACN et le MeOH



- Très peu de détection des intermédiaires d'oxydation ont été menées par spectrométrie de masse ; le détecteur UV est largement utilisé.

Considérant les différentes caractéristiques physico-chimiques des intermédiaires d'oxydation étudiés dans le cadre de cette thèse, plusieurs modes chromatographiques ont été exploités (HILIC ou RP-LC) comme le résume le Tableau II. 7. En plus de la nature de la phase stationnaire et de la composition de la phase mobile, deux paramètres importants doivent être pris en compte pour optimiser la séparation des analytes : la température de la colonne et le débit de la phase mobile. Pendant cette thèse, ces deux paramètres ont été optimisés. L'effet de leur variation sur l'éluion des analytes a été étudiée. Quelques résultats sont présentés en Annexes (la numérotation des Figures sera donnée dans les Chapitres IV et V).

**Tableau II. 7. Spécificités des modes chromatographiques employés dans le cadre de cette thèse**

Phase stationnaire	Phase mobile	Colonne chromatographique utilisée	Mode
Chaîne C <sub>18</sub> greffée (hydrophobe et peu polaire)	Solvants polaires (eau, acétonitrile, méthanol)	Phenomenex Luna Omega <sup>®</sup> . Longueur 100 mm, diamètre interne 2,1 mm, taille des particules 1,6 µm, tailles des pores 100 Å	UHPLC mode inverse
Silice (hydrophile et polaire)	Solvants polaires (eau, acétonitrile, méthanol)	Supelco Ascentis <sup>®</sup> . Longueur 250 mm, diamètre interne 2,1 mm, taille des particules 5 µm, tailles des pores 100 Å	HPLC mode HILIC
Carbone graphite poreux (Hydrophobe)	Solvants polaires (eau, acétonitrile, méthanol)	Hypercarb PGC Thermo Scientific <sup>®</sup> . Longueur 150 mm, diamètre interne 2,1 mm, taille des particules 5 µm	HPLC mode inverse

- La différence entre le mode HPLC et UHPLC est régi par la variation de la taille des particules, qui constituent la phase stationnaire. Des particules de taille <2 µm sont utilisées en UHPLC, ce qui nécessite des pressions de pompe élevées, offrant une meilleure séparation chromatographique et une analyse rapide.

## 2.2 La spectrométrie de masse de masse haute résolution : orbitrap Q-Exactive

### 2.2.1 Généralités sur la spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse physico-chimique qui permet de détecter, d'identifier et de quantifier des molécules par mesure du rapport entre leur masse et leur état de charge ( $m/z$ )<sup>46</sup>.

Trois éléments principaux composent les spectromètres de masse :

- Une source d'ionisation permettant d'ioniser les analytes. Trois différentes sources d'ionisation ont été exploitées lors de cette thèse : l'ionisation électrospray chauffé (HESI), l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) et la photoionisation à pression atmosphérique (APPI). Dans ce chapitre nous allons aborder quelques détails techniques sur le fonctionnement de l'APCI. En revanche, les sources HESI et APPI, moins utilisées dans ce travail, seront présentées en Annexes (Figure S.7 et Figure S.8).
- Un analyseur qui filtre les ions formés dans la source d'ionisation selon leur rapport masse/charge ( $m/z$ )

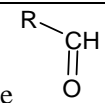
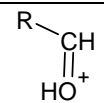
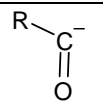
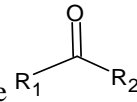
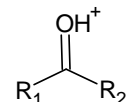
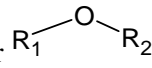
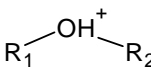
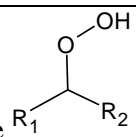
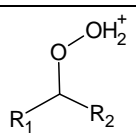
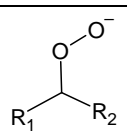
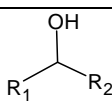
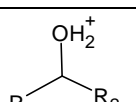
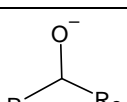
- Un système de détection pour convertir le courant ionique en courant électrique. Ainsi, la variation de l'intensité des rapport  $m/z$  pourra être tracée

### 2.2.2 L'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI)

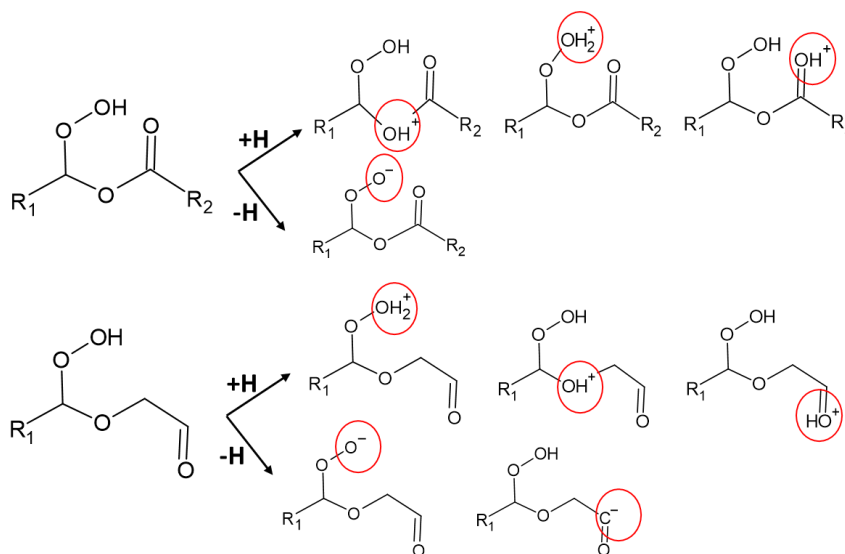
Lors d'une analyse par spectrométrie de masse, l'ionisation est une étape incontournable. Dans le cas de l'analyse d'échantillon liquide, il est nécessaire d'utiliser une source d'ionisation permettant, en même temps, de vaporiser et d'ioniser les molécules contenues dans cet échantillon. Les sources d'ionisation couplées au spectromètre de masse Orbitrap Q-Exactive® présente l'avantage d'être à pression atmosphérique, produisant peu de fragmentation des ions<sup>47</sup>. Contrairement aux sources d'ionisation sous vide, telles que l'ionisation par impact électronique dont la forte énergie d'ionisation (typiquement 70 eV) induit la fragmentation de l'ion moléculaire<sup>48</sup>. L'ionisation à pression atmosphérique est le choix idéal pour l'étude des échantillons où l'intégrité des analytes est importante en raison de leur instabilité et faible concentration.

L'APCI est une source d'ionisation à pression atmosphérique caractérisée par l'application d'une décharge électrique via une aiguille appelée *aiguille corona*, cette dernière produit un courant de l'ordre de quelques  $\mu\text{A}$  formant des électrons ionisants. La dénomination d'ionisation chimique vient du fait que l'application d'une décharge électrique sur le solvant induit un échange de charges ou de protons entre les ions présents dans le gaz atmosphérique<sup>49</sup> ( $\text{N}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^-$  etc...) (exemple :  $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^{*+} + 2e^-$  et  $\text{N}_2 + e^- \rightarrow \text{N}_2^{*+} + 2e^-$ ) et le solvant ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{CNH}^+$  etc.). Les analytes sont ensuite ionisés par transfert de proton avec les molécules du solvant ionisé. Selon le mode d'ionisation, positif ou négatif, il y aura gain ou perte d'un proton ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ,  $[\text{M}-\text{H}]^-$ )<sup>50 51</sup> (exemple : mode positif:  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{CH}_3\text{CNH}^+ + \text{analyte} \rightarrow (\text{analyte} + \text{H})^+ + \text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$  et mode négatif:  $\text{OH}^- + \text{analyte} \rightarrow (\text{analyte} - \text{H})^- + \text{H}_2\text{O}$ ). Ce transfert de proton est régi par l'énergie d'ionisation et l'affinité protonique des analytes<sup>51</sup>. Des exemples des modes d'ionisation sont présentés dans le Tableau II. 8.

**Tableau II. 8. Ionisation en mode positif  $[\text{M}+\text{H}]^+$  et négatif  $[\text{M}-\text{H}]^-$  appliquée aux fonctions chimiques des intermédiaires d'oxydation, suivi d'un exemple d'ionisation d'isomères CHPs formés lors de l'oxydation d'un éther**

Fonctions/groupements chimiques	Mode d'ionisation	
	Positif $[\text{M}+\text{H}]^+$	Négatif $[\text{M}-\text{H}]^-$
Aldéhyde 		
Cétone 		/
Ether 		/
Hydroperoxyde 		
Hydroxyle (alcool) 		

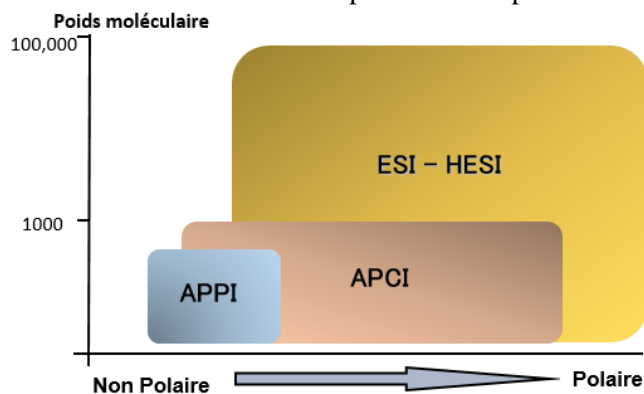
**Exemple d'ionisations en mode positif et négatif d'isomères CHPs formés lors de l'oxydation d'un éther**



- La désolvatation de l'échantillon liquide est assurée par l'utilisation d'un gaz neutre (N<sub>2</sub>), se présentant sous 3 types de flux (*sheath gas*, *auxiliary gas* et *sweep gas*). La Figure S.9 des Annexes schématise ces trois flux gazeux.

a. Choix et domaine d'application de l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI)

Le choix de la source d'ionisation dépend de la nature et des propriétés physico-chimiques des analytes. La Figure II. 6 illustre les domaines d'application des différentes sources d'ionisation à pression atmosphérique en fonction de la variation de la polarité et du poids moléculaire des analytes.



**Figure II. 6. Choix des sources d'ionisation en fonction du poids moléculaire et de la polarité des composés à analyser**

On peut noter que les molécules polaires et dont le poids moléculaire est caractérisé par une large gamme de masses (macromolécules sous forme de polypeptides, protéines ou polysaccharides) sont le plus souvent ionisés par une source ESI/HESI<sup>52 53 54</sup>. À l'inverse, les molécules de faible poids moléculaire et de très faible polarité tels que les hydrocarbures, sont mieux ionisés par une source APPI. La source APCI, est quant à elle, exploitée pour l'ionisation des analytes de faible poids moléculaire et de polarité moyenne, comme les molécules pharmaceutiques et les pesticides<sup>55 56 57</sup>. Toutefois, quelques études expérimentales ont démontré que l'APCI pouvait être utilisée pour ioniser des espèces apolaires, non-oxygénées, et ce via la formation d'ions et d'adduits dans la source d'ionisation. Marotta et Paradisi

<sup>58</sup> ont étudié l'ionisation de plusieurs alcanes linéaires ramifiés et non ramifiés (C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>), et ont démontré la formation d'ions [M-H]<sup>+</sup>, [M-2H]<sup>+</sup>, [M-3H]<sup>+</sup>, [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> et d'adduits [NO+M]<sup>+</sup>, [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>+(M)]<sup>+</sup> et [C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>+(M)]<sup>+</sup> en utilisant l'APCI en mode positif. Hourani et Kuhnert <sup>59</sup>, mais aussi Bell et al. <sup>60</sup> ont mis en avant la formation d'ions [M-3]<sup>+</sup> et [(M-3H)+H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> lors de l'ionisation des alcanes, alcènes et cycloalcanes par APCI. Néanmoins, l'exploitation de ces ions reste limitée dans le cas d'échantillons complexes où ils peuvent être produits à partir d'autres molécules présentes dans l'échantillon. Par exemple, dans le cas de notre échantillon issu de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane, l'ion C<sub>7</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup> peut provenir du *n*-heptane ([M-1]<sup>+</sup>) mais aussi de la dégradation de l'iso-octane ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>). De même pour les adduits [(M-3H)+H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> comme C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sup>+</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sup>+</sup>, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sup>+</sup> et C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sup>+</sup>, ils peuvent correspondre aux ions formés à partir d'éthers cycliques et composés carbonylés protonés formés lors de l'oxydation des carburants étudiés : *n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane et iso-octane, respectivement. Ces processus peuvent mener à une mauvaise interprétation des résultats.

Etablir des champs d'application prédéfinis selon les propriétés physico-chimiques des molécules et des sources d'ionisation n'écarte pas la possibilité d'exploiter différentes sources et modes d'ionisation, surtout quand il s'agit d'étudier des échantillons complexes ou de nouvelles molécules. C'est pourquoi, au cours de cette thèse, une étude comparative de l'ionisation HESI, APCI et APPI a été appliquée à différents intermédiaires d'oxydation. Quelques résultats sont présentés en Annexes (Figure S.10 et Figure S.11).

#### b. Paramètres d'ionisation APCI appliqués aux produits d'oxydation étudiés dans cette thèse

Plusieurs paramètres de la source d'ionisation ont été optimisés pour gagner en intensité de signal. Les paramètres utilisés, suivant le mode d'analyse, sont présentés dans le Tableau II. 9.

**Tableau II. 9. Paramètres de la source d'ionisation en fonction des conditions analytiques (FIA et LC)**

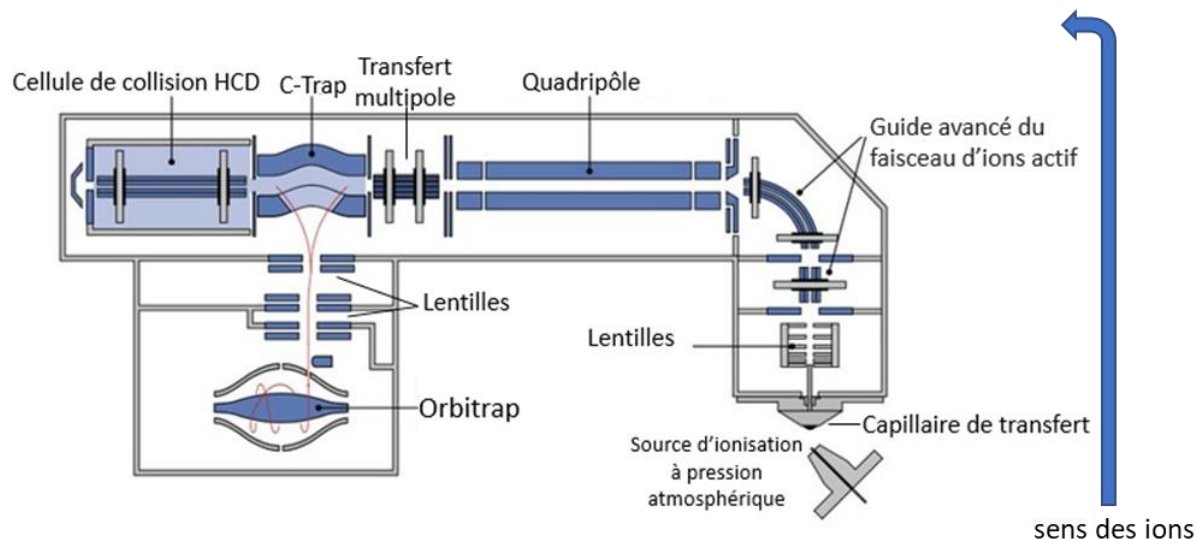
Conditions d'analyse et paramètres de la source d'ionisation	FIA	LC
Débit de l'échantillon/ phase mobile (μl/min)	3 à 5	150-250
Débit du <i>sheat gas</i> (a.u)	10	50
Débit de l' <i>auxiliary gas</i> (a.u)	1	10
Débit du <i>sweep gas</i> (a.u)	0	0
Température de l' <i>auxiliary gas</i> (°C)	80-100	120-150
Température du capillaire de transfert (°C)	200	200-300
Intensité du courant électrique de la décharge corona (μA)	4	5
Tension (kV)	~3	~4

#### 2.2.3 Principe et fonctionnement de l'orbitrap Q-Exactive®

Le spectromètre de masse à trappe orbitale connue sous le nom commercial orbitrap Q-Exactive®, est un spectromètre de masse pouvant atteindre une très haute résolution (140 000), et ce grâce au couplage entre deux analyseurs, le quadripôle et l'orbitrap.

L'acheminement des ions formés dans la source d'ionisation à pression atmosphérique jusqu'à l'orbitrap est assuré par leur passage dans une succession d'éléments maintenus sous vide. Tout d'abord,

les ions entrent dans l'enceinte du spectromètre de masse à travers un tube métallique appelé capillaire de transfert d'ions dont la température peut être contrôlée (50-500 °C) pour désolvater et accélérer les ions. Ensuite les ions sont focalisés par des lentilles et dirigés jusqu'au premier analyseur, le quadripôle, puis aux différents autres éléments qui composent le spectromètre de masse, comme l'illustre la Figure II. 7.



**Figure II. 7. Description schématique des différents constituants du spectromètre de masse orbitrap Q-Exactive® utilisé pendant cette thèse**

a. L'analyseur quadripôle

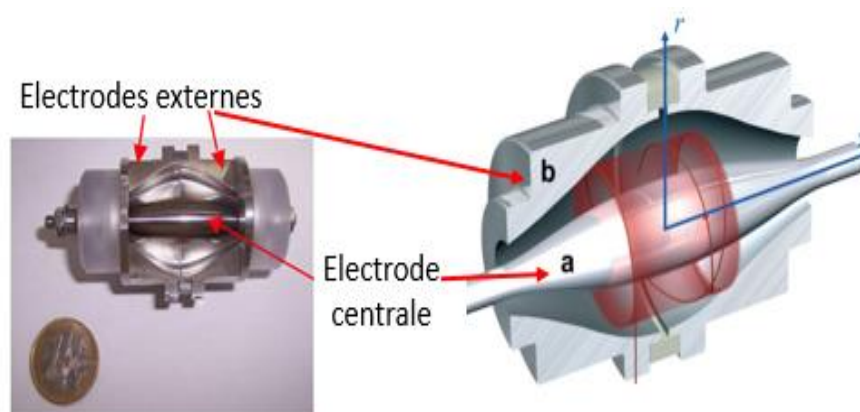
L'analyseur quadripolaire est constitué de quatre électrodes parallèles de section cylindrique. Ces barreaux sont associés électriquement deux par deux. Un champ électrostatique d'oscillation quadripolaire est ainsi créé entre les quatre électrodes, permettant de filtrer et de sélectionner des ions ayant un rapport  $m/z$  donné <sup>61</sup>.

b. L'analyseur Orbitrap

Il a été développé par le physicien russe *Alexander Alexeyevich MAKAROV* et présenté au public lors d'une conférence de l'*American Society for Mass Spectrometry* en 1999. La commercialisation du premier spectromètre de masse Orbitrap a été effectuée en 2005 par la société *Thermo Electron®* devenue *Thermo Fisher Scientific®* <sup>62</sup>. Le terme « Orbitrap » fait référence à une trappe orbitale basée sur le piégeage orbital des ions.

L'analyseur orbitrap est un piège à champ électrostatique, composé de deux électrodes : une extérieure creuse à l'intérieur de laquelle est placée co-axialement une électrode centrale en forme de fuseau (voltage 3,5 kV) <sup>63 64</sup>. L'application d'un voltage entre les deux électrodes crée un champ électrostatique<sup>65</sup>. L'électrode centrale est soumise à une tension alternative de polarité opposée à celle des ions. Ces derniers sont injectés tangentiellement à l'électrode centrale et piégés autour d'elle par la force électrostatique. Ils oscillent harmoniquement en adoptant une trajectoire spirale autour de l'électrode centrale. La trajectoire des ions est décomposée en un mouvement circulaire de rotation et un mouvement axial oscillatoire de va-et-vient le long de cette électrode centrale (axe z, Figure II. 8). Ce mouvement axial génère un courant induit, enregistré à l'aide d'un amplificateur différentiel relié aux électrodes, et dont la fréquence d'oscillation est calculée par transformée de Fourier<sup>64</sup>. Cette fréquence est variable en fonction du ratio  $m/z$  des ions, permettant de les séparer suivant la vitesse avec laquelle ils parcourent la trajectoire <sup>64 65</sup>. Le signal enregistré sera alors proportionnel au nombre d'ions

( $m/z$ ) détectés. La Figure II. 8 présente l'analyseur orbitrap, ainsi que la trajectoire d'oscillation des ions dans ce dernier.



**Figure II. 8. Représentation de la cellule orbitrap (à gauche) et de la trajectoire des ions (à droite)** <sup>65</sup>

#### c. La C-Trap

La C-Trap est une trappe ionique courbée en forme de C et équipée d'une porte électrostatique (Figure II. 7). Cette trappe a pour rôle d'accumuler et de stocker les ions provenant du quadripôle, sous forme de « paquet » <sup>66</sup>. Les ions seront ensuite expulsés, soit directement dans l'analyseur orbitrap pour détection, ou bien dans une cellule de fragmentation appelée cellule de collision afin d'y être fragmentés. Les fragments obtenus passeront à leur tour dans la C-trap, puis seront analysés par l'orbitrap.

#### d. La cellule de collision HCD

Le spectromètre de masse orbitrap Q-Exactive<sup>®</sup> est caractérisé par la présence d'un compartiment dédié à la fragmentation appelé cellule HCD (higher collisional dissociation). Le terme « haute énergie » fait référence à la tension de radiofréquence élevée nécessaire pour maintenir les ions fragmentés, et non pas à l'énergie utilisée pour fragmenter les ions. La cellule est un octopôle fixé à l'intérieur d'un tube en métal directement couplé à la C-Trap (Figure II. 7). Elle a pour rôle de fragmenter les ions <sup>67</sup> par collision avec un gaz neutre ( $N_2$ ). L'énergie de cette collision est transférée à l'énergie interne de l'ion moléculaire, entraînant la rupture de ses liaisons chimiques <sup>68</sup>. Cette fragmentation est contrôlée par réglage de l'énergie de collision ( $\geq 10$  eV). Toutefois, les mécanismes de fragmentation restent très peu connus.

#### 2.2.4 Modes d'acquisition de l'orbitrap Q-Exactive

Au cours de cette thèse, deux types d'acquisitions ont été utilisées :

##### a. Acquisition en mode MS simple

Cette acquisition peut être soit en mode balayage complet appelé *Full MS*. Il permet d'acquérir un spectre de masse sur une large gamme de masse ( $m/z$  50-6000), ou bien en mode *SIM* « Selected Ions Monitoring », qui cible une gamme de masse très étroite, ce qui rend ce mode plus sensible et sélectif.

##### b. Acquisition en mode MS en tandem (MS/MS)

L'analyse en mode MS en tandem permet de fragmenter des ions spécifiques et d'identifier leur structure moléculaire par exploitation des fragments formés. Cette étape est très importante, surtout en absence de bibliothèque de spectres de masse.

---

### 2.2.5 Introduction des échantillons dans l'Orbitrap Q-Exactive

L'introduction de l'échantillon dans un spectromètre de masse dépendra de l'état physique de la matrice. Dans notre cas, les échantillons liquides ont été introduits dans la source d'ionisation par deux moyens bien distincts :

#### a. Introduction par couplage avec une colonne chromatographique

Les analytes seront tout d'abord injectés dans une colonne chromatographique afin d'y être séparés. Ensuite, ils seront introduits dans la source d'ionisation selon leur ordre d'éluion dans la colonne chromatographique. De ce fait, le couplage LC-MS a été privilégié pendant cette thèse, car ce dernier présente l'avantage de pouvoir connaître le nombre de pics chromatographiques correspondants aux isomères ayant le même  $m/z$ .

#### b. L'injection directe en flux continu (FIA)

L'échantillon est injecté à l'aide d'une microsiringue (500  $\mu$ l) et d'un pousse seringue, sans passer par une colonne chromatographique. Ceci permet d'obtenir une vue d'ensemble des espèces ionisables, qui constituent l'échantillon, sans séparation chromatographique préalable et sans distinction entre les ions ayant le même  $m/z$ . Ainsi, pour deux isomères (exemple un éther cyclique et un carbonyle), le signal FIA sera un signal total de ces deux espèces.

### 2.2.6 Avantages et inconvénients liés à l'utilisation de l'orbitrap Q-Exactive pour l'analyse des intermédiaires d'oxydation des carburants étudiés pendant cette thèse

Comme indiqué précédemment, l'utilisation d'un analyseur orbitrap présente des spécificités avantageuses par rapport à d'autres modes de détection :

- Très haute résolution et précision en masse, induisant une très haute sélectivité permettant de différencier plusieurs isomères ayant la même masse exacte
- Très haute sensibilité, permettant de détecter de très faibles concentrations d'analytes
- Utilisation d'une source à pression atmosphérique limitant la fragmentation des molécules
- Possibilité de procéder à des analyses ciblées (mode SIM)

Toutefois, pour l'identification de nos molécules d'intérêt, nous avons noté quelques limitations techniques :

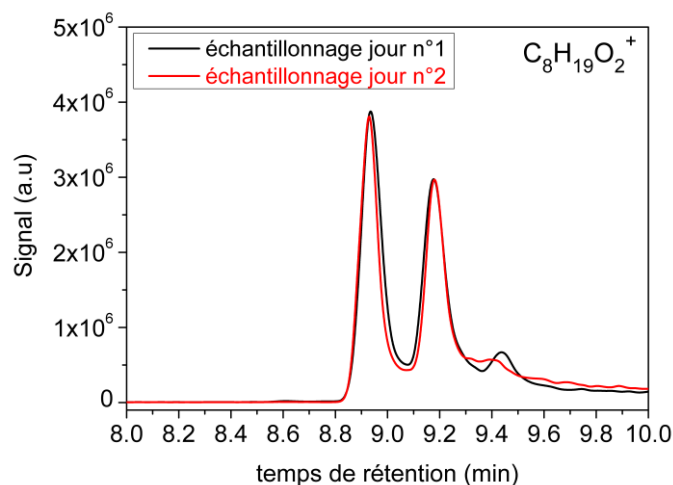
- Impossibilité d'étudier les espèces ayant  $m/z < 50$  directement, compromettant ainsi l'identification des isomères par l'étude de leurs fragments
- Difficulté de détection des espèces difficilement ionisables comme les alcanes
- Absence de bibliothèques de données permettant l'identification des espèces détectées

## 3. Estimation des erreurs expérimentales

Toute analyse chimique est sujette à des erreurs de mesure aléatoires et systématiques. Les erreurs de mesure aléatoires se produisent de façon aléatoire et imprévisible, et peuvent être liées aux erreurs de l'expérimentateur, ce qui influe sur la répétabilité de l'expérience. Les erreurs systématiques, sont quant à elles dues à la précision de l'appareil de mesure, et sont généralement constantes et prévisibles. Ainsi, l'étude de la répétabilité d'une expérience (dans notre cas : méthode d'échantillonnage et technique analytique) est une étape primordiale pour assurer la validité des résultats.

## 3.1. Etude de la répétabilité de l'échantillonnage des produits d'oxydation formés dans le JSR

Tel présenté dans le Chapitre 2, l'échantillonnage des produits d'oxydation formés dans le JSR a été réalisé par barbotage dans un solvant organique (acétonitrile). La répétabilité de cette méthode d'échantillonnage a été étudiée, tel présenté par la Figure II. 9 où l'oxydation de l'éther dibutylique (5000 ppm, P= 10 atm, T= 620 K et  $\varphi=0,5$ ) fut répétée à une journée d'intervalle (échantillonnage jour n°1 vs. échantillonnage jour n°2). Un exemple des résultats d'analyse des espèces  $C_8H_{19}O_2^+$  ( $m/z$  147.1378) y est présenté. On peut constater que les résultats ont subi de très faibles variations, l'erreur est estimée inférieure à 5%. A cet effet, on a considéré que notre méthode d'échantillonnage était répétable et fiable.

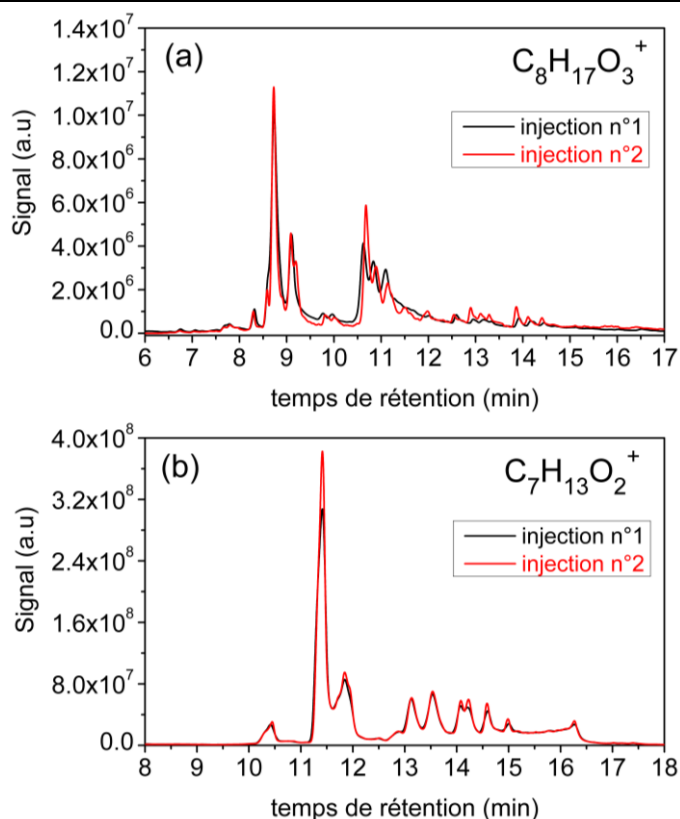


**Figure II. 9. Chromatogrammes (UHPLC/HRMS APCI positif) des espèces  $C_8H_{19}O_2^+$  ( $m/z$  147.1378) issus de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm, P= 10 atm, T= 620 K et  $\varphi=0.5$ ). Etude de la répétabilité de la méthode d'échantillonnage en JSR (jour n°1 vs. jour n°2)**

## 3.2. Etude de la répétabilité de la technique d'analyse LC/HRMS

Dans le cadre de cette thèse, pour chaque échantillon, l'ensemble des analyses ont été répétées deux fois. Tel démontré par la Figure II. 10, où différents intermédiaires d'oxydation ( $C_8H_{17}O_3^+$   $m/z$  161.1171 et  $C_7H_{13}O_2^+$   $m/z$  129.0908) issus de l'oxydation de divers carburants (éther dibutylique et mélange *n*-heptane/iso-octane, respectivement) sont présentés. On peut constater de très faibles variations entre les injections n°1 et n°2 de chaque échantillon, les mêmes temps de rétentions et les mêmes intensités y sont enregistrés, les analyses sont donc répétables et les erreurs de mesure peuvent être estimées inférieures à 5%.

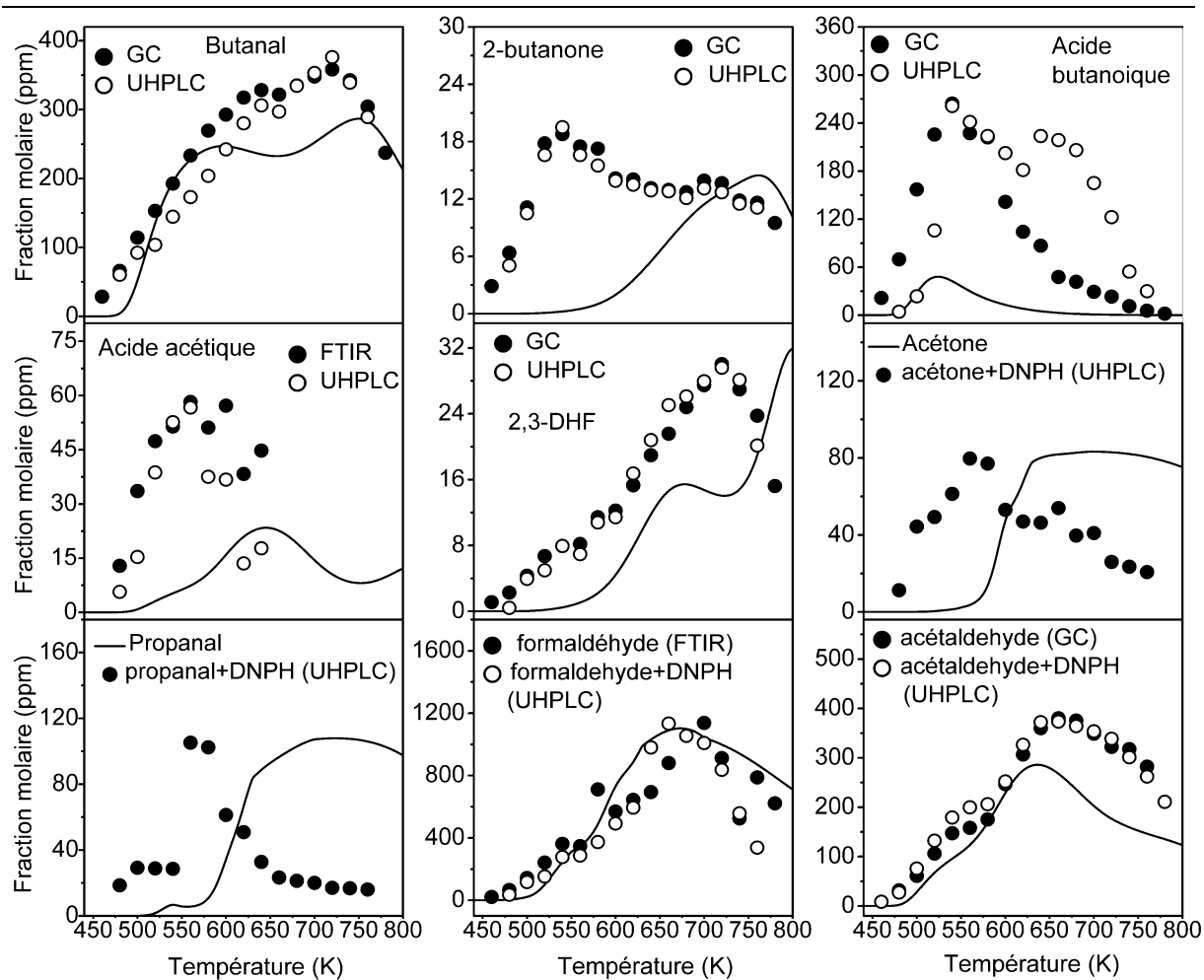




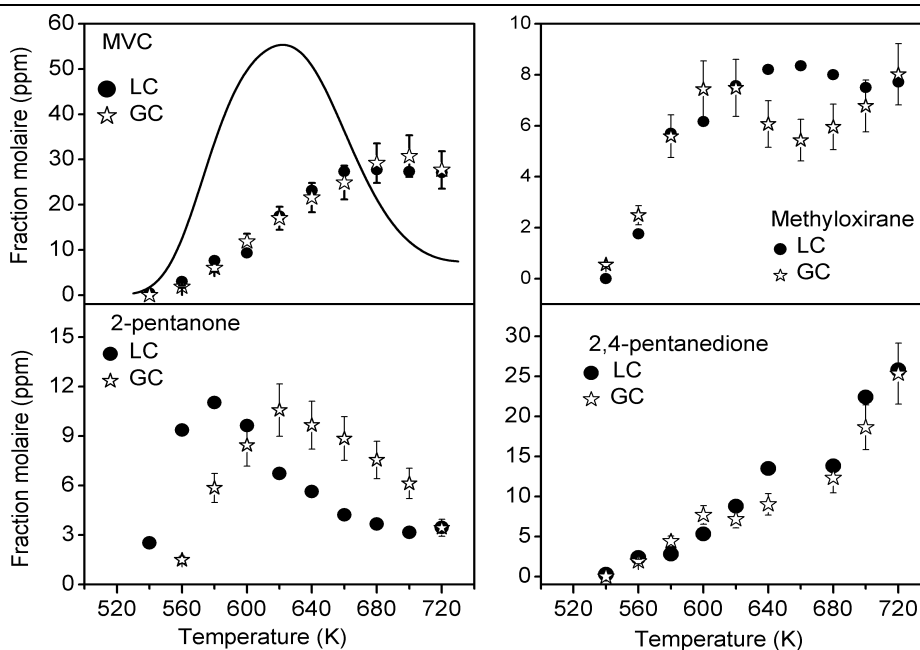
**Figure II. 10. Chromatogrammes (UHPLC/HEMS APCI positif) des espèces  $C_8H_{17}O_3^+$  ( $m/z$  161.1172) et  $C_7H_{13}O_2^+$  ( $m/z$  129.0908) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique et du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR, respectivement. Etude de la répétabilité de la technique d'analyse (UHPLC/HRMS), comparaison des signaux obtenus après injection n°1 vs. injection n°2**

### 3.3. Etude de la fiabilité de l'échantillonnage en phase liquide : comparaison échantillonnage en phase liquide (analyses LC/HRMS) vs. échantillonnage en phase gazeuse (analyses GC et FTIR)

L'échantillonnage des intermédiaires d'oxydation formés dans le JSR nous a permis de tracer leurs profils. Des exemples des produits d'oxydation de l'éther dibutylique (2500 ppm,  $P=10$  atm,  $T=460-780$  K,  $\varphi=2$ ) et du *n*-hexane (2500 ppm,  $P=10$  atm,  $T=540-720$  K,  $\varphi=0.5$ ) sont présentés sur la Figure II. 11 et la Figure II. 12, où les fractions molaires mesurées par GC/FTIR ont été comparées aux signaux obtenus par LC/HRMS. À partir de la Figure II. 11, on peut noter de très bonnes concordances entre les profils expérimentaux (GC vs. LC/HRMS) du butanal, 2-butanone, 2,3-DHF et acétaldéhyde. Cependant, les profils (LC/HRMS vs. GC ou FTIR) d'autres espèces présentent quelques fluctuations à certaines températures, par exemple l'acide butanoïque à  $\sim 680-740$  K, l'acide acétique à  $\sim 600-700$  K et le formaldéhyde à  $\sim 640-740$  K. À partir de la Figure II. 12, on constate une excellente concordance entre les profils LC et GC de la méthylvinylcétone, une assez bonne concordance des profils LC et GC est aussi notée pour la 2,4-pentanedione. Toutefois, les profils du méthyloxirane présentent une bonne concordance entre 520-620 K et  $\sim 700-720$  K mais une mauvaise concordance entre 640-680 K. Enfin, les profils de production de la 2-pentanone montrent une mauvaise concordance des analyses LC et GC, la LC/HRMS révèle une production maximale à 580 K contrairement à la GC qui montre une production maximale à 620 K. Ainsi, en raison de la dispersion de ces données expérimentales, nous avons estimé les erreurs expérimentales en LC/HRMS à 40 %.



**Figure II. 11.** Comparaison entre les fractions molaires expérimentales GC/MS, FTIR et LC/HRMS (symboles) et le modèle [Thion et al. DOI : 10.1016/j.combustflame.2017.06.019] de quelques espèces formées lors de l'oxydation de l'éther dibutyle dans le JSR (2500 ppm, 10 atm, 460-780 K,  $\phi = 2$  et  $\tau=1$  s).



**Figure II. 12. Comparaison entre les fractions molaires expérimentales GC/MS et LC/HRMS pour quelques espèces formées lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm, T= 540-720 K,  $\phi=0,5$ ,  $\tau=1,5$  s).**

#### 4. Conclusion

Les différents systèmes expérimentaux exploités pendant cette thèse peuvent présenter quelques limitations qui affectent les résultats expérimentaux. Ainsi, l'erreur expérimentale sur nos mesures est estimée à 40 %. Cette estimation inclut les erreurs expérimentales lors de l'oxydation, mais surtout celles générées par les méthodes d'échantillonnage. A cela viennent s'ajouter les erreurs de l'expérimentateur, par exemple lors du calcul des aires des pics en LC.

#### 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). *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **1986**, *19* (3), 207–209. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/19/3/009>.
- (2) 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. <https://doi.org/10.1080/00102209308947243>.
- (3) CARTLIDGE, J.; GRAHAM, J. K. The Initiation of the Pre-Flame Reaction of n-Heptane in a Motored Engine. *Combustion Science and Technology* **1995**, *109* (1–6), 141–164. <https://doi.org/10.1080/00102209508951899>.
- (4) 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. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.09.003>.
- (5) 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. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(01\)00264-4](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(01)00264-4).

- 
- (6) Jorand, F.; Kerhoas, L.; Heiss, adolphe; Einhorn, jacques. Determination of the Ultra Violet Absorption Cross Section of Hexyl-Ketohydroperoxides in Solution in Acetonitrile - ScienceDirect. **2000**, *134* (1–2), 119–125. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00258-6](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00258-6).
- (7) Clary, J. J. *The Toxicology of Methanol*; John Wiley & Sons, 2013.
- (8) Pacheco, C.; Magalhães, R.; Fonseca, M.; Silveira, P.; Brandão, I. Accidental Intoxication by Dichloromethane at Work Place: Clinical Case and Literature Review. *Journal of Acute Medicine* **2016**, *6* (2), 43–45. <https://doi.org/10.1016/j.jacme.2016.03.008>.
- (9) Chang, Y.-L.; Yang, C.-C.; Deng, J.-F.; Ger, J.; Tsai, W.-J.; Wu, M.-L.; Liaw, H.-C.; Liaw, S.-J. Diverse Manifestations of Oral Methylene Chloride Poisoning: Report of 6 Cases. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology* **1999**, *37* (4), 497–504. <https://doi.org/10.1081/CLT-100102442>.
- (10) Leppard, W. R. *The Autoignition Chemistries of Primary Reference Fuels, Olefin/Paraffin Binary Mixtures, and Non-Linear Octane Blending*; SAE Technical Paper 922325; SAE International: Warrendale, PA, 1992. <https://doi.org/10.4271/922325>.
- (11) Kang, D.; Bohac, S. V.; Boehman, A. L.; Cheng, S.; Yang, Y.; Brear, M. J. Autoignition Studies of C5 Isomers in a Motored Engine. *Proceedings of the Combustion Institute* **2017**, *36* (3), 3597–3604. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.09.012>.
- (12) Thion, S.; Togbé, C.; Serinyel, Z.; Dayma, G.; Dagaut, P. A Chemical Kinetic Study of the Oxidation of Dibutyl-Ether in a Jet-Stirred Reactor. *Combustion and Flame* **2017**, *185*, 4–15. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.06.019>.
- (13) Piperel, A. Impact des propriétés des gaz d'échappement recyclés sur l'initiation et le déroulement de la combustion : caractérisation paramétrique de la réactivité de l'EGR. phdthesis, Université d'Orléans, 2008.
- (14) Szybist, J. P.; Boehman, A. L.; Haworth, D. C.; Koga, H. Premixed Ignition Behavior of Alternative Diesel Fuel-Relevant Compounds in a Motored Engine Experiment. *Combustion and Flame* **2007**, *149* (1), 112–128. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2006.12.011>.
- (15) Yang, Y. Low Temperature Oxidation of Cyclic Hydrocarbons in a Motored Engine, The Pennsylvania State University., 2008.
- (16) Yang, Y.; Boehman, A. L. Experimental Study of Cyclohexane and Methylcyclohexane Oxidation at Low to Intermediate Temperature in a Motored Engine. *Proceedings of the Combustion Institute* **2009**, *32* (1), 419–426. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2008.06.162>.
- (17) Zhang, Y.; Boehman, A. L. Experimental Study of the Autoignition of C8H16O2 Ethyl and Methyl Esters in a Motored Engine. *Combustion and Flame* **2010**, *157* (3), 546–555. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.09.003>.
- (18) Zhang, Y.; Boehman, A. L. Oxidation of 1-Butanol and a Mixture of n-Heptane/1-Butanol in a Motored Engine. *Combustion and Flame* **2010**, *157* (10), 1816–1824. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.04.017>.
- (19) Al-Gharibeh, E.; Kumar, K. Oxidation Kinetics of Methyl Decanoate in a Motored Engine. *Fuel* **2022**, *308*, 121912. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121912>.
- (20) Park, P.; Keck, J. C. Rapid Compression Machine Measurements of Ignition Delays for Primary Reference Fuels. *SAE Transactions* **1990**, *99*, 11–23.
- (21) MINETTI, R.; RIBAUCOUR, M.; CARLIER, M.; SOCHET, L. R. Autoignition Delays of a Series of Linear and Branched Chain Alkanes in the Intermediate Range of Temperature. *Combustion Science and Technology* **1996**, *113* (1), 179–192. <https://doi.org/10.1080/00102209608935493>.
- (22) Lim, O. T.; Sendoh, N.; Iida, N. Experimental Study on HCCI Combustion Characteristics of N-Heptane and Iso-Octane Fuel/Air Mixture by the Use of a Rapid Compression Machine. *SAE Transactions* **2004**, *113*, 1284–1295. <https://doi.org/10.4271/2004-01-1968>.
- (23) Di Sante, R. Measurements of the Auto-Ignition of n-Heptane/Toluene Mixtures Using a Rapid Compression Machine. *Combustion and Flame* **2012**, *159* (1), 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.05.020>.
- (24) Guang, H.; Yang, Z.; Huang, Z.; Lu, X. Experimental Study of N-Heptane Ignition Delay with Carbon Dioxide Addition in a Rapid Compression Machine under Low-Temperature Conditions. *Chin. Sci. Bull.* **2012**, *57* (30), 3953–3960. <https://doi.org/10.1007/s11434-012-5331-8>.
- (25) Kukkadapu, G.; Kumar, K.; Sung, C.-J.; Mehl, M.; Pitz, W. J. Autoignition of Gasoline and Its Surrogates in a Rapid Compression Machine. *Proceedings of the Combustion Institute* **2013**, *34* (1), 345–352. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2012.06.135>.
- (26) Yang, Z.; Qian, Y.; Yang, X.; Wang, Y.; Wang, Y.; Huang, Z.; Lu, X. Autoignition of N-Butanol/n-Heptane Blend Fuels in a Rapid Compression Machine under Low-to-Medium Temperature Ranges. *Energy Fuels* **2013**, *27* (12), 7800–7808. <https://doi.org/10.1021/ef401774f>.

- (27) Lee, S.; Song, S. Rapid Compression Machine Studies on Ignition Delay Changes in a Methyl Butanoate/n-Heptane Mixture by Hydrogen Addition. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41* (42), 19207–19217. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.036>.
- (28) Wu, Y.; Liu, Y.; Tang, C.; Huang, Z. Ignition Delay Times Measurement and Kinetic Modeling Studies of 1-Heptene, 2-Heptene and n-Heptane at Low to Intermediate Temperatures by Using a Rapid Compression Machine. *Combustion and Flame* **2018**, *197*, 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.07.007>.
- (29) Fan, Q.; Wang, Z.; Qi, Y.; Wang, Y. Investigating Auto-Ignition Behavior of n-Heptane/Iso-Octane/Ethanol Mixtures for Gasoline Surrogates through Rapid Compression Machine Measurement and Chemical Kinetics Analysis. *Fuel* **2019**, *241*, 1095–1108. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.112>.
- (30) Li, A.; Yu, L.; Lu, X.; Huang, Z.; Zhu, L. Experimental and Modeling Study on Autoignition of a Biodiesel/n-Heptane Mixture and Related Surrogate in a Heated Rapid Compression Machine. *Energy Fuels* **2019**, *33* (5), 4552–4563. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b04417>.
- (31) Werler, M.; Cancino, L. R.; Schiessl, R.; Maas, U.; Schulz, C.; Fikri, M. Ignition Delay Times of Diethyl Ether Measured in a High-Pressure Shock Tube and a Rapid Compression Machine. *Proceedings of the Combustion Institute* **2015**, *35* (1), 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.06.143>.
- (32) Issayev, G.; Mani Sarathy, S.; Farooq, A. Autoignition of Diethyl Ether and a Diethyl Ether/Ethanol Blend. *Fuel* **2020**, *279*, 118553. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118553>.
- (33) Hakimov, K.; Arafin, F.; Aljohani, K.; Djebbi, K.; Ninnemann, E.; Vasu, S. S.; Farooq, A. Ignition Delay Time and Speciation of Dibutyl Ether at High Pressures. *Combustion and Flame* **2021**, *223*, 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.09.028>.
- (34) Wu, Y.; Xu, N.; Yang, M.; Liu, Y.; Tang, C.; Huang, Z. Ignition Delay Time Measurement and Kinetic Modeling of Furan, and Comparative Studies of 2,3-Dihydrofuran and Tetrahydrofuran at Low to Intermediate Temperatures by Using a Rapid Compression Machine. *Combustion and Flame* **2020**, *213*, 226–236. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.12.010>.
- (35) Minetti, R.; Ribaucour, M.; Carlier, M.; Fittschen, C.; Sochet, L. R. Experimental and Modeling Study of Oxidation and Autoignition of Butane at High Pressure. *Combustion and Flame* **1994**, *96* (3), 201–211. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)90009-4).
- (36) Vanhove, G.; Petit, G.; Minetti, R. Experimental Study of the Kinetic Interactions in the Low-Temperature Autoignition of Hydrocarbon Binary Mixtures and a Surrogate Fuel. *Combustion and Flame* **2006**, *145* (3), 521–532. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2006.01.001>.
- (37) HadjAli, K.; Crochet, M.; Vanhove, G.; Ribaucour, M.; Minetti, R. A Study of the Low Temperature Autoignition of Methyl Esters. *Proceedings of the Combustion Institute* **2009**, *32* (1), 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2008.09.002>.
- (38) Karwat, D. M. A.; Wagnon, S. W.; Teini, P. D.; Wooldridge, M. S. On the Chemical Kinetics of N-Butanol: Ignition and Speciation Studies. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (19), 4909–4921. <https://doi.org/10.1021/jp200905n>.
- (39) Fenard, Y.; Boumehdi, M.; Vanhove, G. Experimental and Kinetic Modeling Study of 2-Methyltetrahydrofuran Oxidation under Engine-Relevant Conditions. *Combustion and Flame* **2017**, *178*, 168–181. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.01.008>.
- (40) Kang, S.; Liao, W.; Chu, Z.; Yang, B. A Rapid Compression Machine Coupled with Time-Resolved Molecular Beam Mass Spectrometry for Gas-Phase Kinetics Studies. *Review of Scientific Instruments* **2021**, *92* (8), 084103. <https://doi.org/10.1063/5.0055585>.
- (41) Sahetchian, K. A.; Heiss, A.; Rigny, R.; Ben-aim, R. I. Determination of the Gas-Phase Decomposition Rate Constants of Heptyl-1 and Heptyl-2 Hydroperoxides C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>OOH. *International Journal of Chemical Kinetics* **1982**, *14* (12), 1325–1337. <https://doi.org/10.1002/kin.550141205>.
- (42) 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. <https://doi.org/10.1093/chromsci/21.9.394>.
- (43) 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. <https://doi.org/10.1080/00102208808923979>.
- (44) 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. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(91\)90153-3](https://doi.org/10.1016/0010-2180(91)90153-3).

- (45) Sahetchian, K.; Champoussin, J.; 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. **1995**. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(95\)00093-L](https://doi.org/10.1016/0010-2180(95)00093-L).
- (46) Gross, J. H. *Mass Spectrometry: A Textbook*; Springer Science & Business Media, 2006.
- (47) Domin, M.; Cody, R. *Ambient Ionization Mass Spectrometry*; Royal Society of Chemistry, 2014.
- (48) Hoffmann, E. de; Stroobant, V. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*, 3rd ed.; J. Wiley: Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ, 2007.
- (49) Thomson, B. A. Atmospheric Pressure Ionization and Liquid Chromatography/Mass Spectrometry—Together at Last. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1998**, 9 (3), 187–193. <https://doi.org/10.1021/jasms.8b01142>.
- (50) Carroll, D. I.; Dzidic, I.; Horning, E. C.; Stillwell, R. N. Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry. *Applied Spectroscopy Reviews* **1981**, 17 (3), 337–406. <https://doi.org/10.1080/05704928108060409>.
- (51) Kostianin, R.; Kauppila, T. J. Effect of Eluent on the Ionization Process in Liquid Chromatography–Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A* **2009**, 1216 (4), 685–699. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.08.095>.
- (52) Guo, N.; Bai, Z.; Jia, W.; Sun, J.; Wang, W.; Chen, S.; Wang, H. Quantitative Analysis of Polysaccharide Composition in Polyporus Umbellatus by HPLC–ESI–TOF–MS. *Molecules* **2019**, 24 (14), 2526. <https://doi.org/10.3390/molecules24142526>.
- (53) Liu, T.; Zhang, C.; Zhang, F.; Nie, B.; Yuan, F.; Huang, H.; Li, H. Sensitive Determination of Four Polypeptide Antibiotic Residues in Milk Powder by High Performance Liquid Chromatography–Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *Chromatographia* **2019**, 82 (10), 1479–1487. <https://doi.org/10.1007/s10337-019-03777-y>.
- (54) Gruendling, T.; Guilhaus, M.; Barner-Kowollik, C. Quantitative LC–MS of Polymers: Determining Accurate Molecular Weight Distributions by Combined Size Exclusion Chromatography and Electrospray Mass Spectrometry with Maximum Entropy Data Processing. *Anal. Chem.* **2008**, 80 (18), 6915–6927. <https://doi.org/10.1021/ac800591j>.
- (55) 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. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2020.122057>.
- (56) 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. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2018.08.031>.
- (57) Turnipseed, S. B.; Roybal, J. E.; Andersen, W. C.; Kuck, L. R. Analysis of Avermectin and Moxidectin Residues in Milk by Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry Using an Atmospheric Pressure Chemical Ionization/Atmospheric Pressure Photoionization Source. *Analytica Chimica Acta* **2005**, 529 (1), 159–165. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.07.061>.
- (58) Marotta, E.; Paradisi, C. A Mass Spectrometry Study of Alkanes in Air Plasma at Atmospheric Pressure. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2009**. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2008.12.005>.
- (59) Hourani, N.; Kuhnert, N. Development of a Novel Direct-Infusion Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry Method for the Analysis of Heavy Hydrocarbons in Light Shredder Waste. *Anal. Methods* **2012**, 4 (3), 730–735. <https://doi.org/10.1039/C2AY05249K>.
- (60) Bell, S. E.; Ewing, R. G.; Eiceman, G. A.; Karpas, Z. Atmospheric Pressure Chemical Ionization of Alkanes, Alkenes, and Cycloalkanes. *J Am Soc Mass Spectrom* **1994**, 5 (3), 177–185. [https://doi.org/10.1016/1044-0305\(94\)85031-3](https://doi.org/10.1016/1044-0305(94)85031-3).
- (61) Dawson, P. H. *Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications*; Elsevier, 2013.
- (62) Hu, Q.; Noll, R. J.; Li, H.; Makarov, A.; Hardman, M.; Cooks, R. G. The Orbitrap: A New Mass Spectrometer. *Journal of Mass Spectrometry* **2005**, 40 (4), 430–443. <https://doi.org/10.1002/jms.856>.
- (63) Makarov, A. Theory and Practice of the Orbitrap Mass Analyzer. **2010**. <https://doi.org/10.1201/9781420083729-c3>.
- (64) Makarov, A.; Grinfeld, D.; Ayzikov, K. Chapter 2 - Fundamentals of Orbitrap Analyzer. In *Fundamentals and Applications of Fourier Transform Mass Spectrometry*; Kanawati, B., Schmitt-Kopplin, P., Eds.; Elsevier, 2019; pp 37–61.
- (65) Makarov, A. Electrostatic Axially Harmonic Orbital Trapping: A High-Performance Technique of Mass Analysis. *Anal. Chem.* **2000**, 72 (6), 1156–1162. <https://doi.org/10.1021/ac991131p>.

- 
- (66) Hecht, E. S.; Scigelova, M.; Eliuk, S.; Makarov, A. Fundamentals and Advances of Orbitrap Mass Spectrometry. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; American Cancer Society, 2019; pp 1–40. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a9309.pub2>.
- (67) Olsen, J. V.; Macek, B.; Lange, O.; Makarov, A.; Horning, S.; Mann, M. Higher-Energy C-Trap Dissociation for Peptide Modification Analysis. *Nature Methods* **2007**, *4* (9), 709–712. <https://doi.org/10.1038/nmeth1060>.
- (68) Mayer, P. M.; Poon, C. The Mechanisms of Collisional Activation of Ions in Mass Spectrometry. *Mass Spectrom Rev* **2009**, *28* (4), 608–639. <https://doi.org/10.1002/mas.20225>.

# Chapitre III

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





Hormis l'utilisation de standards pour identifier les espèces chimiques présentes dans nos échantillons. D'autres méthodes d'identification ont été exploitées. Dans le cas d'absence de ces standards, les intermédiaires d'oxydation ont été caractérisés par des procédés physico-chimiques spécifiques aux différentes fonctions chimiques de ces composés.

### 1. Dérivation des intermédiaires d'oxydation

#### 1.1. Echange Hydrogène/Deutérium

##### 1.1.1. Principe

L'utilisation de l'eau lourde permet de procéder à l'échange isotopique H/D entre l'atome d'hydrogène labile lié aux hétéroatomes, oxygène de la fonction OOH par exemple, et l'atome de deutérium du D<sub>2</sub>O<sup>1</sup>. Cette méthode est le plus souvent appliquée à l'élucidation structurale des macromolécules biologiques telles que les protéines et les peptides<sup>2,3</sup>, mais aussi aux particules émises dans l'atmosphère telles que les SOA et HOMs<sup>4</sup>.

##### 1.1.2. Application de l'échange H/D aux intermédiaires d'oxydation

L'échange H/D a souvent été utilisé pour la caractérisation de l'atome d'hydrogène des intermédiaires oxygénés formés lors des réactions d'oxydation ou d'ozonolyse dans des réacteurs. Par exemple, Wang et al.<sup>5</sup> ont exploité l'échange H/D pour confirmer la présence des groupements fonctionnels hydroxyle (OH) et hydroperoxyde (OOH) des intermédiaires d'oxydation et molécules hautement oxygénées (HOMs) formés lors de l'oxydation des hydrocarbures dans un JSR. Rissanen et al.<sup>6</sup> ont aussi utilisé du D<sub>2</sub>O pour confirmer la formation des HOMs lors de l'ozonolyse du cyclohexène.

Au cours de cette thèse, l'échange H/D a été utilisé pour mettre en évidence les fonctions « OOH » des hydroperoxydes, dihydroperoxydes, cétohydroperoxydes et molécules hautement oxygénées comme les céto-dihydroperoxydes.

##### 1.1.3. Ionisation et détection des espèces soumises aux échanges H/D

Les intermédiaires d'oxydation soumis à l'échange H/D, ont été ionisés dans deux modes d'ionisation<sup>1</sup> : positif [M+D]<sup>+</sup> et négatif [M-D]<sup>-</sup>.

##### 1.1.4. Préparation des échantillons

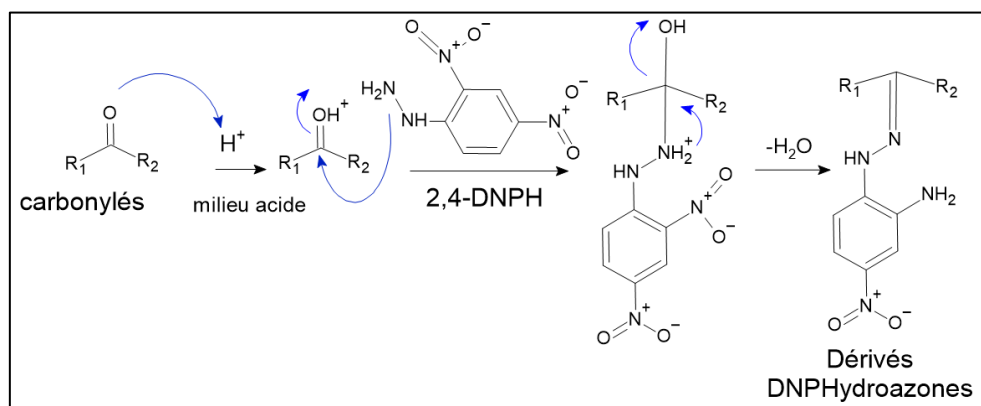
Nous avons procédé à l'addition de 300 µl de D<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich®) à 1 ml d'échantillon d'oxydation suivie d'une agitation manuelle. Des tests de variation de la durée de la réaction, ont été appliqués. Les résultats ont démontré un échange optimal après 20-30 minutes à température ambiante.

#### 1.2. Dérivation à la 2,4-DNPH

##### 1.2.1. Principe

La présence des fonctions carbonyles (aldéhyde et cétone) a été caractérisée par la méthode de dérivation à la 2,4-dinitrophénylhydrazine (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>) connue sous le nom de réactif de *Brady*<sup>7,8</sup>. La réaction a lieu en milieu acide car la DNPH est un nucléophile faible<sup>8</sup>. Le Schéma III. 1 illustre le mécanisme réactionnel de dérivation des composés carbonylés par la 2,4-DNPH en milieu acide.

On peut noter que les dérivés DNPHydrzones sont caractérisés par la présence d'une fonction imine (N=C) qui engendre la formation de deux stéréo-isomères géométriques Z (cis) et E (trans)<sup>9 10</sup>. Toutefois, leur séparation chromatographique nécessite l'utilisation de colonnes spécifiques (RP-Amide-C<sub>16</sub>). De ce fait, notre colonne C<sub>18</sub> ne permet pas de les distinguer<sup>10</sup>.



**Schéma III. 1. Mécanisme réactionnel de dérivation des composés carbonylés à la 2,4-DNPH**

### 1.2.2. Application de la dérivation par 2,4-DNPH aux intermédiaires d'oxydation des carburants

Bien que la dérivation des composés carbonylés à la 2,4-DNPH soit le plus souvent appliquée à l'analyse des polluants carbonylés présents dans l'air ambiant, l'atmosphère<sup>11 12</sup>, les milieux biologiques<sup>13 14 15 16</sup>, mais aussi les cigarettes<sup>17 18 19 20</sup>, cette méthode de caractérisation a toutefois été employée dans la détection des composés carbonylés émis par les moteurs.

En 1955, Malmberg et al.<sup>21</sup> ont étudié la flamme froide de plusieurs n-alcanes dans un moteur. La formation d'aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, propanal, acroléine et crotonaldéhyde) a été mise en évidence par dérivation à la DNPH. Kim et al.<sup>22</sup> ont utilisé cette méthode pour caractériser les aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, propanal, acroléine) et acétone émis par un moteur diesel monocylindre alimenté par un mélange de gazole et de n-butanol hydraté. Li et al.<sup>23</sup> ont quant à eux caractérisé les composés carbonylés émis par un mélange biodiesel-gazole dans le même type de moteur. Tous deux ont utilisé l'HPLC/UV-DAD pour détecter les dérivés hydrazones. Reda et al.<sup>24</sup> ont étudié les émissions d'une série de composés carbonylés (aldéhydes C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>, isobutanal, isopentanal, acroléine, méthacroleine, crotonaldéhyde, benzaldéhyde, tolualdéhyde, acétone) émis par des navires alimentés avec du mazout lourd et du gazole. En plus de l'HPLC/UV-DAD, les dérivés carbonyle-hydrazones ont aussi été identifiés par GC/MS.

Toutefois, cette méthode de dérivation de la fonction carbonyle ne semble pas avoir été appliquée aux intermédiaires d'oxydation caractéristiques de la flamme froide, comme les cétohydroperoxydes. Cependant, la dérivation des espèces cétoacides, par la DNPH, a déjà fait l'objet de plusieurs études. En effet, Kun et Garcia-Hernandez<sup>25</sup> ont identifié une série de cétoacides par chromatographie sur papier. Kozukue<sup>26</sup> a déterminé des  $\alpha$ -cétoacides par LC-UV. Navarro-González et al.<sup>27</sup> ont analysé des cétoacides par GC-EI-MS.

L'ensemble de ces études démontrent la possibilité d'exploiter la dérivation par la DNPH aux cétohydroperoxydes, HOMs et autres espèces carbonylées présentes dans nos échantillons.

### 1.2.3. Analyse des dérivés hydrazones

Comme indiqué précédemment, les dérivés DNPHydrzones sont majoritairement analysés par LC-UV. Cependant, l'évolution de la spectrométrie de masse a permis de développer de nouvelles méthodes d'ionisation et de détection. Les études montrent que l'ionisation à pression atmosphérique

en mode négatif est la plus adéquate pour ioniser ces dérivés<sup>28 29</sup>. En effet, comme le montre le Schéma III. 1 la présence d'un atome d'hydrogène lié à l'un des deux atomes d'azote du dérivé DNPHydrazone facilite la déprotonation.

### 1.2.4. Préparation des échantillons

Le mode opératoire<sup>18</sup> de préparation des solutions de 2,4-DNPH et d'acide phosphorique a suivi le protocole suivant :

- Dissolution de 2 g de 2,4-DNPH (Sigma Aldrich®) dans 100 ml d'ACN (utilisation d'un bain à ultrason pour optimiser la dissolution)
- Stockage de la solution obtenue au réfrigérateur
- Dilution de 1 ml d'acide phosphorique (Sigma Aldrich®) dans 10 ml d'ACN

La préparation des échantillons dérivés a été menée comme suit :

- Ajout de 20 µl d'acide phosphorique dilué à 1 ml d'échantillon d'oxydation
- Ajout de 100 µl de solution de 2,4-DNPH au précédent mélange
- La solution finale a été agitée manuellement, et laissée à température ambiante pendant 8 h. (une étude de variation de la durée de la réaction, a été réalisée, et a démontré une dérivation optimale au bout de 8 h)

## 2. Analyse MS/MS

Comme indiqué dans le Chapitre 2, le spectromètre de masse haute résolution Q-exactive permet d'effectuer des analyses MS/MS grâce à la présence d'une cellule de fragmentation spécifique appelée HCD et dont l'énergie minimale de fragmentation est de 10 eV. Toutefois, il ne permet pas d'étudier les fragments de faible masse ( $m/z < 50$ ), limitant ainsi l'identification des molécules. De plus, dans le cadre de cette thèse, la présence d'isomères de position peut générer des fragments ayant des  $m/z$  identiques, ce qui limite leur distinction.

## 3. Autres méthodes d'analyse et d'identification complémentaires

Bien que l'objectif de cette thèse soit la caractérisation des intermédiaires d'oxydation par HRMS, des analyses GC (FID, TCD, MS) et FTIR ont été réalisées (erreurs expérimentales estimées à 15%), permettant à la fois de quantifier les espèces, et d'identifier les molécules non détectées en HRMS. Par exemple, on peut citer les molécules dont  $m/z < 50$  ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2O_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ) et les hydrocarbures de masse  $> 50$ , non ionisés en APCI. De plus, les profils des espèces, dont  $m/z > 50$ , mesurées en GC/FTIR, nous ont permis une comparaison qualitative avec les profils obtenus en HRMS. En effet, malgré l'absence de quantification en HRMS, l'allure des profils HRMS a été comparée à celle obtenue en GC/FTIR, permettant ainsi de valider la technique d'échantillonnage par barbotage dans l'ACN, élaborée pendant cette thèse.

On notera que les analyses GC et FTIR ont été effectuées sur des échantillons d'oxydation sous forme gazeuse, prélevés directement en sortie du réacteur. Les analyses FTIR sont réalisées en ligne, et les analyses par GC sont faites après stockage à basse pression (50 Torr) des gaz dans des ballons Pyrex d'un litre. Les conditions expérimentales des analyses en GC et FTIR appliquées à chaque carburant, sont présentées en Annexes (la numérotation des Tableaux sera donnée dans les Chapitres IV et V). Les erreurs de mesures expérimentales de la GC et de la FTIR sont de 15%.

#### 4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la méthodologie et la stratégie de caractérisation des produits d'oxydation. Les différentes techniques physico-chimiques sont complémentaires et nécessaires à l'identification d'intermédiaires d'oxydation peu ou jamais étudiés auparavant :

- L'échange H/D nous éclaire sur la présence des fonctions ayant un atome d'hydrogène labile (intermédiaires hydroxydes, hydroperoxydes et acides carboxyliques).
- La dérivation à la DNPH permet de distinguer les isomères oxygénés ayant une fonction carbonyle.
- L'analyse MS/MS indique les fragments qui constituent une espèce chimique, permettant ainsi d'identifier sa configuration moléculaire.
- Les analyses GC (FID, TCD, MS) et FTIR, complémentaires aux analyses LC-HRMS, permettent de valider l'allure des profils obtenus en HRMS.

#### Références bibliographiques

- (1) Ruttkies, C.; Schymanski, E. L.; Strehmel, N.; Hollender, J.; Neumann, S.; Williams, A. J.; Krauss, M. Supporting Non-Target Identification by Adding Hydrogen Deuterium Exchange MS/MS Capabilities to MetFrag. *Anal Bioanal Chem* **2019**, *411* (19), 4683–4700. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-01885-0>.
- (2) Marzolf, D. R.; Seffernick, J. T.; Lindert, S. Protein Structure Prediction from NMR Hydrogen–Deuterium Exchange Data. *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17* (4), 2619–2629. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c00077>.
- (3) Mistarz, U. H.; Brown, J. M.; Haselmann, K. F.; Rand, K. D. Simple Setup for Gas-Phase H/D Exchange Mass Spectrometry Coupled to Electron Transfer Dissociation and Ion Mobility for Analysis of Polypeptide Structure on a Liquid Chromatographic Time Scale. *Anal Chem* **2014**, *86* (23), 11868–11876. <https://doi.org/10.1021/ac5035456>.
- (4) Berndt, T.; Richters, S.; Jokinen, T.; Hyttinen, N.; Kurtén, T.; Otkjær, R. V.; Kjaergaard, H. G.; Stratmann, F.; Herrmann, H.; Sipilä, M.; Kulmala, M.; Ehn, M. Hydroxyl Radical-Induced Formation of Highly Oxidized Organic Compounds. *Nat Commun* **2016**, *7* (1), 13677. <https://doi.org/10.1038/ncomms13677>.
- (5) 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. *PNAS* **2017**, *114* (50), 13102–13107. <https://doi.org/10.1073/pnas.1707564114>.
- (6) Rissanen, M. P.; Kurtén, T.; Sipilä, M.; Thornton, J. A.; Kangasluoma, J.; Sarnela, N.; Junninen, H.; Jørgensen, S.; Schallhart, S.; Kajos, M. K.; Taipale, R.; Springer, M.; Mentel, T. F.; Ruuskanen, T.; Petäjä, T.; Worsnop, D. R.; Kjaergaard, H. G.; Ehn, M. The Formation of Highly Oxidized Multifunctional Products in the Ozonolysis of Cyclohexene. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (44), 15596–15606. <https://doi.org/10.1021/ja507146s>.
- (7) Brady, O. L.; Elsmie, G. V. The Use of 2:4-Dinitrophenylhydrazine as a Reagent for Aldehydes and Ketones. *Analyst* **1926**, *51* (599), 77–78. <https://doi.org/10.1039/AN9265100077>.
- (8) Allen, C. F. H. THE IDENTIFICATION OF CARBONYL COMPOUNDS BY USE OF 2,4-DINITROPHENYLHYDRAZINE. **2002**. <https://doi.org/10.1021/ja01370a058>.
- (9) Katsuki, H.; Tanegashima, C.; Tokushige, M.; Tanaka, S. Studies on the Isomerization of 2,4-Dinitrophenylhydrazones of Some Aliphatic  $\alpha$ -Keto Acids and the Preparation of Their Geometrical Isomers. *BCSJ* **1972**, *45* (3), 813–817. <https://doi.org/10.1246/bcsj.45.813>.
- (10) Uchiyama, S.; Ando, M.; Aoyagi, S. Isomerization of Aldehyde-2,4-Dinitrophenylhydrazone Derivatives and Validation of High-Performance Liquid Chromatographic Analysis. *J Chromatogr A* **2003**, *996* (1–2), 95–102. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(03\)00542-9](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(03)00542-9).
- (11) Villanueva, F.; Lara, S.; Amo-Salas, M.; Cabañas, B.; Martín, P.; Salgado, S. Investigation of Formaldehyde and Other Carbonyls in a Small Urban Atmosphere Using Passive Samplers. A

- Comprehensive Data Analysis. *Microchemical Journal* **2021**, *167*, 106270. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106270>.
- (12) Li, M.; Li, Q.; Nantz, M.; Fu, X.-A. Analysis of Carbonyl Compounds in Ambient Air by a Microreactor Approach. *ACS Omega* **2018**, *3*, 6764–6769. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00503>.
- (13) Dator, R. P.; Solivio, M. J.; Villalta, P. W.; Balbo, S. Bioanalytical and Mass Spectrometric Methods for Aldehyde Profiling in Biological Fluids. *Toxics* **2019**, *7* (2). <https://doi.org/10.3390/toxics7020032>.
- (14) Georgiou, C. D.; Zisimopoulos, D.; Argyropoulou, V.; Kalaitzopoulou, E.; Salachas, G.; Grune, T. Protein and Cell Wall Polysaccharide Carbonyl Determination by a Neutral PH 2,4-Dinitrophenylhydrazine-Based Photometric Assay. *Redox Biology* **2018**, *17*, 128–142. <https://doi.org/10.1016/j.redox.2018.04.010>.
- (15) Yilmaz, B.; Asci, A.; Kucukoglu, K.; Albayrak, M. Simple High-Performance Liquid Chromatography Method for Formaldehyde Determination in Human Tissue through Derivatization with 2,4-Dinitrophenylhydrazine. *Journal of Separation Science* **2016**, *39* (15), 2963–2969. <https://doi.org/10.1002/jssc.201600345>.
- (16) Liu, J.; Yuan, B. Determination of Hexanal and Heptanal in Human Urine Using Magnetic Solid Phase Extraction Coupled with In-Situ Derivatization by High Performance Liquid Chromatography. - Abstract - Europe PMC. **2015**. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.01.003>.
- (17) Li, Y.; Burns, A. E.; Burke, G. J. P.; Poindexter, M. E.; Madl, A. K.; Pinkerton, K. E.; Nguyen, T. B. Application of High-Resolution Mass Spectrometry and a Theoretical Model to the Quantification of Multifunctional Carbonyls and Organic Acids in e-Cigarette Aerosol. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, *54* (9), 5640–5650. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07387>.
- (18) 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. *Chem. Res. Toxicol.* **2018**, *31* (7), 585–593. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.8b00024>.
- (19) Flora, J.; Wilkinson, C.; Wilkinson, J.; Lipowicz, P.; Skapars, J.; Anderson, A.; Miller, J. Method for the Determination of Carbonyl Compounds in E-Cigarette Aerosols. *Journal of Chromatographic Science* **2016**, *55*. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmw157>.
- (20) Ding, Y. S.; Yan, X.; Wong, J.; Chan, M.; Watson, C. H. In Situ Derivatization and Quantification of Seven Carbonyls in Cigarette Mainstream Smoke. *Chem Res Toxicol* **2016**, *29* (1), 125–131. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.5b00474>.
- (21) Malmberg, E. W.; Smith, M. L.; Bigler, J. E.; Bobbitt, J. A. A Study of Cool Flames and Associated Reactions in an Engine. *Symposium (International) on Combustion* **1955**, *5* (1), 385–392. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(55\)80051-3](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(55)80051-3).
- (22) Kim, K. H.; Choi, B.; Park, S.; Kim, E.; Chiamonti, D. Emission Characteristics of Compression Ignition (CI) Engine Using Diesel Blended with Hydrated Butanol. *Fuel* **2019**, *257*, 116037. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116037>.
- (23) Li, R.; Wang, Z.; Xu, G. Study on Carbonyl Emissions of Diesel Engine Fueled with Biodiesel. *International Journal of Chemical Engineering* **2017**. <https://doi.org/10.1155/2017/1409495>.
- (24) Reda, A. A.; Schnelle-Kreis, J.; Orasche, J.; Abbaszade, G.; Lintelmann, J.; Arteaga-Salas, J. M.; Stengel, B.; Rabe, R.; Harndorf, H.; Sippula, O.; Streibel, T.; Zimmermann, R. Gas Phase Carbonyl Compounds in Ship Emissions: Differences between Diesel Fuel and Heavy Fuel Oil Operation. *Atmospheric Environment* **2014**, *94*, 467–478. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.05.053>.
- (25) Kun, E.; Garcia-Hernandez, M. Identification and Quantitative Determination of Keto Acids by Paper Chromatography. *Biochimica et Biophysica Acta* **1957**, *23*, 181–186. [https://doi.org/10.1016/0006-3002\(57\)90301-3](https://doi.org/10.1016/0006-3002(57)90301-3).
- (26) Kozukue, N. Determination of Alpha-Keto Acids in Banana Pulp by High Performance Liquid Chromatography. *Journal of Food Science* **1981**, *46* (1), 156–160. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1981.tb14552.x>.
- (27) Navarro-González, R.; Negrón-Mendoza, A.; Albarrán, G. Analysis of Keto Acids as Their Methyl Esters of 2,4-Dinitrophenylhydrazone Derivatives by Gas Chromatography and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A* **1991**, *587* (2), 247–254. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(91\)85161-8](https://doi.org/10.1016/0021-9673(91)85161-8).
- (28) Kölliker, S.; Oehme, M.; Dye, C. Structure Elucidation of 2,4-Dinitrophenylhydrazone Derivatives of Carbonyl Compounds in Ambient Air by HPLC/MS and Multiple MS/MS Using Atmospheric Chemical Ionization in the Negative Ion Mode. *Anal. Chem.* **1998**, *70* (9), 1979–1985. <https://doi.org/10.1021/ac9709458>.
- (29) Grosjean, E.; Green, P. G.; Grosjean, D. Liquid Chromatography Analysis of Carbonyl (2,4-Dinitrophenyl)Hydrazones with Detection by Diode Array Ultraviolet Spectroscopy and by Atmospheric Pressure Negative Chemical Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **1999**, *71* (9), 1851–1861. <https://doi.org/10.1021/ac981022v>.



# **Chapitre IV**

## **Résultats et discussion**

### **Etude des intermédiaires d'oxydation des éthers**





Ce chapitre est dédié à la présentation des intermédiaires d'oxydation formés par les biocarburants oxygénés étudiés pendant cette thèse. Afin de limiter la taille de ce Chapitre, le développement de la stratégie analytique LC/HRMS (colonnes chromatographiques, phases mobiles etc.), ainsi qu'un résumé des résultats de caractérisation des fonctions chimiques (dérivation à la DNPH et échanges H/D) seront exposés en Annexe. Ici, seuls les résultats de caractérisation des intermédiaires d'oxydation sont présentés.

Les profils expérimentaux (HRMS) sont présentés et comparés, le cas échéant, aux modèles cinétiques et aux analyses GC réalisées par Maxence LAILLIAU, postdoctorant. En raison de l'absence de calibration, le signal HRMS a été normalisé par rapport aux fractions molaires maximales mesurées en GC ou prédites par les modèles cinétiques. Comme indiqué dans le Chapitre 2, les erreurs expérimentales (HRMS) ont été estimées à 40 %.

Concernant l'étude comparative des produits d'oxydation formés dans les 3 systèmes expérimentaux (JSR, MCR et moteur entraîné), une comparaison entre les chromatogrammes obtenus lors de l'analyse des différentes espèces recherchées est présentée.

On notera que l'ensemble des résultats expérimentaux (HRMS) sont présentés en utilisant la source d'ionisation APCI. Comme indiqué dans le Chapitre 2, différentes sources d'ionisation ont été exploitées pour ioniser les intermédiaires d'oxydation des éthers étudiés dans cette thèse (HESI, APCI). Toutefois, comme démontré dans les Figures S.10 et S.11 des Annexes, la source APCI a permis d'obtenir un meilleur signal, en cohérence avec les caractéristiques physico-chimiques de nos molécules d'intérêt (polaires et de faible poids moléculaire).

## 1. L'éther diéthylique (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O)

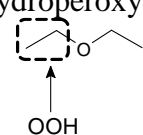
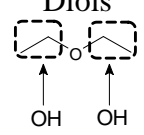
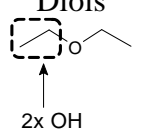
### 1.1. Analyse et caractérisation des intermédiaires d'oxydation par HRMS

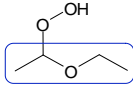
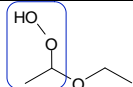
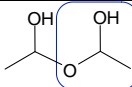
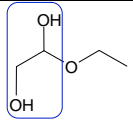
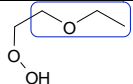
Le développement de la méthode d'analyse (LC-HRMS) des intermédiaires d'oxydation de l'éther diéthylique est présenté en Annexe (Figures S.12, S.13, S.14, S.15, S.16, et Tableau S.2). Un résumé des résultats de caractérisation des fonctions chimiques est présenté dans le Tableau S.3.

#### a. Les diols et hydroperoxydes (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>)

Le modèle de Tran et al.<sup>1</sup> prévoit la formation des deux hydroperoxydes mais pas celle des diols. Toutefois, les analyses LC/HRMS (APCI positif) indiquent la présence d'au moins deux espèces C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 107.0701) et C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup> (*m/z* 105.0558) probablement co-éluées (un exemple est illustré par la Figure S.17). La fragmentation de ces derniers révèle la formation de fragments caractéristiques des hydroperoxydes, mais aussi de fragments communs entre les isomères diols et hydroperoxydes (Tableau IV. 1).

**Tableau IV. 1. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des hydroperoxydes (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>) issus de l'oxydation de l'éther diéthylique**

		Hydroperoxydes	Diols	Diols
				
		OOH	OH OH	2x OH
Fragments	t <sub>R</sub> (min)	Exemples d'isomères		
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> <i>m/z</i> 89.0594	Tous les pics	Perte d'H <sub>2</sub> O à partir des C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> ( <i>m/z</i> 107.0701)		

$C_4H_9O^+$ $m/z$ 73.0647	Tous les pics		/	/
$C_2H_5O_2^+$ $m/z$ 61.0283 $C_2H_5O_2^-$ $m/z$ 61.0295	Tous les pics			
$C_3H_7O^+$ $m/z$ 59.0492	Tous les pics		/	/

b. Les hydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-carbonylés ( $C_4H_8O_3$ )

Les hydroperoxydes oléfiniques n'ont pas été prédits par le modèle de Tran et al.<sup>1</sup>. Toutefois, les analyses LC/HRMS (APCI négatif) indiquent la présence d'au moins 3 isomères  $C_4H_7O_3^-$  ( $m/z$  103.0402) (Figure S.17). Ces derniers pouvant correspondre aux isomères di-ROOH oléfiniques et aux hydroxy-carbonylés. Cependant, la dérivation à la 2,4-DNPH n'a pas permis de confirmer la présence de fonction carbonyle. Ainsi, le signal obtenu est attribué aux isomère ROOH oléfiniques uniquement.

c. Les dihydroperoxydes ( $C_4H_{10}O_5$ )

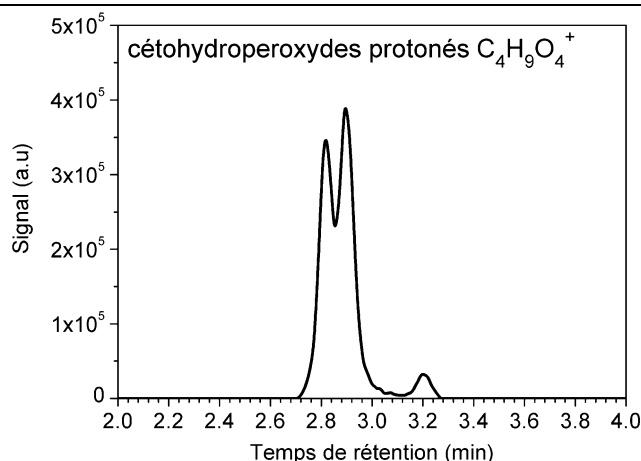
La formation des dihydroperoxydes ( $C_4H_{10}O_5$ ) n'a pas été prédite par le modèle de Tran et al.<sup>1</sup>. Pourtant les analyses LC/HRMS (APCI négatif) ont révélé la présence d'au moins 3 isomères  $C_4H_9O_5^-$  ( $m/z$  137.0454), comme démontré par la Figure S.17. La présence de deux fonctions OOH a été confirmée par 2 échanges H/D (Tableau S.3).

d. Les dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs ( $C_4H_8O_5$ )

Les analyses LC/HRMS ont démontré la présence d'au moins 4 isomères  $C_4H_7O_5^-$  ( $m/z$  135.0299) (Figure S.17). Ces espèces peuvent correspondre aux isomères dihydroperoxydes oléfiniques (non prédits par le modèle de Tran et al.<sup>1</sup>) et hydroxy-CHPs. Toutefois, la dérivation 2,4-DNPH n'a pas permis de confirmer la présence de la fonction carbonyle.

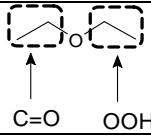
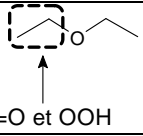
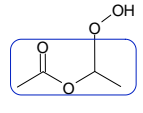
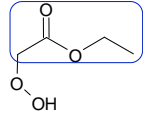
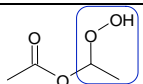
e. Les CHPs ( $C_4H_8O_4$ )

Le modèle de Tran et al.<sup>1</sup> indique la formation de 6 isomères CHPs ( $C_4H_8O_4$ ). Les analyses LC/HRMS (APCI positif) ont révélé la présence d'au moins trois pics relatifs aux isomères  $C_4H_9O_4^+$  ( $m/z$  121.0492) (Figure IV. 1). L'analyse MS/MS de ces derniers a démontré la présence de fragments caractéristiques de CHPs, comme présenté dans le Tableau IV. 2. De plus, la dérivation à la DNPH a confirmé la présence de la fonction carbonyle (Tableau S.3). Nos résultats confirment la présence des CHPs indiquée par Demireva et al.<sup>2</sup>.



**Figure IV. 1.** Signal LC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_4H_9O_4^+$  ( $m/z$  121.0492) relatifs aux CHPs ( $C_4H_8O_4$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther diéthylique dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $T=530$  K,  $\phi = 1$ ,  $\tau = 1$  s)

**Tableau IV. 2.** Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des CHPs ( $C_4H_8O_4$ ) issus de l'oxydation de l'éther diéthylique

Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères de CHPs ( $C_4H_8O_4$ )	
			
$C_4H_7O_3^+$ $m/z$ 103.0389	Tous les pics	Perte d' $H_2O$ à partir des CHPs protonés $C_4H_9O_4^+$ ( $m/z$ 121.0492)	
$C_4H_7O_2^+$ $m/z$ 87.0439	2.82, 2.89 et 3.20		
$C_2H_5O_2^+$ $m/z$ 61.0283	2.82 et 2.89		/

- La présence des fragments  $C_4H_7O_2^+$  ( $m/z$  87.0493) et  $C_2H_5O_2^+$  ( $m/z$  61.0283) indique que la protonation des CHPs peut s'effectuer soit sur l'atome d'oxygène de la fonction OOH (d'où la perte d' $H_2O_2$  et d' $H_2O$ ) ou bien sur l'oxygène de la fonction éther.

f. Les CHPs oléfiniques ( $C_4H_6O_4$ )

Bien que le modèle de Tran et al.<sup>1</sup> n'ait pas prédit la formation des CHPs oléfiniques ( $C_4H_6O_4$ ), les analyses LC/HRMS (APCI positif) ont révélé la présence d'environ deux isomères  $C_4H_7O_4^+$  ( $m/z$  119.0336) (Figure S.17). La présence des fonctions hydroperoxyde et carbonyle a été confirmée par échange H/D et dérivation à la DNPH (Tableau S.3).

g. Les éthers cycliques et carbonylés ( $C_4H_8O_2$ )

Les analyses LC/HRMS (APCI positif) ont démontré la présence du 2-Me-1,3-dioxolane et de l'acétate d'éthyle (Figure S.18), confirmant les résultats publiés dans d'autres études<sup>2 3 4 5</sup>. Sachant que le modèle de Tran et al.<sup>1</sup> prévoit la formation de 4 éthers cycliques (2-éthoxyoxirane, 1,4-dioxane, 2,4-di-Me-1,3-dioxetane, 2-Me-1,3-dioxolane) et de deux carbonylés (acétate d'éthyle et éthoxy-acétaldéhyde), l'absence de tous les standards a restreint leur identification lors des analyses LC/HRMS.

h. Les éthers cycliques oléfiniques, carbonylés oléfiniques et autres isomères (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)

Les analyses LC/HRMS (APCI positif) ont révélé la présence de plusieurs espèces C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> (*m/z* 87.0438) (Figure S.18). Des traces d'acétate de vinyle et la  $\gamma$ -butyrolactone ont été identifiées grâce à l'analyse de standards. Les autres pics chromatographiques peuvent correspondre à d'autres isomères comme le 3-oxo-THF ou à des éthers cycliques oléfiniques comme le 2-méthylène-1,3-dioxolane et le 2-Me-1,3-dioxole. Toutefois, l'absence de standards n'a pas permis leur identification formelle.

i. Les dicétones (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>)

Les analyses LC/HRMS ont démontré la présence de quatre isomères C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 103.0386) (APCI positif) relatifs aux dicétones (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>), comme le démontre la Figure S.18. L'anhydride acétique a été identifié comme dicétone majoritaire, ce qui confirme les résultats de Demireva et al.<sup>2</sup> et Tran et al.<sup>5</sup>. Toutefois, la production des dicétones n'a pas été prévue par le modèle de Tran et al.<sup>1</sup>.

j. Les céto-dihydroperoxydes (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>)

Le modèle de Tran et al.<sup>1</sup> prévoit la formation de 3 isomères de céto-dihydroperoxydes (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>). Toutefois, les analyses LC/HRMS (APCI négatif) ont révélé la présence d'au moins quatre pics d'isomères C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup> (*m/z* 151.0247) (Figure IV. 2). Les analyses MS/MS ont démontré la présence de fragments caractéristiques des céto-dihydroperoxydes, comme présenté dans le Tableau IV. 3.

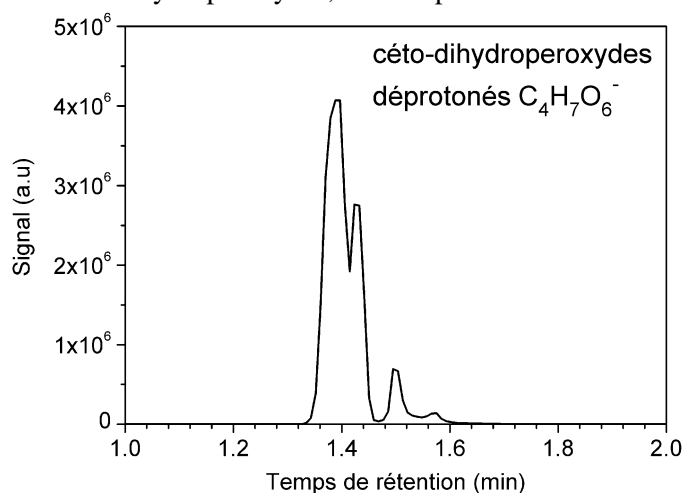
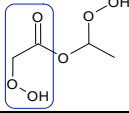
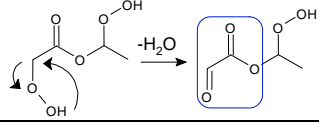
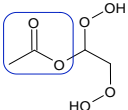


Figure IV. 2. Signal LC/HRMS (APCI négatif) des isomères C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup> (*m/z* 151.0247) relatifs aux céto-dihydroperoxydes (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) formés lors de l'oxydation de l'éther diéthylique dans le JSR (5000 ppm, 10 atm, T=530 K,  $\phi = 1$ ,  $\tau = 1$  s).

Tableau IV. 3. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des céto-dihydroperoxydes (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) issus de l'oxydation de l'éther diéthylique

Fragment	<i>t<sub>R</sub></i> (min)	Exemples d'isomères de céto-dihydroperoxydes		
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup> <i>m/z</i> 91.0038	2.93, 3.06 et 3.25			
		/		/

$C_2H_3O_3^-$ $m/z$ 75.0089	2.80, 2.93, 3.06 et 3.25	/		/
$C_2HO_3^-$ $m/z$ 72.9932	2.80, 2.93, 3.06 et 3.25	/		/
$C_2H_3O_2^-$ $m/z$ 59.0139	2.80 et 2.89		/	/

 k. Les dicéto-hydroperoxydes ( $C_4H_6O_5$ )

Un signal relatif aux ions  $C_4H_5O_5^-$  ( $m/z$  133.0142) a été détecté par LC/HRMS (APCI négatif) (Figure IV. 3). Les analyses MS/MS ont révélé la présence de fragments caractéristiques des isomères dicéto-hydroperoxydes ( $C_4H_6O_5$ ) (Tableau IV. 4). La présence de ces espèces n'a jamais été démontrée par d'autres études.

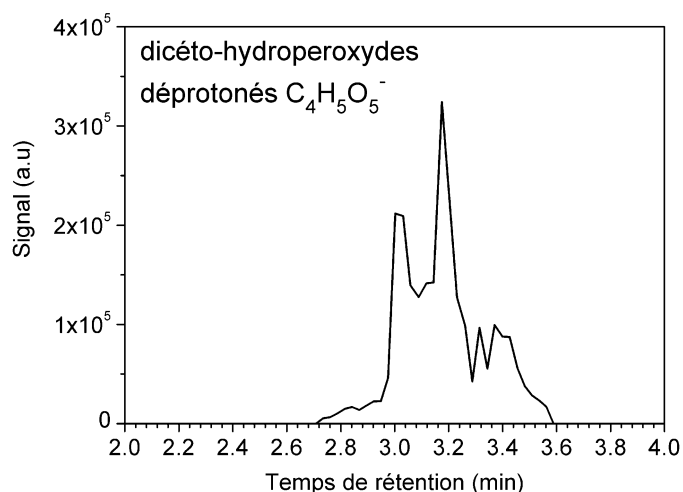
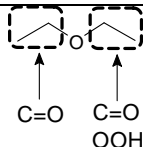
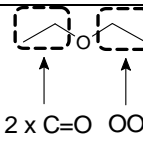
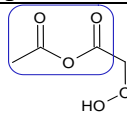
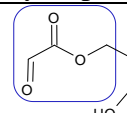
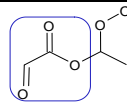
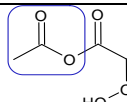


Figure IV. 3. Signal LC/HRMS (APCI négatif) des isomères  $C_4H_5O_5^-$  ( $m/z$  133.0142) relatifs aux dicéto-hydroperoxydes ( $C_4H_6O_5$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther diéthylique dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $T=530$  K,  $\phi = 1$ ,  $\tau = 1$  s).

Tableau IV. 4. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dicéto-hydroperoxydes ( $C_4H_6O_5$ ) issus de l'oxydation de l'éther diéthylique

Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères de dicéto-hydroperoxydes	
			
$C_3H_3O_3^-$ $m/z$ 87.0087	3.00 et 3.25		
$C_2HO_3^-$ $m/z$ 72.9931	3.11 et 3.21	/	
$C_2H_3O_2^-$ $m/z$ 59.0138	3.11 et 3.21		/

### 1. Les céto-trihydroperoxydes (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>) et dicéto-dihydroperoxydes (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>)

Les analyses FIA/HRMS (APCI négatif) ont révélé la présence d'un faible signal d'isomères C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup> (*m/z* 183.0149). Ainsi, aucun chromatogramme n'a pu être tracé en LC/HRMS. Toutefois, au moins deux isomères C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup> (*m/z* 165.0041) ont été détectés en LC/HRMS (Figure S.17).

#### 1.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec les profils issus de la modélisation cinétique

Comme démontré dans les Tableaux IV.1-4, l'oxydation de l'éther diéthylique en réacteur auto-agité (5000 ppm, 10 atm, T=480-570 K, φ = 1, τ = 1s) a généré un ensemble d'intermédiaires oxygénés. Les profils obtenus en HRMS ont été comparés au modèle développé par Tran et al.<sup>1</sup> et le cas échéant aux analyses GC réalisées par Maxence Lailliau. Les résultats sont représentés dans la Figure IV. 4. Globalement, d'un point de vue qualitatif, et en dépit de l'absence de calibration en HRMS, les résultats d'analyses LC-HRMS sont en accord avec ceux obtenus par GC. Ceci démontre une bonne reproductibilité de l'oxydation dans le JSR, mais aussi valide la méthode d'échantillonnage utilisée (barbotage dans l'ACN).

La consommation du carburant est légèrement surestimée par le modèle entre 480 K et ~550 K. En effet, le profil simulé présente un léger écart avec les profils GC et LC. Cette surestimation de la réactivité du DEE peut engendrer quelques écarts entre les profils expérimentaux et calculés des intermédiaires d'oxydation, comme nous l'indiquons dans les paragraphes suivants.

En ce qui concerne les espèces oxygénées spécifiques à la flamme froide, et qui ne sont pas détectées en GC, plusieurs divergences avec le modèle ont été constatées. En effet, excepté les hydroperoxydes (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>) qui sont bien reproduits par le modèle et qui atteignent un maximum de formation à ~540 K, les profils des CHPs (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>) et des céto-dihydroperoxydes (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) présentent un léger décalage (~20 K). Le maximum de concentration des CHPs était prédit à 520 K, or les données expérimentales indiquent un maximum à ~540 K. La production maximale des céto-dihydroperoxydes était simulée à 500 K, mais les analyses HRMS indiquent un maximum à 540 K, similaire à celui des CHPs. Ces deux résultats sont en adéquation avec l'écart constaté entre le profil expérimental et théorique du carburant.

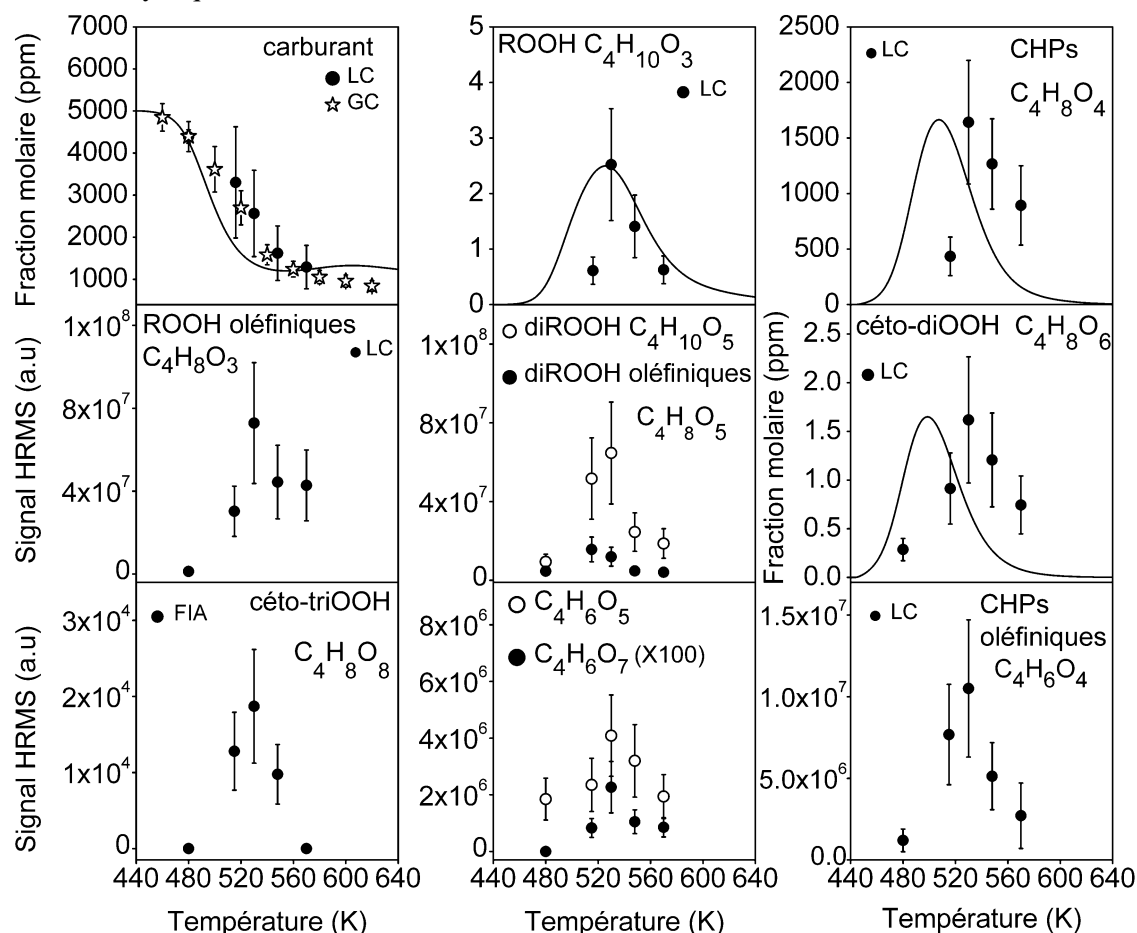
La simulation n'a pas reproduit la formation des hydroperoxydes oléfiniques (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>), dihydroperoxydes (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>), dihydroperoxydes oléfiniques (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>), CHPs oléfiniques (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>), ni celle de plusieurs HOMs tels que les céto-trihydroperoxydes (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>), dicéto-hydroperoxydes (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>) et dicéto-dihydroperoxydes (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>). Toutefois, leurs profils LC-FIA/HRMS ont été tracés. On peut constater qu'excepté les dihydroperoxydes oléfiniques (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>) qui sont produits à une température maximale de 520 K, les autres intermédiaires (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4,5,7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) présentent un signal maximal à 540 K, ce qui est en accord avec la production maximale des CHPs (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>) et des hydroperoxydes (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>).

Concernant le profil de l'éther cyclique, 2-Me-1,3-dioxolane, la formation de ce dernier est surestimée par le modèle. La production de l'éther cyclique augmente entre 460 et 500 K, se stabilise entre 500 et 520 K, diminue légèrement entre 520 et 540 K, puis croît de nouveau entre 540 et 600 K. Cependant, le profil LC ne présente pas les variations notées en GC ou pas le modèle. Ce résultat peut s'expliquer soit par le manque de données expérimentales permettant de distinguer toutes les variations, ou bien les données indiquent une co-élution avec un autre isomère lors des analyses LC.

L'acétate d'éthyle, est quant à lui sous-estimé par la simulation (20 ppm vs. ~55 ppm en GC). De plus, la température maximale de sa formation est décalée (~515 K vs. ~550 K en GC/LC).

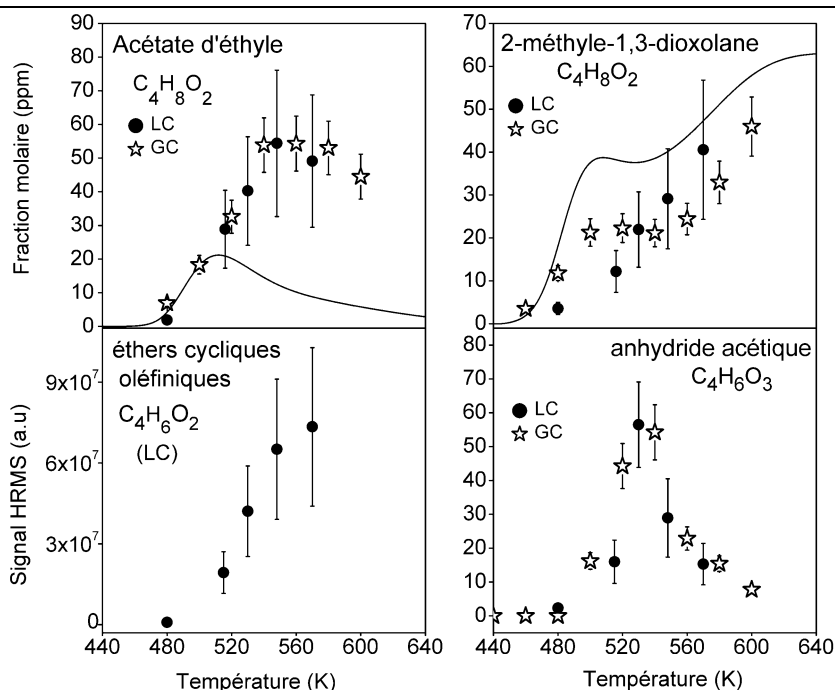
Les profils GC et LC de l'anhydride acétique (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) montrent une bonne concordance. On constate une production maximale entre 530 et 540 K, qui par ailleurs correspond au maximum de formation des CHPs.

L'allure du profil LC-HRMS des isomères  $C_4H_6O_2$  indique que les pics majoritaires correspondent à des éthers cycliques insaturés (par exemple 2-méthylène-1,3-dioxolane, 2-Me-1,3-dioxole etc.). En effet, la production de ces espèces croît avec l'augmentation de la température du JSR, comme attendu pour des éthers cycliques.



**Figure IV. 4. (a) Profils de fractions molaires (et/ou signal HRMS) de l'éther diéthylique et de ses intermédiaires d'oxydation formés dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $\phi = 1$ ,  $\tau = 1$  s). Comparaison entre les résultats expérimentaux (symboles) obtenus par HRMS et GC avec le modèle de Tran et al.<sup>1</sup> (traits). Le signal HRMS a été normalisé sur les fractions molaires maximales obtenues par modélisation ou, le cas échéant, les données GC.**





**Figure IV.4. (b) Profils de fractions molaires (et/ou signal HRMS) d'autres intermédiaires d'oxydation formés par l'éther diéthylique dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $\phi = 1$ ,  $\tau = 1$  s). Comparaison entre les résultats expérimentaux (symboles) obtenus par HRMS et GC avec le modèle de Tran et al.<sup>1</sup> (traits). Le signal HRMS a été normalisé sur les fractions molaires maximales obtenues par modélisation ou, le cas échéant, les données GC.**

## 2. L'éther dibutylique ( $C_8H_{18}O$ )

### 2.1. Analyse et caractérisation des intermédiaires d'oxydation par HRMS

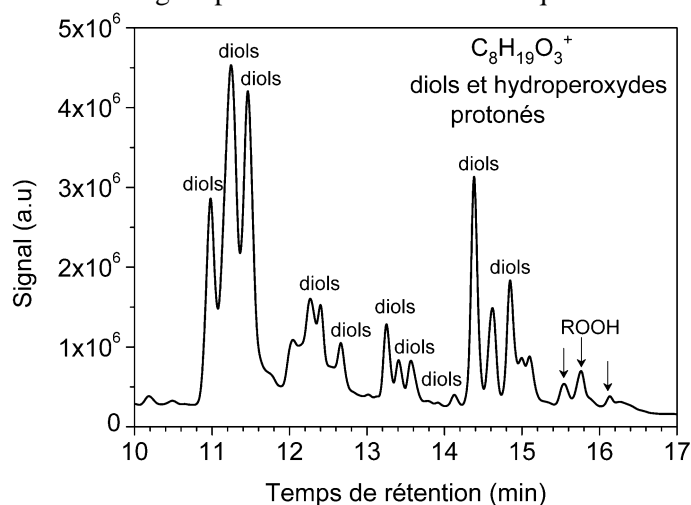
Les conditions LC-HRMS ont été optimisées pour séparer les intermédiaires d'oxydation formés par l'éther dibutylique, comme le montre la Figure S.19. Un tableau récapitulatif des conditions d'analyse des intermédiaires d'oxydation est donné en Annexes (Tableau S.4) Les résultats de caractérisation par échanges H/D et dérivation à la DNPH sont résumés dans le Tableau S.5. La partie qui suit est dédiée à la présentation des résultats d'identification par UHPLC/MS/MS, ainsi que la comparaison des intermédiaires d'oxydation formés dans au moins deux systèmes réactionnels (JSR, MCR ou moteur entraîné). Dans le cas de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le moteur entraîné, l'enregistrement de la pression, la température et du taux de dégagement de chaleur dans le cylindre est donnée en Annexes (Figure S.20).

#### a. Les diols et hydroperoxydes ( $C_8H_{18}O_3$ )

##### a.1. Caractérisation par UHPLC/MS/MS

L'analyse  $C_{18}$ -UHPLC/HRMS (APCI positif) a démontré la présence de plusieurs isomères  $C_8H_{19}O_3^+$  ( $m/z$  163.1325) pouvant correspondre à des diols et des hydroperoxydes ( $C_8H_{18}O_3$ ) (Figure IV. 5). La fragmentation des différents pics chromatographiques a révélé la présence de fragments communs ( $C_4H_9O_2^+$ ,  $C_5H_{11}O^+$ ,  $C_2H_5O_2^+$  et  $C_4H_9^+$ ) entre ces isomères (Tableau IV. 5). Toutefois, l'identification des hydroperoxydes (3 à 4 isomères à  $t_R=15.53$ , 15.73, 16.15 et 15.25 min) fut possible grâce à l'absence d'un fragment caractéristique des diols ( $C_3H_7O^+$ ,  $m/z$  59.0492) (Tableau IV. 5). On peut noter un nombre

très important des diols (~15 isomères), pourtant la formation de ces espèces a très peu été mise en avant par les études expérimentales et ne figure pas dans les modèles cinétiques.



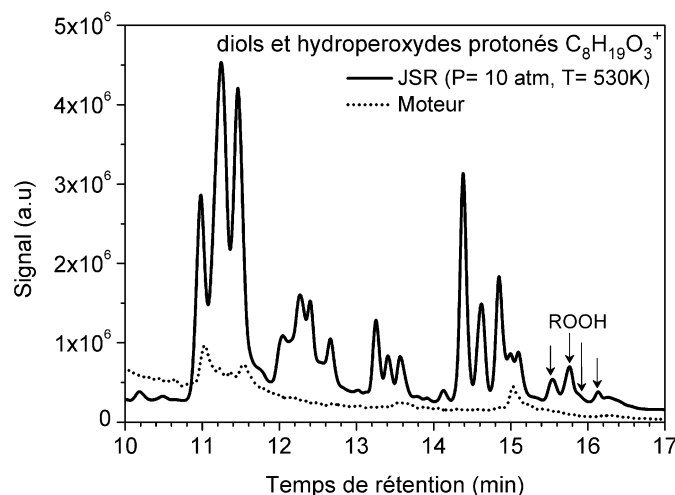
**Figure IV. 5.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_8H_{19}O_3^+$  ( $m/z$  163.1325) relatifs aux diols et hydroperoxydes ( $C_8H_{18}O_3$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm,  $P=10$  atm,  $T=530$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau=1$  s).

**Tableau IV. 5.** Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des diols et hydroperoxydes ( $C_8H_{18}O_3$ ) issus de l'oxydation de l'éther dibutylique

Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères	
$C_4H_9O_2^+$ $m/z$ 89.0594	10.97, 11.18, 12.01, 12.31, 13.26, 13.47, 14.39, 14.86 et 15.89		
$C_5H_{11}O^+$ $m/z$ 87.0804	10.97, 13.83, 14.08, 14.39 et traces à 15.53 et 15.73		
$C_4H_9O^+$ $m/z$ 73.0647	11.28, 11.47, 11.64, 12.25, 12.31, 12.67, 13.41, 14.14, 14.34, 14.86, 15.53, 15.11		/
$C_2H_5O_2^+$ $m/z$ 61.0284	12.25, 12.31, 12.67, 14.14, 14.34, 15.53, 15.73 et 16.15		
$C_3H_7O^+$ $m/z$ 59.0492	10.97, 11.23, 11.47, 12.05, 12.25, 13.26, 13.41, 13.57, 14.39, 14.60, 14.86 et 15.11		/
$C_4H_9^+$ $m/z$ 57.0698	11.18, 11.47, 13.41, 13.57, 14.34, 14.60, 14.86, 15.53, 15.73 et traces à 16.15		

a.2. Comparaison des diols et hydroperoxydes ( $C_8H_{18}O_3$ ) formés dans le JSR, la MCR et le moteur entraîné

La Figure IV. 6 indique que l'oxydation en JSR engendre la formation de plus d'isomères  $C_8H_{19}O_3^+$  ( $m/z$  163.1325). En effet, la comparaison des deux chromatogrammes révèle un nombre de pics  $C_8H_{19}O_3^+$  important dans l'échantillon issu du JSR., seuls les isomères à  $11 < t_R < 12$  et  $t_R = 13.86, 14.86$  et  $15.11$  min sont détectés dans l'échantillon issu du moteur entraîné. Ces isomères correspondent aux diols, comme démontré dans le paragraphe précédent (Figure IV. 5 et Tableau IV. 5). L'absence des hydroperoxydes dans l'échantillon moteur peut être expliquée par l'instabilité de ces derniers. En effet, les hydroperoxydes sont des intermédiaires instables qui peuvent se décomposer lors de l'échantillonnage, ou rester collés aux parois métalliques du système de récupération des gaz. On notera que ces espèces n'ont pas été détectées lors des analyses UHPLC-HRMS de l'échantillon issu de la MCR. Seules les analyses par injection directe ont démontré la présence d'un signal à  $m/z = 163.1325$ .

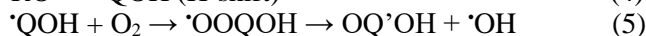
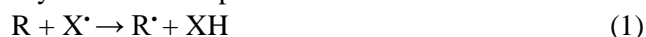


**Figure IV. 6. Comparaison des chromatogrammes  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions  $C_8H_{19}O_3^+$  ( $m/z$  163.1325) correspondant aux isomères diols et hydroperoxydes formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR et le moteur.**

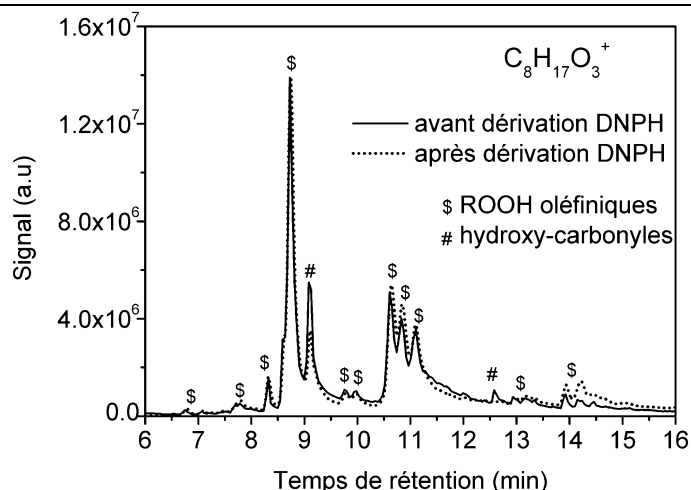
b. Les hydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-carbonylés ( $C_8H_{16}O_3$ )

b.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

Les analyses  $C_{18}$ -UHPLC/HRMS (APCI positif) ont démontré la présence de plusieurs ions  $C_8H_{17}O_3^+$  ( $m/z$  161.1171). La dérivation à la DNPH a permis de distinguer les ROOH oléfiniques et les hydroxy-carbonylés. Les résultats montrent la présence d'environ une dizaine d'hydroperoxydes oléfinique et de potentiellement deux isomères hydroxy-carbonylés ( $t_R=9.20$  et  $12.60$ ) (Figure IV. 7). La voie de formation des hydroxy-carbonylés est décrite par les réactions suivantes :



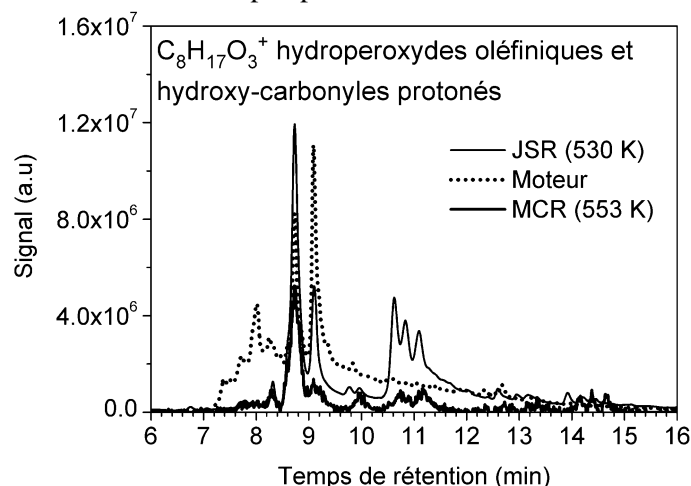
Dans le cas de l'éther dibutylique,  $R = C_8H_{18}O$ ,  $R^{\bullet} = \bullet C_8H_{17}O$ ,  $ROO^{\bullet} = (\bullet OO)(C_8H_{17}O)$ ,  $RO^{\bullet} = (\bullet O)(C_8H_{17}O)$ ,  $\bullet QOH = (HO)\bullet C_8H_{16}O$ ,  $\bullet OOQOH = (OO^{\bullet})(HO)C_8H_{16}O$  et  $OQ^{\bullet}OH = O(C_8H_{15}O)(OH)$  correspondant aux espèces hydroxy-carbonylés  $C_8H_{16}O_3$ .



**Figure IV. 7. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des espèces  $C_8H_{17}O_3^+$  ( $m/z$  161.1171) relatives aux isomères hydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-carbonylés ( $C_8H_{16}O_3$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm,  $P= 10$  atm,  $T= 530$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1$  s). Comparaison du signal avant et après dérivation DNPH.**

b.2. Comparaison des hydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-carbonylés ( $C_8H_{16}O_3$ ) formés dans le JSR, la MCR et le moteur entraîné

La Figure IV. 8 présente une comparaison entre les chromatogrammes des isomères  $C_8H_{17}O_3^+$  ( $m/z$  161.1171) formés dans les trois systèmes expérimentaux. On constate une concordance satisfaisante, la majorité des hydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-carbonylés sont présents. Cependant, les ROOH oléfiniques à  $10.50 < t_R < 12$  min semblent très peu présents dans les échantillons issus du moteur.



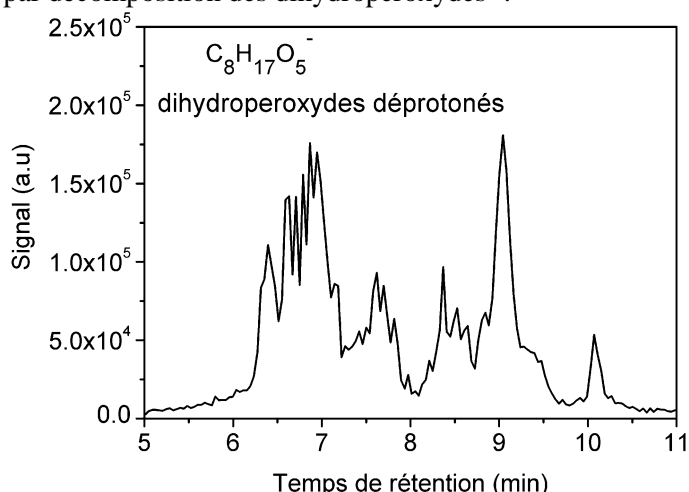
**Figure IV. 8. Comparaison des chromatogrammes  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions  $C_8H_{17}O_3^+$  ( $m/z$  161.1171) correspondant aux isomères hydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-carbonylés formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR, la MCR et le moteur.**

### c. Les dihydroperoxydes ( $C_8H_{18}O_5$ )

#### c.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

Plusieurs pics chromatographiques correspondant aux dihydroperoxydes ( $C_8H_{18}O_5$ ) ont été détectés en  $C_{18}$ -UHPLC/HRMS (APCI négatif)  $C_8H_{17}O_5^-$  ( $m/z$  193.1081). La fragmentation de ces derniers a démontré la présence des fragments  $C_4H_9O_3^-$  ( $m/z$  105.0556) et  $C_4H_9O^-$  ( $m/z$  73.0658), (Tableau S.6). De plus, deux échanges H/D ont été détectés (Tableau S.5). A partir de la Figure IV. 9 on peut noter un

signal des di-ROOH inférieur à celui des diols  $C_8H_{18}O_3$  (Figure IV. 5). Ce résultat semble cohérent avec une formation des diols par décomposition des dihydroperoxydes <sup>6</sup>.



**Figure IV. 9. Signal UHPLC/HRMS (APCI négatif) des espèces  $C_8H_{17}O_5^-$  ( $m/z$  193.1081) relatives aux isomères dihydroperoxydes ( $C_8H_{18}O_5$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm,  $P= 10$  atm,  $T= 530$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1$  s).**

c.2. Comparaison des dihydroperoxydes ( $C_8H_{18}O_5$ ) formés dans le JSR, la MCR et le moteur entraîné

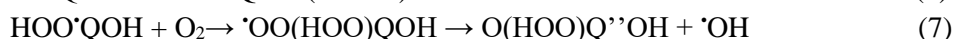
Un faible signal des ions ( $C_8H_{19}O_5^+$  ( $m/z$  195.1222) et  $C_8H_{17}O_5^-$  ( $m/z$  193.1081) a été détecté dans les échantillons issus de la MCR et du moteur entraîné (analyses FIA/HRMS). Toutefois, aucun chromatogramme ne pourra être présenté.

d. Les dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs ( $C_8H_{16}O_5$ )

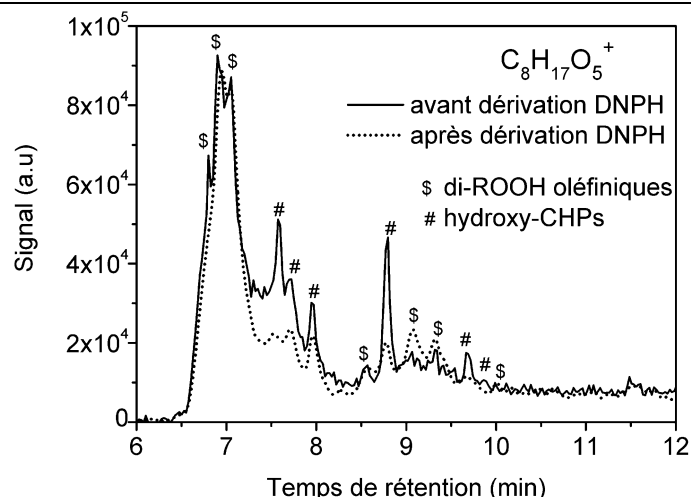
d.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

Les analyses  $C_{18}$ -UHPLC/HRMS (APCI positif) ont démontré la présence de plusieurs ions  $C_8H_{17}O_5^+$  ( $m/z$  193.1070). La fragmentation de ces derniers a confirmé la présence de fragments caractéristiques aux dihydroperoxydes oléfiniques (fragments  $C_4H_9O_4^+$ ,  $C_4H_7^+$ ) et aux hydroxy-CHPs (fragments  $C_4H_7O_3^+$ ,  $C_4H_9O^+$ ), mais aussi des fragments communs aux deux types d'isomères (fragments  $C_4H_7O_4^+$ ,  $C_4H_9O_2^+$ ,  $C_4H_7O_2^+$ ,  $C_4H_9^+$ ) (Tableau S.7). Toutefois, ces isomères ont pu être distingués par la dérivation à la DNPH. Les résultats montrent la présence d'environ 7 di-ROOH oléfiniques et 6 hydroxy-CHPs (Figure IV. 10). Les hydroxy-CHPs sont formés via les réactions suivantes :

À partir de l'équation (5) ( $^{\bullet}QOH + O_2 \rightarrow ^{\bullet}OOQOH \rightarrow OQ^{\bullet}OH + ^{\bullet}OH$ ) on peut avoir un transfert d'hydrogène et une addition d' $O_2$  sur le radical  $^{\bullet}OOQOH$  (réactions 6 et 7) :



Avec  $^{\bullet}OOQOH = (OO^{\bullet})(HO)C_8H_{16}O$ ,  $HOO^{\bullet}QOH = (HOO)(HO)^{\bullet}C_8H_{15}O$ ,  $^{\bullet}OO(HOO)QOH = (^{\bullet}OO)(HOO)(HO)C_8H_{15}O$  et  $O(HOO)Q^{\bullet}OH = (O)(HOO)(HO)C_8H_{14}O$  correspondant aux espèces hydroxy-CHPs  $C_8H_{16}O_5$ .



**Figure IV. 10. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des espèces  $C_8H_{17}O_5^+$  ( $m/z$  193.1070) relatives aux isomères di-ROOH oléfiniques et hydroxy-CHPs ( $C_8H_{16}O_5$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutyle dans le JSR (5000 ppm,  $P=10$  atm,  $T=530$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau=1$  s).**

Aucun signal n'a été détecté dans les échantillons issus du moteur entraîné et de la MCR. Ainsi, aucune comparaison ne pourra être présentée.

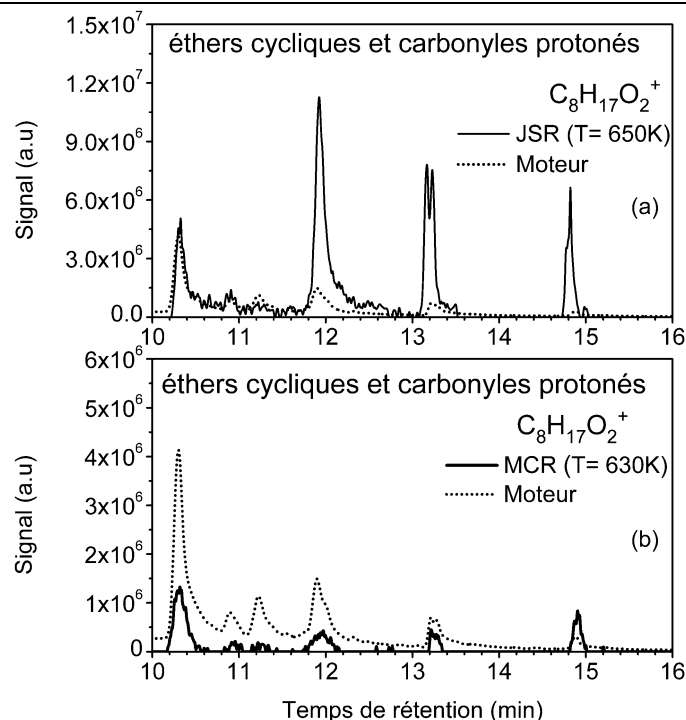
#### e. Les éthers cycliques et carbonylés ( $C_8H_{16}O_2$ )

##### e.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

Le couplage UHPLC/HRMS nous a permis de détecter plusieurs isomères  $C_8H_{17}O_2^+$  ( $m/z$  145.1222) correspondant aux isomères éthers cycliques et carbonylés (Figure S.21). Le butanoate de butyle a été identifié ( $t_R=14.85$  min) et confirme les résultats publiés dans d'autres études <sup>9 8</sup>. En l'absence des standards relatifs aux autres isomères carbonylés et aux éthers cycliques, ces derniers ont été distingués par dérivation à la DNPH (Figure S.22). Les résultats montrent la présence de 3 autres carbonylés ( $t_R$  11.20-11.65 min) et de 5 éthers cycliques, avec la possibilité de co-élution de plusieurs éthers cycliques (Figure S21 et S.22). Ceci est cohérent avec les résultats publiés par Tran et al.<sup>8</sup> qui indiquent la formation de plusieurs éthers cycliques (4-Et-2-Pr-1,3-dioxolane (cis+trans), 4-Me-2-Pr-1,3-dioxane et 2-butoxy-THF). Toutefois, le modèle de Thion et al.<sup>7</sup> prévoit la formation de 10 isomères éthers cycliques.

##### e.2. Comparaison des éthers cycliques et carbonylés ( $C_8H_{16}O_2$ ) formés dans le JSR, la MCR et le moteur entraîné

La Figure IV. 11 indique une parfaite similitude entre les isomères éthers cycliques et carbonylés ( $C_8H_{16}O_2$ ) formés dans les trois systèmes expérimentaux. En effet, d'un point de vue qualitatif aucune perte ou dégradation n'a été relevée, et ce en raison de la stabilité de ces intermédiaires d'oxydation.

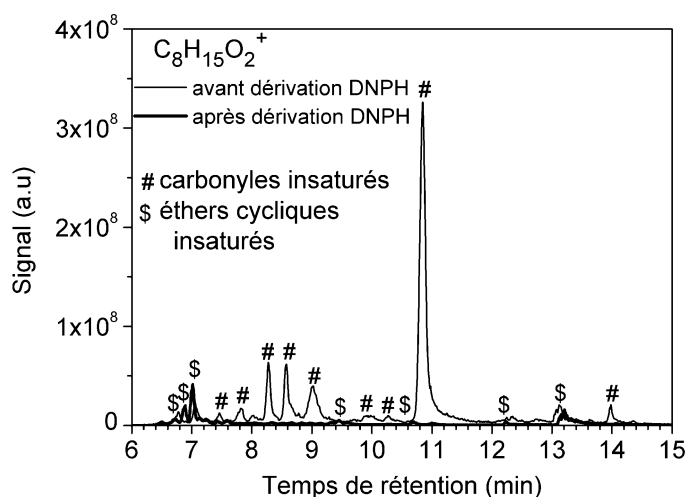


**Figure IV. 11. Comparaison des chromatogrammes  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions  $C_8H_{17}O_2^+$  ( $m/z$  145.1222) correspondant aux isomères éthers cycliques et carbonyles formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans (a) le JSR et le moteur, et dans (b) le moteur et la MCR.**

f. Les éthers cycliques oléfiniques et carbonyles oléfiniques ( $C_8H_{14}O_2$ )

f.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

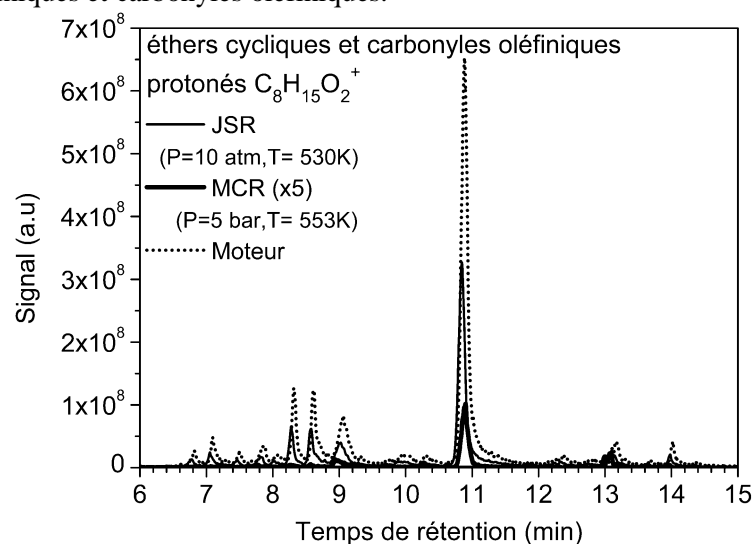
Plusieurs éthers cycliques oléfiniques et carbonyles oléfiniques ( $C_8H_{14}O_2$ ) ont été détectés par UHPLC/HRMS (APCI positif,  $C_8H_{15}O_2^+$ ,  $m/z$  143.1065) et ont pu être différenciés par dérivation à la DNPH (Figure IV. 12). Les résultats montrent la présence d'environ 10 carbonyles oléfiniques et 6 éthers cycliques oléfiniques. La présence de ces espèces n'a jamais été présentée dans d'autres études.



**Figure IV. 12. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des espèces  $C_8H_{15}O_2^+$  ( $m/z$  143.1065) relatives aux isomères éthers cycliques oléfiniques et carbonyles oléfiniques ( $C_8H_{14}O_2$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm,  $P=10$  atm,  $T=530$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau=1$  s).**

f.2. Comparaison des éthers cycliques oléfiniques et carbonylés oléfiniques ( $C_8H_{14}O_2$ ) formés dans le JSR, la MCR et le moteur entraîné

La comparaison des signaux obtenus par analyse  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS-APCI (en mode positif) des espèces  $C_8H_{15}O_2^+$  ( $m/z$  143.1065) indique la formation d'isomères semblables dans les trois systèmes expérimentaux (Figure IV. 13). Par contre, d'un point de vue quantitatif, le signal des isomères  $C_8H_{15}O_2^+$  est plus intense dans l'échantillon issu du moteur entraîné. Cette observation peut s'expliquer par le faible signal des  $C_8H_{17}O_2^+$  correspondant aux éthers cycliques et carbonylés qui se transforment en éthers cycliques oléfiniques et carbonylés oléfiniques.



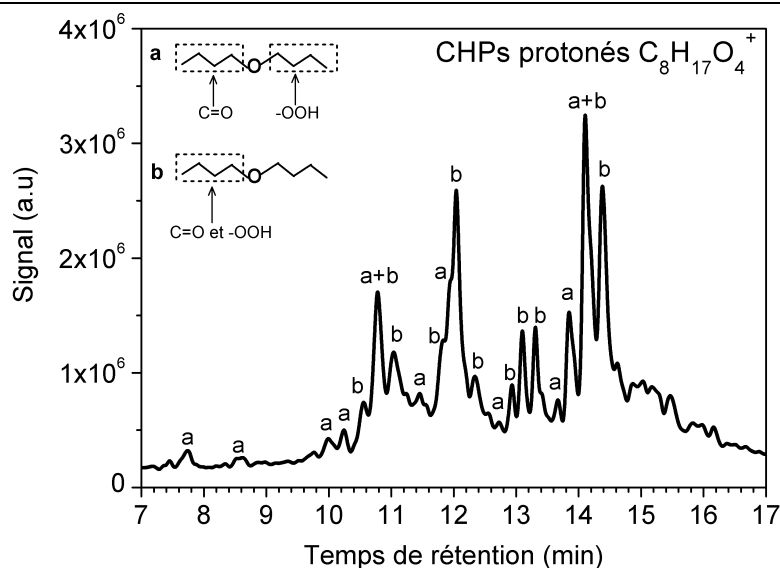
**Figure IV. 13. Comparaison des chromatogrammes  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions  $C_8H_{15}O_2^+$  ( $m/z$  143.1065) relatifs aux isomères éthers cycliques oléfiniques et carbonylés oléfiniques formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR, le moteur et la MCR.**

g. Les cétohydroperoxydes ( $C_8H_{16}O_4$ )

g.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

La présence des CHPs a été confirmée lors des analyses UHPLC/MS (APCI positif). La Figure IV. 14 démontre la présence de plusieurs isomères  $C_8H_{17}O_4^+$  ( $m/z$  177.1121). L'étude des différents fragments formés lors des analyses MS/MS nous a permis de distinguer entre les deux classes d'isomères CHPs ( $C_8H_{16}O_4$ ) : les isomères « a », ayant les fonctions carbonyles (C=O) et hydroperoxydes (OOH) de part et d'autre de l'oxygène de la fonction éther, et les isomères « b » où les deux fonctions (C=O et OOH) sont du même côté. Sachant que théoriquement 12 isomères « b » et 16 isomères « a » peuvent se former, le modèle de Thion et al.<sup>7</sup> en prévoit 18. Cependant, les résultats analytiques (LC/HRMS) révèlent la présence d'au moins 11 isomères « b » et 11 isomères « a ». Les différents fragments caractéristiques de ces deux classes d'isomères sont présentés dans le Tableau IV. 6. L'ensemble de ces résultats confirme la formation des CHPs lors de l'oxydation de l'éther dibutylique, comme indiqué par Tran et al.<sup>8</sup>. Toutefois, aucune donnée expérimentale ne relatent la présence d'un aussi grand nombre d'isomères CHPs.





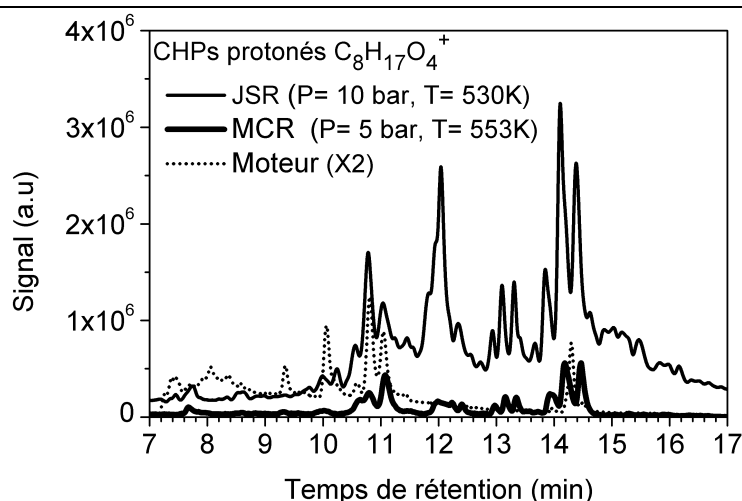
**Figure IV. 14. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_8H_{17}O_4^+$  ( $m/z$  177.1121) correspondant aux CHPs ( $C_8H_{16}O_4$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm,  $P=10$  atm,  $T=530$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau=1$  s).**

**Tableau IV. 6. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des CHPs ( $C_8H_{16}O_4$ ) issus de l'oxydation de l'éther dibutylique**

Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères	
		Isomères « a »	Isomères « b »
$C_4H_7O_3^+$ $m/z$ 103.0389	10.77, 10.95, 11.24, 12.15, 12.29, 12.47, 13.02, 13.21, 13.40, 14.24, 14.49		
$C_4H_9O_2^+$ $m/z$ 89.0594	9.87, 10.10, 10.95, 11.51, 11.97, 12.10, 12.81, 13.76, 13.94, 14.03		/
$C_4H_7O^+$ $m/z$ 71.0490	7.84, 8.60, 9.87, 10.19, 10.95, 11.51, 11.97, 12.10, 12.81, 13.76, 14.03		/
$C_2H_5O_2^+$ $m/z$ 61.0283	10.95, 11.24, 12.15, 12.29, 12.47, 13.21, 13.40, 14.26, 14.49		
$C_4H_9^+$ $m/z$ 57.0698	10.77, 10.95, 11.24, 12.15, 12.29, 12.47, 13.02, 13.21, 13.40, 14.24, 14.49	/	

g.2. Comparaison des CHPs ( $C_8H_{16}O_4$ ) formés dans le JSR, la MCR et le moteur entraîné

La Figure IV. 15 présente une comparaison des chromatogrammes des ions  $C_8H_{17}O_4^+$  ( $m/z$  177.1121) détectés dans les trois systèmes expérimentaux (JSR, MCR et moteur entraîné). On constate un accord qualitatif assez satisfaisant. La majorité des isomères sont présents dans les trois systèmes expérimentaux. Toutefois, l'absence de certains isomères peut être causée par un mauvais échantillonnage des CHPs, un trop faible taux de formation, ou une décomposition de ces produits lors de l'échantillonnage des intermédiaires d'oxydation formés dans le moteur entraîné (absence des isomères à  $13.50 < t_R < 14.50$  min) et la MCR.



**Figure IV. 15. Comparaison des chromatogrammes C<sub>18</sub>-UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> (*m/z* 177.1121) correspond aux isomères CHPs (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR, la MCR et le moteur**

#### h. Les CHPs oléfiniques (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>)

##### h.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

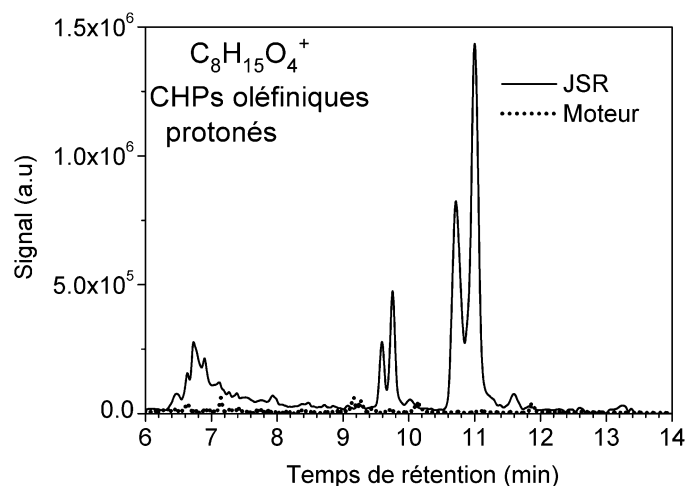
Les analyses UHPLC/HRMS (APCI positif) ont révélé la présence des isomères C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> (*m/z* 175.0961) pouvant correspondre aux CHPs oléfiniques (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>) (Figure IV. 16). Leur caractérisation a été confirmée par échanges H/D, dérivation DNPH (Tableau S.5) et analyses MS/MS (Tableau IV. 7). Toutefois, la formation des CHPs oléfiniques formés par les éthers n'a pas fait l'objet d'investigations dans d'autres études théoriques et expérimentales.

**Tableau IV. 7. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des CHPs oléfiniques (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>) issus de l'oxydation de l'éther dibutylique**

Fragments	t <sub>R</sub> (min)	Exemples d'isomères de CHPs oléfiniques C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>		
		C=O C=C	C=O OOH C=C	C=O OOH C=C
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> <i>m/z</i> 103.0389	11.61, 11.20, 9.40	/	/	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> <i>m/z</i> 89.0594	De 10.50 à 11.50		/	/
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> <i>m/z</i> 87.0437	De 6 à 7 et de 9 à 10.50	/		/
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup> <i>m/z</i> 71.0490	De 6 à 7 et de 9 à 10.50	/		/
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup> <i>m/z</i> 69.0334	6.80 et de 10.50 à 11.50		/	/
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> <i>m/z</i> 55.0543	De 6 à 6.50 et >11.20	/	/	

h..2. Comparaison des CHPs oléfiniques ( $C_8H_{14}O_4$ ) formés dans le JSR et le moteur entraîné

À partir de la Figure IV. 16, on peut noter que très peu d'isomères  $C_8H_{14}O_4$  sont présents dans l'échantillon issu du moteur entraîné. En effet, hormis quelques traces à  $t_R=6.60, 7.08, 9.10, 10.08$  et  $11.80$  min, les autres isomères se sont soit décomposés lors de l'échantillonnage ou bien ne sont pas formés dans le moteur entraîné. Ce résultat est cohérent avec celui constaté pour les CHPs ( $C_8H_{16}O_4$ , Figure IV. 14).



**Figure IV. 16. Comparaison des chromatogrammes  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions  $C_8H_{15}O_4^+$  ( $m/z$  175.0961) correspond aux isomères CHPs oléfiniques ( $C_8H_{14}O_4$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR et le moteur**

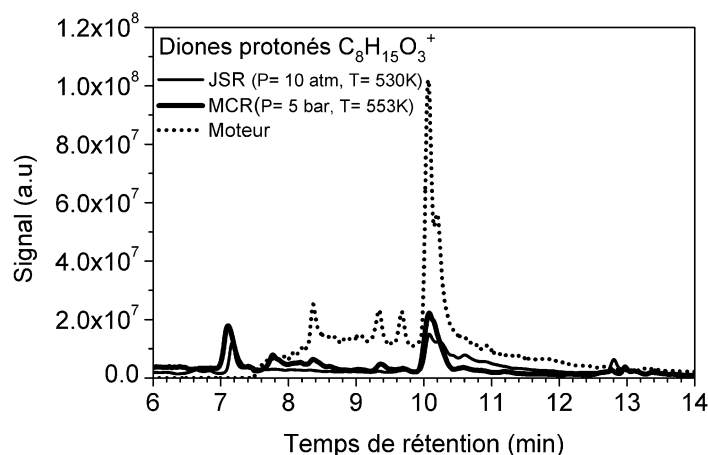
i. Les dicétones ( $C_8H_{14}O_3$ )

## i.1. Analyse par UHPLC/HRMS

Les analyses UHPLC/HRMS (APCI positif) révèlent la présence de plusieurs espèces  $C_8H_{15}O_3^+$  ( $m/z$  159.1015) (Figure S.23). L'anhydride butyrique a été identifié par analyse d'un standard à  $t_R=7.18$  min, et confirme les résultats trouvés précédemment<sup>8</sup>. Toutefois, il semblerait que cette espèce ne soit pas prédominante, un signal plus intense est détecté à  $t_R=6-7$  et  $10.20-10.40$  min. Ceci pourrait indiquer une co-élution de plusieurs dicétones ou correspondre à d'autres isomères (Figure S.23). A noter que l'anhydride butyrique est formé par décomposition du CHP ayant les fonctions  $C=O$  et  $OOH$  sur les deux carbones adjacents à l'oxygène de la fonction éther, et considéré comme majoritaire.

i.2. Comparaison des dicétones ( $C_8H_{14}O_3$ ) formés dans le JSR, la MCR et le moteur entraîné

La Figure IV. 17 montre les chromatogrammes ( $C_{18}$ -UHPLC/HRMS, APCI positif) des espèces  $C_8H_{15}O_3^+$  ( $m/z$  159.1015) correspondant à des dicétones, formées dans les trois systèmes expérimentaux (JSR, MCR et moteur entraîné). On note une présence importante dans le moteur, comparé aux JSR et MCR. Ce résultat peut s'expliquer, en partie, par une décomposition importante des CHPs ( $C_8H_{16}O_4$ ) en dicétones ( $C_8H_{14}O_3$ ). Ceci semble indiquer une instabilité importante des CHPs échantillonnés dans le moteur. Rappelons que la Figure IV. 14 a indiqué une faible présence des CHPs dans les échantillons obtenus en moteur entraîné par rapport à ceux issus du JSR.

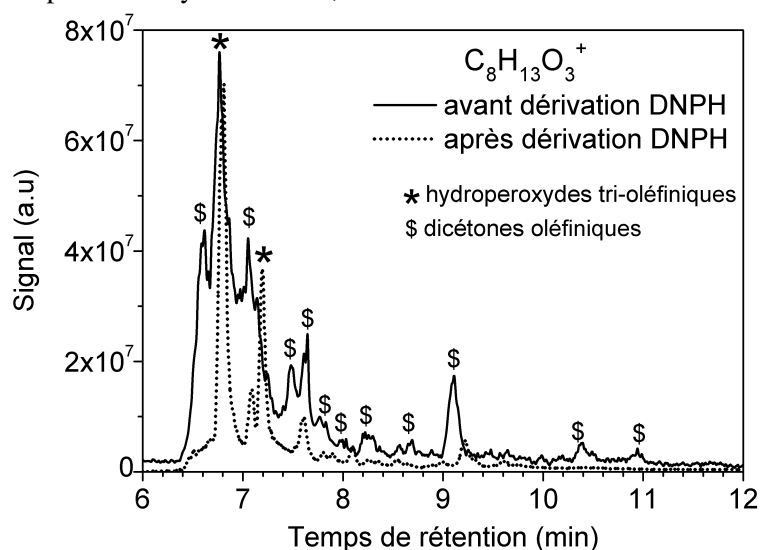


**Figure IV. 17. Comparaison des chromatogrammes C<sub>18</sub>-UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 159.1015) correspondant aux dicétones formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR, la MCR et le moteur.**

j. Les dicétones oléfiniques et autres isomères (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>)

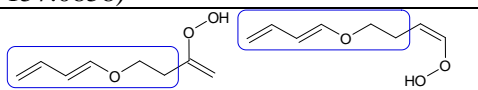
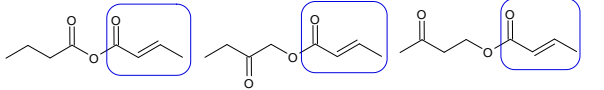
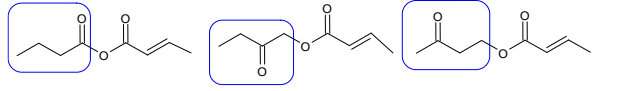
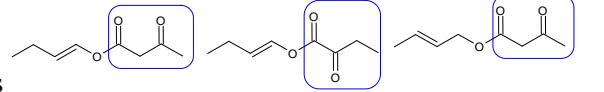
j.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

Plusieurs isomères C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 157.0858) ont été détectés lors des analyses UHPLC/HRMS (APCI positif). Ces espèces peuvent correspondre aux dicétones oléfiniques mais aussi à d'autres isomères comme les hydroperoxydes tri-oléfiniques. La présence de ces derniers n'étant pas mise en évidence dans d'autres études, des tests de dérivation avec la DNPH ont été réalisés pendant cette thèse. Les résultats montrent que la majorité des espèces ont réagi avec la DNPH et pourraient correspondre aux dicétones oléfiniques (*t<sub>R</sub>*=6.62, 7.10 min et *t<sub>R</sub>*>7.50 min). Toutefois, deux isomères n'ont pas réagi (*t<sub>R</sub>* 6.76 et 7.20 min) et pourraient correspondre aux hydroperoxydes tri-oléfiniques (Figure IV. 18). Ces résultats ont été confirmés par les analyses MS/MS, comme le démontre le Tableau IV. 8.



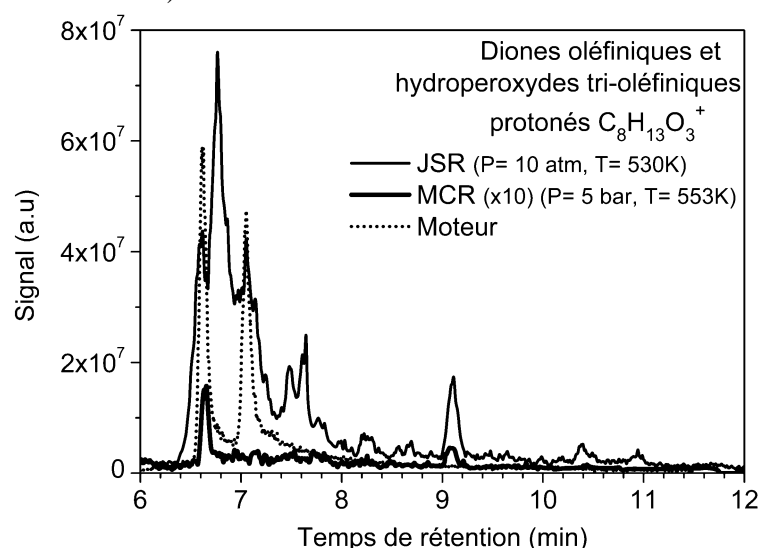
**Figure IV. 18. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 157.0858). Comparaison du signal avant et après dérivation à la 2,4-DNPH**

**Tableau IV. 8. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des isomères dicétones oléfiniques et ROOH tri-oléfiniques ( $C_8H_{12}O_3$ ) issus de l'oxydation de l'éther dibutylique**

Fragments	Exemples d'isomères
$C_8H_{11}O_2^+$ $m/z$ 139.0752	Perte d' $H_2O$ à partir des hydroperoxydes tri-oléfiniques protonés $C_8H_{13}O_3^+$ ( $m/z$ 157.0858)
$C_6H_9O^+$ $m/z$ 97.0652	Hydroperoxydes tri-oléfiniques 
$C_4H_5O^+$ $m/z$ 69.0334	Dicétones oléfiniques 
$C_4H_7O^+$ $m/z$ 71.0490	Dicétones oléfiniques 
$C_4H_5O_2^+$ $m/z$ 85.0289	Dicétones oléfiniques 

## j.2. Comparaison des dicétones oléfiniques et hydroperoxydes tri-oléfiniques

Les espèces  $C_8H_{13}O_3^+$  ( $m/z$  157.0858) ont été détectées dans les trois systèmes expérimentaux. Toutefois, plus d'isomères sont détectés en JSR comparé à ceux issus de la MCR et du moteur entraîné. Les pics à  $t_R = 6.76$  et  $7.20$  min (Figure IV. 19) peuvent correspondre à des hydroperoxydes tri-oléfiniques, comme indiqué précédemment. Toutefois, ces isomères ne sont pas détectés dans les échantillons issus de la MCR et du moteur entraîné. Ce résultat peut s'expliquer par l'instabilité des hydroperoxydes tri-oléfiniques dans ces deux systèmes réactionnels. Seuls quelques dicétones oléfiniques ( $t_R = 6.62, 7.10$  et  $9.10$  min) sont observés dans les échantillons issus du moteur et de la MCR.

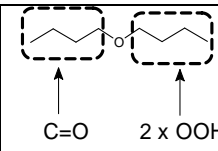
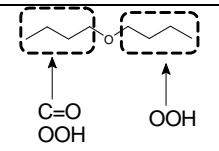
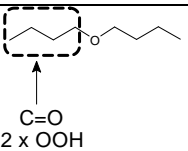
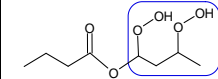
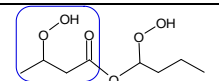
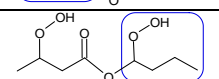
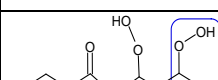
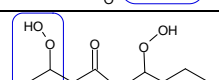
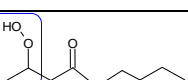
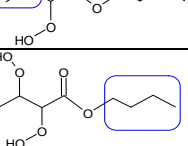

**Figure IV. 19. Comparaison des chromatogrammes  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions  $C_8H_{13}O_3^+$  ( $m/z$  157.0858) relatifs aux dicétones oléfiniques et hydroperoxydes tri-oléfiniques ( $C_8H_{12}O_3$ ), formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR, la MCR et le moteur**

k. Les céto-dihydroperoxydes (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>)

k.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

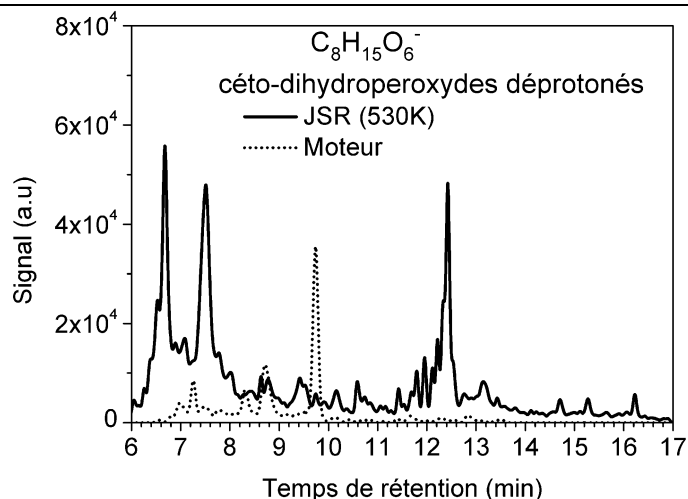
Les analyses UHPLC/HRMS (APCI positif et négatif) ont démontré la présence de plusieurs isomères C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub><sup>+</sup> (*m/z* 209.1021) et C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup> (*m/z* 207.0875) correspondant aux intermédiaires d'oxydation formés par la 3<sup>ème</sup> addition d'O<sub>2</sub> sur le radical du carburant, à savoir les céto-dihydroperoxydes (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>) (Figure S.24). Leur présence a été confirmée par les analyses MS/MS, comme le démontre le Tableau IV. 9. Ces espèces ont déjà été détectées par Tran et al.<sup>8</sup>, mais ces derniers n'ont pas indiqué le nombre d'isomères formés expérimentalement.

**Tableau IV. 9. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des céto-dihydroperoxydes (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>) issus de l'oxydation de l'éther dibutylique**

Fragments	t <sub>R</sub> (min)	Exemples d'isomères		
				
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup> <i>m/z</i> 121.0496	11.85, 12.80, 13.10		/	/
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> <i>m/z</i> 103.0389	6.60, 7.49, 7.85,	/		/
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> <i>m/z</i> 89.0594	7.30, 7.90, 12.52	/		/
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> <i>m/z</i> 61.0283	7.49, 7.90, 8.79, 9.44, 10.83, 12.25, 11.52, 12.55			
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup> <i>m/z</i> 57.0698	13.25, 14.80, 15.20	/	/	

k.2. Comparaison des céto-dihydroperoxydes (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>) formés dans le JSR et le moteur

L'analyse de l'échantillon issu du moteur entraîné a révélé la présence d'un faible signal d'ions C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup> (*m/z* 207.0875) (Figure IV. 20). La comparaison des isomères issus des deux systèmes réactionnels (JSR et moteur entraîné), démontre que la présence d'un nombre important d'isomères produits par le JSR (Figure IV. 20). Toutefois, on constate la présence d'isomères communs. L'échantillon issu du moteur entraîné a révélé la présence d'un très faible signal d'ions C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup> (analyses FIA/HRMS), mais aucun chromatogramme n'a pu être tracé en UHPLC/HRMS.



**Figure IV. 20.** Comparaison des chromatogrammes  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI négatif) des  $C_8H_{15}O_6^-$  ( $m/z$  207.0875) relatifs aux isomères céto-dihydroperoxydes ( $C_8H_{16}O_6$ ), formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR et le moteur

1. Les dicéto-hydroperoxydes ( $C_8H_{14}O_5$ )

1.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

La dégradation des céto-dihydroperoxydes ( $C_8H_{16}O_6$ ) peut former des dicéto-hydroperoxydes ( $C_8H_{14}O_5$ ) ( $C_8H_{16}O_6 + X^\bullet \rightarrow C_8H_{14}O_5 + XH + \bullet OH$ )<sup>8</sup>. Plusieurs pics relatifs aux isomères de ces derniers ont été détectés par UHPLC/HRMS (APCI positif et négatif) :  $C_8H_{15}O_5^+$   $m/z$  191.0915 et  $C_8H_{13}O_5^-$   $m/z$  189.0769 (Figure S.25). Leur présence a été démontrée par étude de leurs fragments (Tableau IV. 10).

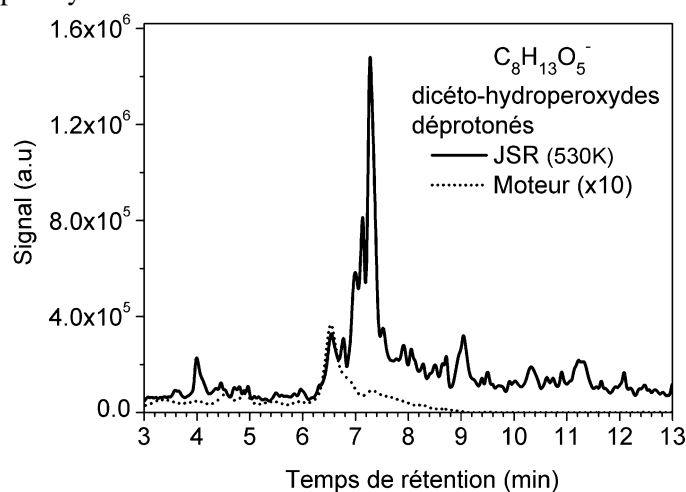
**Tableau IV. 10.** Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dicéto-hydroperoxydes ( $C_8H_{14}O_5$ ) issus de l'oxydation de l'éther dibutylique

Fragment	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères de dicéto-hydroperoxydes $C_8H_{14}O_5$
$C_8H_{13}O_4^+$ $m/z$ 173.0807	Tous les pics	Perte d' $H_2O$ à partir des dicéto-hydroperoxydes protonés $C_8H_{15}O_5^+$ ( $m/z$ 191.0915)
$C_6H_{11}O_2^+$ $m/z$ 115.0751	7.86 et 8.10	
$C_4H_9O_2^+$ $m/z$ 89.0594	De 6.87 à 7.87	
$C_4H_7O^+$ $m/z$ 71.0490	De 6.49 à 7.87	
$C_2H_5O_2^+$ $m/z$ 61.0280	De 6.88 à 8.38	
$C_4H_9^+$ $m/z$ 57.0698	De 6.49 à 8.38	
$C_3H_5O^+$ $m/z$ 57.0335	De 6.86 à 8.34	

## 1.2. Comparaison des dicéto-hydroperoxydes ( $C_8H_{14}O_5$ ) formés dans le JSR et le moteur entraîné

La Figure IV. 21 montre la présence d'isomères communs entre les dicéto-hydroperoxydes ( $C_8H_{14}O_5$ ) formés dans le JSR et le moteur entraîné ( $3 < t_R < 8$  min). Toutefois, plus d'isomères sont détectés dans le JSR ( $t_R > 8.50$  min). Un signal des ions  $C_8H_{13}O_5^-$  ( $m/z$  189.0769) a été détecté dans l'échantillon issu de la MCR, mais la mauvaise qualité des chromatogrammes nous a contraint à ne pas les présenter ici.

En comparant la Figure IV. 20 et la Figure IV. 21, on peut constater que l'intensité des dicéto-hydroperoxydes ( $C_8H_{14}O_5$ ) est plus importante que celle des ( $C_8H_{16}O_6$ ) céto-dihydroperoxydes (intensité maximale à  $1.5E6$  vs.  $\sim 6E4$ ), ce qui confirme les résultats trouvés par Tran et al.<sup>8</sup> (signal  $C_8H_{14}O_5 > C_8H_{16}O_6$ ). Cet aspect quantitatif est cohérent avec la décomposition des céto-dihydroperoxydes pour former des dicéto-hydroperoxydes.



**Figure IV. 21. Comparaison des chromatogrammes  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI négatif) des  $C_8H_{13}O_5^-$  ( $m/z$  189.0769) relatifs aux isomères dicéto-hydroperoxydes ( $C_8H_{14}O_5$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR et le moteur.**

### m. Les tricétones et autres isomères ( $C_8H_{12}O_4$ )

#### m.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

Les tricétones peuvent se former par dégradation des dicéto-hydroperoxydes ( $C_8H_{14}O_5$ ) :  $C_8H_{14}O_5 + X^\bullet \rightarrow C_8H_{12}O_4 + XH + \bullet OH$ . La présence de ces intermédiaires n'avait jamais été démontrée lors de l'oxydation de l'éther dibutylique. Toutefois, nos analyses UHPLC/HRMS (colonne chromatographique  $C_{18}$  et source d'ionisation APCI en mode positif) ont montré (Figure IV. 22) la présence de plusieurs espèces  $C_8H_{13}O_4^+$  ( $m/z$  173.0803). La structure chimique  $C_8H_{12}O_4$  pouvant correspondre aux isomères tricétones mais aussi aux CHPs di-oléfiniques, la fragmentation a révélé la présence de fragments issus de ces deux types d'isomères (Tableau IV. 11). On notera que la présence de ces espèces lors de l'oxydation des éthers n'ait pas été démontrée auparavant.



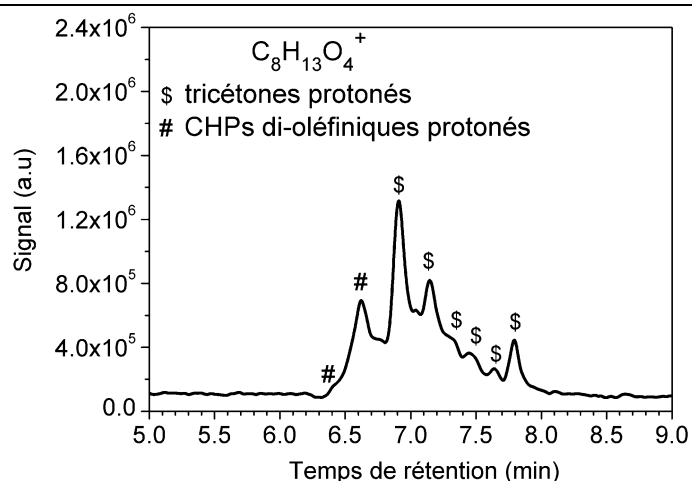


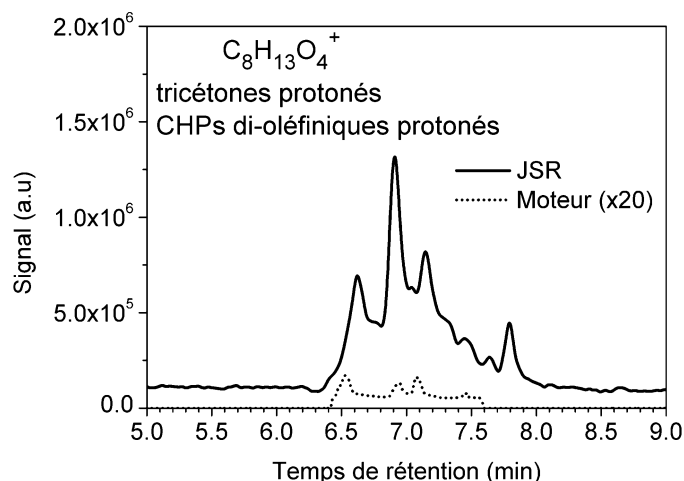
Figure IV. 22. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_8H_{13}O_4^+$  ( $m/z$  173.0803) correspondant aux tricétones et CHPs di-oléfiniques ( $C_8H_{12}O_4$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm,  $P=10$  atm,  $T=530$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau=1$  s).

Tableau IV. 11. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des isomères tricétones et CHPs di-oléfiniques ( $C_8H_{12}O_4$ ) issus de l'oxydation de l'éther dibutylique

Fragments	$t_R$ (min)	Tricétones		CHPs di-oléfiniques		
$C_4H_5O_3^+$ $m/z$ 101.0232	6.50	/	/	/		/
$C_4H_3O_3^+$ $m/z$ 99.0076	7.30, 7.40	/		/	/	/
$C_4H_7O_2^+$ $m/z$ 87.0437	6.60	/	/		/	/
$C_4H_5O_2^+$ $m/z$ 85.0283	De 6.70 à 7.90		/	/	/	
$C_4H_7O^+$ $m/z$ 71.0490	De 6.70 à 7.90		/	/	/	
$C_4H_5O^+$ $m/z$ 69.0334	6.60	/	/		/	/
$C_4H_9^+$ $m/z$ 57.0698	7.30, 7.40	/		/	/	/
$C_4H_7^+$ $m/z$ 55.0543	6.55	/	/	/		/

m.2. Comparaison des tricétones et CHPs di-oléfiniques ( $C_8H_{12}O_4$ ) formés dans le JSR et le moteur entraîné

La Figure IV. 23 révèle qu'en JSR plus d'isomères  $C_8H_{12}O_4$  sont détectés. En effet, les isomères à  $t_R=7.60-7.90$  min sont absents dans l'échantillon issu du moteur entraîné. Tout comme plusieurs intermédiaires d'oxydation cités précédemment, les isomères  $C_8H_{12}O_4$  présents dans l'échantillon MCR ont été détectés en FIA/HRMS, mais le faible signal n'a pas permis de tracer un chromatogramme en LC/HRMS.



**Figure IV. 23. Comparaison des chromatogrammes  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI positif) des  $C_8H_{13}O_4^+$  ( $m/z$  173.0803) relatifs aux isomères tricétones et CHPs di-oléfiniques ( $C_8H_{12}O_4$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR et le moteur.**

n. Les céto-trihydroperoxydes ( $C_8H_{16}O_8$ )

La présence des produits de 4<sup>ème</sup> addition d' $O_2$  sur le radical du carburant (éther dibutylique) n'avait jamais été démontrée expérimentalement. Ici, nos analyses FIA/HRMS ont révélé la présence d'un faible signal d'ions  $C_8H_{15}O_8^-$  ( $m/z$  239.0771) correspondant aux céto-trihydroperoxydes ( $C_8H_{16}O_8$ ). Les analyses LC/HRMS et MS/MS n'ont pas donné de résultats exploitables, en raison du faible signal. Il en est de même pour les échantillons issus de la MCR et du moteur, un signal  $C_8H_{15}O_8^-$  ( $m/z$  239.0771) a été détecté en FIA/HRMS mais aucun chromatogramme n'a pu être tracé.

o. Les dicéto-dihydroperoxydes ( $C_8H_{14}O_7$ )

o.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

Les analyses UHPLC/MS (APCI positif) ont révélé la co-élution d'au moins trois pics chromatographiques  $C_8H_{15}O_7^+$  ( $m/z$  223.0798) correspondant aux isomères dicéto-dihydroperoxydes ( $C_8H_{14}O_7$ ), comme le montre la Figure IV. 24. Les fragments issus des analyses MS/MS sont présentés dans le Tableau IV. 12. Ces intermédiaires d'oxydation peuvent être formés par décomposition des produits de 4<sup>ème</sup> addition d' $O_2$  sur le radical du carburant ( $C_8H_{16}O_8 + X \cdot \rightarrow C_8H_{14}O_7 + XH + \cdot OH$ ), leur présence n'avait jamais été mise en évidence par d'autres études.

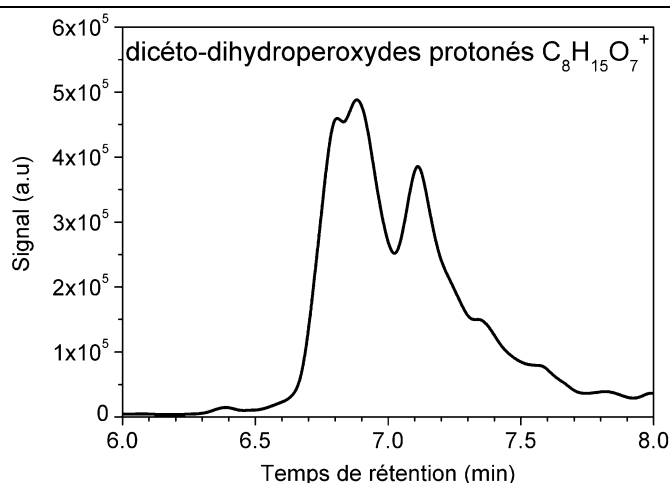


Figure IV. 24. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_8H_{15}O_7^+$  ( $m/z$  223.0798) relatifs aux dicéto-dihydroperoxydes ( $C_8H_{14}O_7$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm, P= 10 atm, T= 530 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1$  s).

Tableau IV. 12. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dicéto-dihydroperoxydes ( $C_8H_{14}O_7$ ) issus de l'oxydation de l'éther dibutylique

Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères de dicéto-dihydroperoxydes ( $C_8H_{14}O_7$ )			
		Diagram 1	Diagram 2	Diagram 3	Diagram 4
$C_6H_{11}O_4^+$ $m/z$ 147.0645	De 6.92 à 7.73		/	/	/
$C_4H_7O_3^+$ $m/z$ 103.0400	6.83, 6.97, 7.11, 7.40		/	/	/
$C_5H_9O_2^+$ $m/z$ 101.0593	6.83, 7.40	/	/	/	
$C_4H_5O_2^+$ $m/z$ 85.0281	Tous les pics	/		/	/
$C_3H_7O_2^+$ $m/z$ 75.0434	6.88, 7.40				/
$C_4H_7O^+$ $m/z$ 71.0490	6.78, 7.07, 7.25, 7.49, 7.73	/	/	/	
$C_2H_5O_2^+$ $m/z$ 61.0280	6.88, 6.97, 7.25, 7.35, 7.44				
$C_3H_5O^+$ $m/z$ 57.0335	Tous les pics			/	

## o.2. Comparaison des dicéto-dihydroperoxydes formés dans le JSR, la MCR et le moteur entraîné

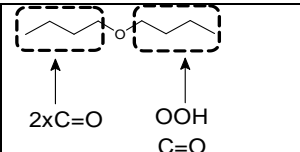
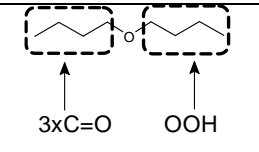
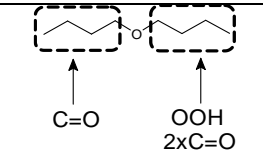
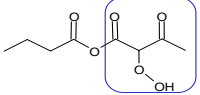
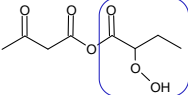
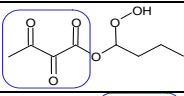
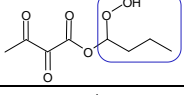
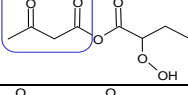
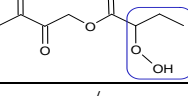
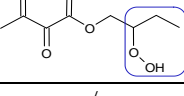
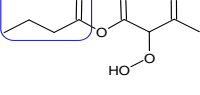
Des ions  $C_8H_{15}O_7^+$  ( $m/z$  223.0798) et  $C_8H_{13}O_7^-$  ( $m/z$  221.0666) ont été détectés lors des analyses par FIA/HRMS (APCI modes positif et négatif) des échantillons issus de la MCR et du moteur. Toutefois, en raison du faible signal, les analyses  $C_{18}$ -UHPLC/HRMS n'ont pas généré de chromatogrammes exploitables. Ceci indique une probable instabilité des espèces ayant plusieurs fonctions hydroperoxydes lors d'échantillonnage dans le moteur entraîné et la MCR.

 p. Les tricéto-hydroperoxydes ( $C_8H_{12}O_6$ )

## p.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

La décomposition des dicéto-dihydroperoxydes peut former des tricéto-hydroperoxydes ( $C_8H_{14}O_7 + X^{\cdot} \rightarrow C_8H_{12}O_6 + XH + \cdot OH$ ). Les analyses UHPLC/HRMS (APCI positif) ont révélé la présence de quelques isomères  $C_8H_{13}O_6^+$ ,  $m/z$  205.0807 (Figure S.26). Les analyses MS/MS ont révélé la présence de fragments pouvant correspondre aux isomères tricéto-hydroperoxydes ( $C_8H_{12}O_6$ ), comme indiqué dans le Tableau IV. 13. Toutefois, des fragments provenant de différents isomères ont été détectés à des temps de rétention identiques, ce qui révèle des co-élutions entre plusieurs isomères. Un très faible signal a été détecté dans les échantillons issus du moteur entraîné et de la MCR. Cependant, aucune comparaison ne peut être présentée.

**Tableau IV. 13. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des tricéto-hydroperoxydes ( $C_8H_{12}O_6$ ) issus de l'oxydation de l'éther dibutylique**

Fragments	Exemples d'isomères de tricéto-hydroperoxydes ( $C_8H_{12}O_6$ )		
			
$C_4H_5O_4^+$ $m/z$ 117.0781	/	/	
$C_4H_7O_3^+$ $m/z$ 103.0389		/	/
$C_4H_3O_3^+$ $m/z$ 99.0076	/		/
$C_4H_9O_2^+$ $m/z$ 89.0594	/		/
$C_4H_5O_2^+$ $m/z$ 85.0289		/	/
$C_3H_7O_2^+$ $m/z$ 75.0434			/
$C_4H_7O^+$ $m/z$ 71.0490	/	/	

$C_3H_3O_2^+$ $m/z$ 71.0127			
$C_3H_5O^+$ $m/z$ 57.0335		/	

q. Les ROH ( $C_8H_{18}O_2$ )

q.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

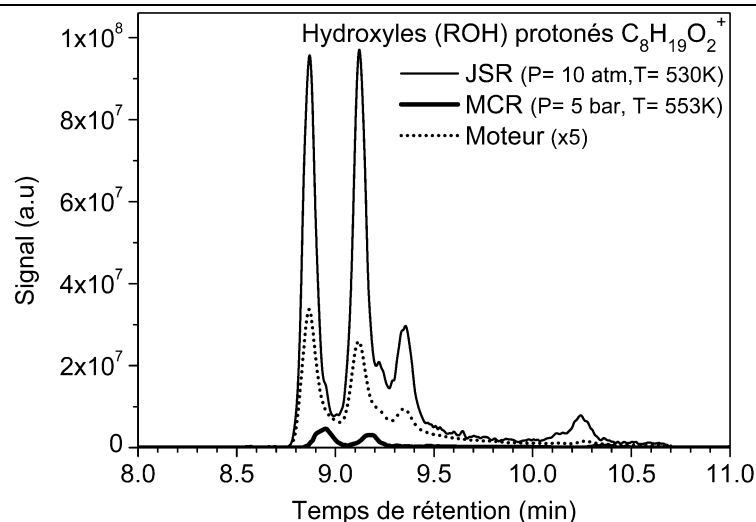
Des espèces hydroxylées (ROH) ( $C_8H_{18}O_2$ ) peuvent se former pendant l'oxydation à basse température des carburants ( $RH + X \cdot \rightarrow R \cdot + XH$ ,  $R \cdot + O_2 \rightarrow ROO \cdot$ ,  $ROO \cdot + R' \cdot \rightarrow ROH + R' \cdot$  + O<sub>2</sub>). Un signal correspondant à ces isomères a été détecté en UHPLC/HRMS (APCI positif) ( $C_8H_{19}O_2^+$ ,  $m/z$  147.1378), comme indiqué par la Figure S.27. La fragmentation de ces derniers a permis de confirmer leur présence et d'en identifier deux (Tableau IV. 14). La formation de ces espèces n'est habituellement pas considérée dans les études relatives à la chimie de la combustion. Ainsi, aucune comparaison ne peut être établie.

**Tableau IV. 14. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des hydroxydes (ROH) ( $C_8H_{18}O_2$ ) issus de l'oxydation de l'éther dibutyle**

Isomères ROH protonés ( $C_8H_{19}O_2^+$ , $m/z$ 147.1378) et $t_R$	$C_8H_{17}O^+$ $m/z$ 129.1270 [ $C_8H_{19}O_2^+ - H_2O$ ]	$C_5H_{11}O^+$ $m/z$ 87.0809 [ $C_8H_{17}O^+ - C_3H_6$ ]	$C_4H_9O^+$ $m/z$ 73.0654 [ $C_8H_{17}O^+ - C_4H_8$ ]	$C_4H_9^+$ $m/z$ 57.0698 [ $C_8H_{17}O^+ - C_4H_8O$ ]
 8.90 min		/		
 9.10 min				
 9.10 min				
 9.10 min				

q.2. Comparaison des ROH ( $C_8H_{18}O_2$ ) formés dans le JSR, la MCR et le moteur entraîné

La Figure IV. 25 indique une très bonne correspondance entre les différents isomères  $C_8H_{19}O_2^+$  ( $m/z$  147.1378) formés et détectés dans les trois systèmes réactionnels. Les isomères ayant un temps de rétention de 8.90 et 9.10 min sont majoritaires dans chacun des trois systèmes.



**Figure IV. 25. Comparaison des chromatogrammes C<sub>18</sub>-UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> (*m/z* 147.1378) relatifs aux isomères hydroxylés (ROH) (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR, la MCR et le moteur.**

## 2.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec les profils issus de la modélisation cinétique

Dans ce paragraphe, les profils expérimentaux des intermédiaires oxygénés formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (2500 ppm, P= 10 atm, T= 460-780 K,  $\phi=2$  et  $\tau= 1$  s) sont présentés et comparés à ceux obtenus avec le modèle développé par Thion et al.<sup>7</sup> et le cas échéant aux analyses GC et FTIR. Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau S.8.

La Figure IV. 26 montre une bonne adéquation entre les profils (GC, LC et modèle) de consommation du carburant. De plus, il semblerait y avoir l'apparition de deux zones de CNT (~550-600 K et ~660-760 K) dans nos conditions expérimentales, ce qui est cohérent avec les résultats de Thion et al.<sup>7</sup>. Les résultats expérimentaux indiquent que la consommation de l'éther dibutylique passe par plusieurs phases : une forte consommation entre 450 et ~550 K, une légère stabilisation entre ~550 et 600 K, une deuxième augmentation de la consommation entre ~620 et 640 K, puis se stabilise à nouveau entre ~660 et 720 K. Au-delà de cette température on note une augmentation de la consommation du carburant qui correspond au passage du CNT à l'oxydation de haute température (>700 K).

Les profils HRMS de l'ensemble des espèces hydroperoxydiques, hydroperoxydes (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>), dihydroperoxydes (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>), hydroperoxydes oléfiniques (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>) et dihydroperoxydes oléfiniques (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>), présentent un maximum de production à 540 K, ce qui correspond à l'amplitude maximale de la première flamme froide. De plus, il est intéressant de remarquer que dans la zone de la deuxième flamme froide, la production de quelques intermédiaires croît légèrement. D'un point de vue quantitatif, on peut noter que le signal de l'ensemble des espèces hydroperoxydiques oléfiniques (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3,5</sub>) est supérieur à celui des ROOH et di-ROOH (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3,5</sub>), ce résultat suggère une production élevée des espèces oléfiniques ou une meilleure stabilité.

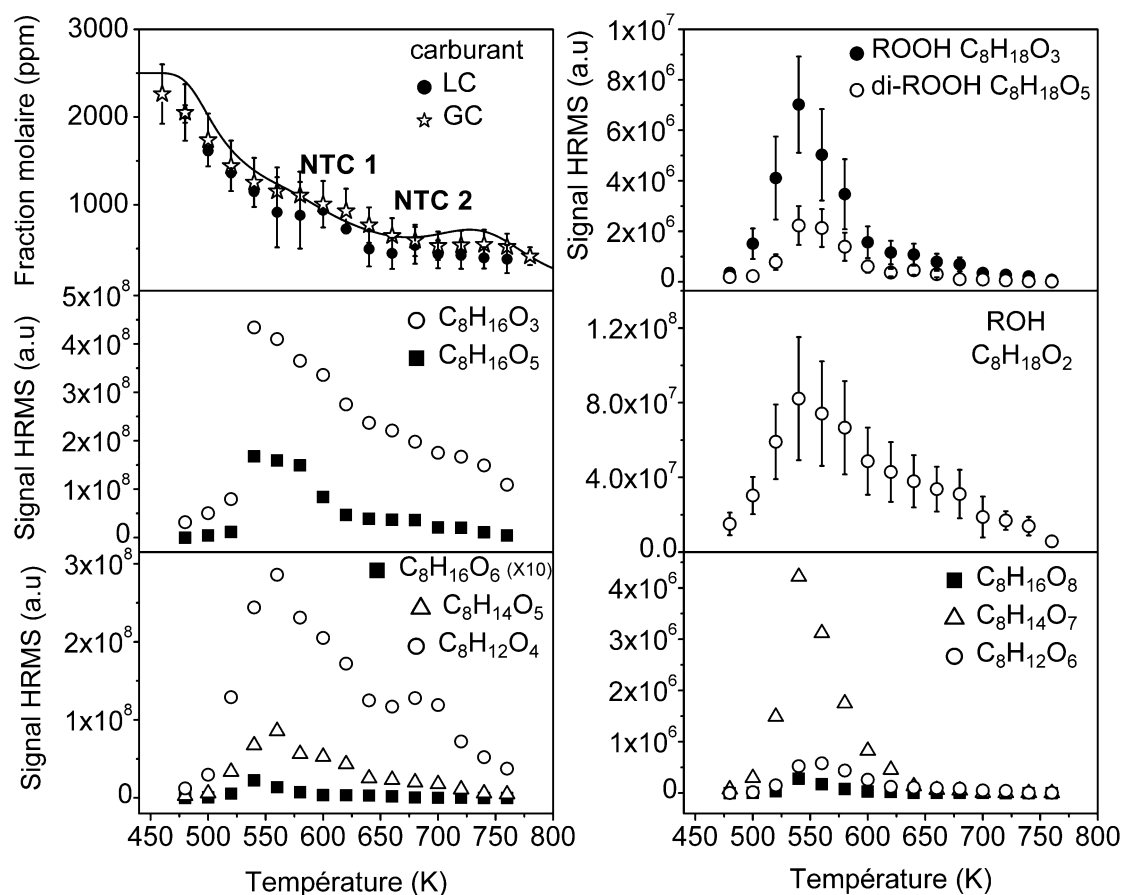
Les profils de plusieurs produits de 3<sup>ème</sup> addition d'O<sub>2</sub> sur les radicaux du carburant ont été tracés (Figure IV. 26). Les résultats montrent que les céto-dihydroperoxydes (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>) sont présents en très petite quantité par rapport à ses produits de dégradation, à savoir les dicéto-hydroperoxydes (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>) et tricétones (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>). De plus, leur production maximale est observée à des températures différentes (540 K pour C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> vs. 560 K pour C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> et C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>). Cette observation peut s'expliquer par une énergie d'activation globale non-nulle pour la métathèse C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> + X<sup>\*</sup> et la décomposition du radical formé  $\cdot\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_6 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5 + \cdot\text{OH}$ .

Les profils des produits de 4<sup>ème</sup> addition d'O<sub>2</sub> sur les radicaux du carburant (Figure IV. 26) montrent que les céto-trihydroperoxydes (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>) et leurs produits de dégradation (dicéto-dihydroperoxydes

( $C_8H_{14}O_7$ ) et tricéto-hydroperoxydes ( $C_8H_{12}O_6$ )) donne des niveaux de signal différents :  $C_8H_{14}O_7 \gg C_8H_{12}O_6 > C_8H_{16}O_8$ . Aussi, les températures de formation maximale diffèrent (540 K pour  $C_8H_{16}O_8$  et  $C_8H_{14}O_7$  vs. 560 K pour  $C_8H_{12}O_6$ ).

La comparaison des profils expérimentaux des produits issus des 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> additions d' $O_2$  ( $C_8H_{16}O_6$  et  $C_8H_{16}O_8$ ) nous permet de constater un maximum de formation à 540 K, identique à celui des différents hydroperoxydes ( $C_8H_{18}O_{3,5}$ ) et hydroperoxydes oléfiniques ( $C_8H_{16}O_{3,5}$ ).

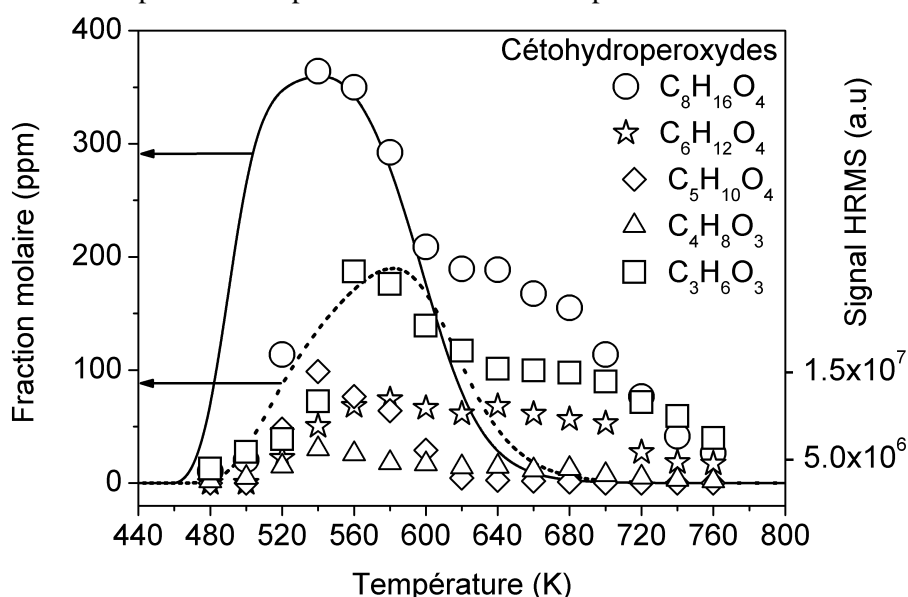
Le profil expérimental des ROH ( $C_8H_{18}O_2$ ) indique une production maximale à 540 K, similaire à celle espèces hydroperoxydiques ( $C_8H_{16}O_{3,5}$  et  $C_8H_{18}O_{3,5}$ ) et des HOMs ( $C_8H_{14}O_7$  et  $C_8H_{16}O_{6,8}$ ).



**Figure IV. 26. Comparaison entre la fraction molaire (et signaux HRMS) de consommation de l'éther dibutyle obtenue par le modèle (trait) et les analyses GC et LC (symboles). Profils expérimentaux HRMS de quelques espèces poly-oxygénées formées lors de l'oxydation de l'éther dibutyle en JSR (2500 ppm, P= 10 atm, T= 460-780 K,  $\phi=2$  et  $\tau=1$  s). Le signal HRMS du carburant a été normalisé par rapport aux fractions molaires obtenues en GC. Les erreurs expérimentales HRMS sont estimées à 40 %.**

Plusieurs CHPs de faible masse ont été détectés en LC/HRMS (APCI positif et négatif) (Figure S.28), et ont été caractérisés par échanges H/D et dérivation à la DNPH (Tableau S.5). Les profils des CHPs ( $C_8H_{16}O_4$ ) et des autres CHPs de faibles masses ( $C_3H_6O_3$ ,  $C_4H_8O_3$ ,  $C_5H_{10}O_4$ ,  $C_6H_{12}O_4$ ), issus de la décomposition des CHPs  $C_8H_{16}O_4$  (Schéma S.1), sont présentés sur la Figure IV. 27. Seulement, la formation des CHPs  $C_3H_6O_3$  et  $C_8H_{16}O_4$  a été considérée par le modèle de Thion et al.<sup>7</sup>. On constate une bonne représentation des CHPs  $C_8H_{16}O_4$  par le modèle, entre 480 et 600 K. En effet, ces CHPs se forment à une température maximale identique (540 K). Les résultats expérimentaux indiquent une baisse de la production des CHPs  $C_8H_{16}O_4$  entre 540 et ~620 K, bien reproduite par le modèle. Au-delà, on observe une nouvelle production de  $C_8H_{16}O_4$  non reproduite par le modèle<sup>7</sup>. La cause de ce désaccord n'a pas été identifiée mais pourrait être dû à la production d'autres isomères de CHPs  $C_8H_{16}O_4$ .

Le profil expérimental des CHPs  $C_3H_6O_3$ , présente un léger décalage ( $\sim 20$  K) avec celui du modèle. En effet, le modèle<sup>7</sup> prévoit une formation maximale à  $\sim 580$  K, mais les données HRMS indiquent 560 K. De plus, les résultats expérimentaux révèlent qu'après une diminution de leur production entre 560 et 640 K, cette dernière se stabilise dans la région 640-680 K, avant de diminuer à nouveau ( $>700$  K). Les profils HRMS des autres CHPs ( $C_4H_8O_3$ ,  $C_5H_{10}O_4$ ,  $C_6H_{12}O_4$ ) révèlent que ces derniers se forment à des températures maximales différentes. Les CHPs  $C_4H_8O_3$  et  $C_5H_{10}O_4$  présentent un maximum de formation à 540 K, identiques à celle des CHPs  $C_8H_{16}O_4$ . Cependant, les CHPs  $C_6H_{12}O_4$  se forment dans un premier temps à 580 K, diminuent entre 580 et 620 K, puis augmentent légèrement jusqu'à 640 K avant de décroître lentement entre 660 et 700 K. Enfin, au-delà de 700 K, on note une baisse significative de leur production. On peut noter que la production, en deux étapes, des CHPs  $C_3H_6O_3$ ,  $C_6H_{12}O_4$  et  $C_8H_{16}O_4$ , concorde avec le profil de consommation du carburant, qui présente deux CNT. Toutefois, la production des CHPs  $C_4H_8O_3$  et  $C_5H_{10}O_4$  semble ne pas être affectée par ce double CNT. Les résultats pourraient s'expliquer par la production des CHPs  $C_3, C_5, C_6$  à partir de différents CHPs  $C_8H_{16}O_4$  (Schéma S.1) eux-mêmes pouvant être produits à différentes températures.



**Figure IV. 27.** Comparaison des fractions molaires simulées et des signaux HRMS des CHPs  $C_3H_6O_3$ ,  $C_4H_8O_3$ ,  $C_5H_{10}O_4$ ,  $C_6H_{12}O_4$  et  $C_8H_{16}O_4$  formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (2500 ppm,  $P= 10$  atm,  $T= 460-780$  K,  $\phi=2$  et  $\tau= 1$  s). Le profil simulé du  $C_8H_{16}O_4$  est représenté par un trait continu, et celui du  $C_4H_8O_3$  par des tirets. Les résultats expérimentaux sont représentés par des symboles (erreurs expérimentales 40 %).

La Figure IV. 28, présente, quant à elle, les profils de fraction molaire ou du signal HRMS d'autres intermédiaires d'oxydation, comme les dicétones et les éthers cycliques. Les dicétones se forment majoritairement de la décomposition des CHPs ( $CHPs + X^{\bullet} \rightarrow$  dicétones +  $HX + OH^{\bullet}$ ). Le profil d'anhydride butyrique indique que sa production augmente entre 460 et  $\sim 520$  K, se stabilise jusqu'à  $\sim 680$  K, puis diminue légèrement au-delà de 680 K. Le profil de la somme des autres dicétones, montre une allure qui diffère. Leur production s'accroît entre 460 et 520 K, se stabilise entre  $\sim 520$  et 600 K, puis augmente jusqu'à 640 K et rediminue progressivement jusqu'à 780 K. Ces différentes phases de production peuvent être expliquées par la présence de deux CNT dans nos conditions expérimentales (2500 ppm d'éther dibutylique,  $P= 10$  atm,  $T= 460-780$  K,  $\phi=2$  et  $\tau= 1$  s) et leur production par différentes voies et à différentes températures.

Concernant la production des éthers cycliques ( $C_8H_{16}O_2$ ), le modèle de Thion et al.<sup>7</sup> prévoit la formation de 10 isomères. Toutefois, les analyses GC ont permis d'identifier seulement deux isomères, et les analyses LC ; cinq. On peut noter que le modèle sous-estime la production des éthers cycliques



(maximum ~40 ppm), car malgré l'identification de seulement deux isomères par GC, cette dernière révèle une production maximale d'environ 70 ppm. De plus, on remarque un écart entre la température de production maximale prédite par le modèle (720 K) et celle observée expérimentalement (640 K pour la GC et 680 K pour la LC). Considérant la différence du nombre d'isomères pris en compte par le modèle, les analyses GC et LC, ce décalage ne semble pas incohérent. En effet, les divers isomères d'éthers cycliques peuvent présenter des températures de formation maximale différentes, ce qui peut expliquer les écarts de température observés entre les résultats obtenus par GC (2 isomères seulement) et par LC.

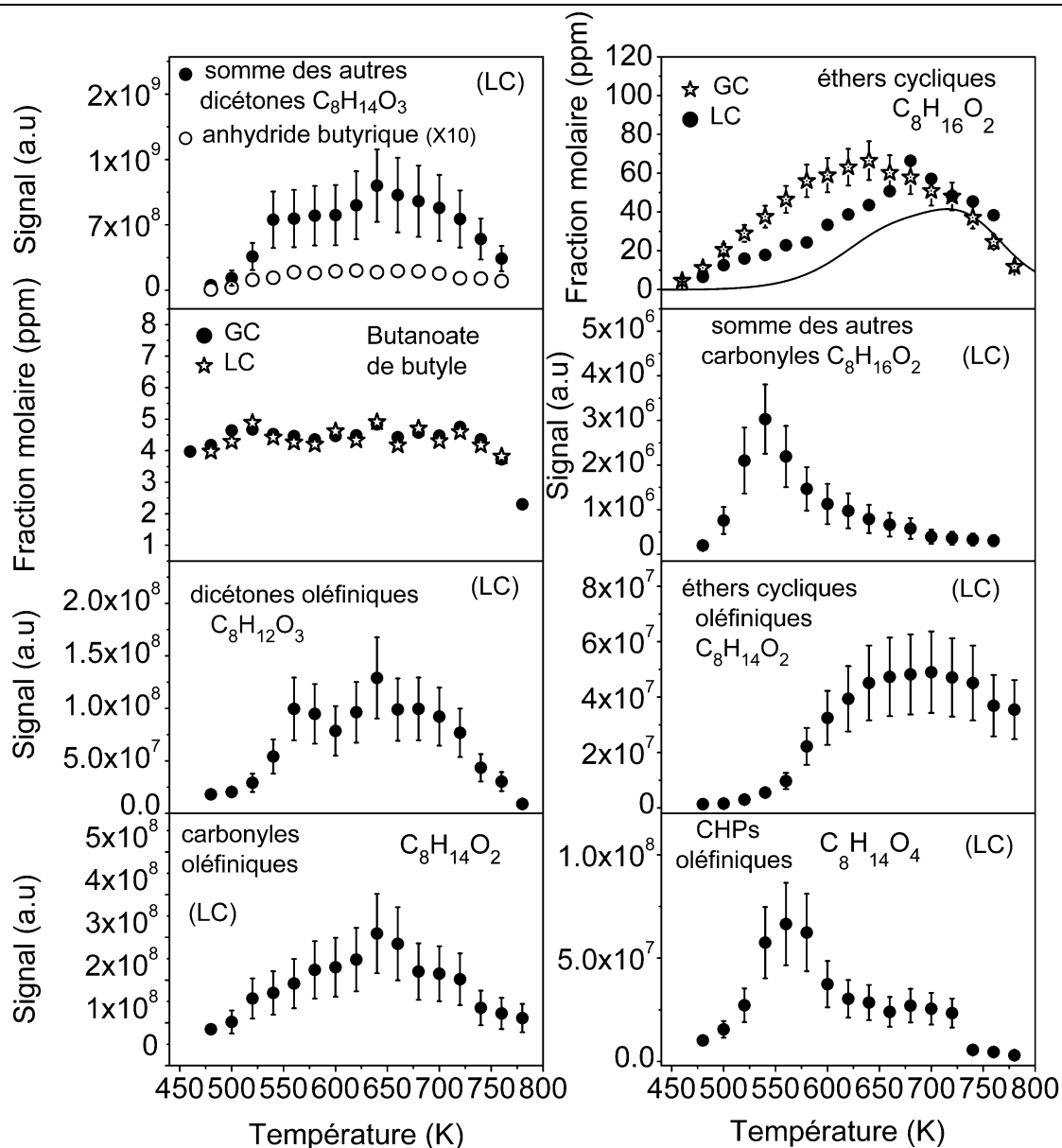
Le profil des composés carbonylés ( $C_8H_{16}O_2$ ), isomères des éthers cycliques, montre une parfaite cohérence entre les profils GC et LC du butanoate de butyle. La production de ce dernier est très faible (entre ~3 et 5 ppm) et fluctue légèrement en fonction de la température du JSR. Sa fraction molaire augmente entre 460 et 520 K, décroît légèrement entre 520 et 580 K, puis présente de légères variations entre 600 et 720 K, avant de diminuer jusqu'à 2 ppm à 780 K. Le profil HRMS de la somme des autres composés carbonylés ( $C_8H_{16}O_2$ ) présente une production maximale à 540 K, similaire à celle des CHPs ( $C_8H_{16}O_4$ ) et des espèces hydroperoxydiques ( $C_8H_{18}O_{3,5}$  et  $C_8H_{16}O_{3,5,7}$ ) (température déterminée expérimentalement). Toutefois, l'allure du profil diffère de celui du butanoate de butyle. Ce dernier pouvant résulter de la décomposition d'autres espèces formées majoritairement entre ~600 et 720 K.

Le profil HRMS des dicétones oléfiniques ( $C_8H_{12}O_3$ ) montre une allure similaire à celle des dicétones ( $C_8H_{14}O_3$ ), et une production en deux étapes : une première production à ~540 K puis une seconde à ~640 K.

Le profil HRMS des éthers cycliques oléfiniques ( $C_8H_{14}O_2$ ) révèle une allure similaire à celle des éthers cycliques ( $C_8H_{16}O_2$ ), leur production atteint son optimum vers 680-700 K.

Les analyses HRMS des carbonylés oléfiniques ( $C_8H_{14}O_2$ ) indiquent que leurs profils diffèrent de celui des composés carbonylés  $C_8H_{16}O_2$ . En effet, on note un écart d'environ 100 K entre leurs deux températures de production maximale (640 K vs. 540 K). Ceci peut être dû à la production des dicétones oléfiniques à partir d'espèces formées entre 560-700 K.

La production des CHPs oléfiniques ( $C_8H_{14}O_4$ ) est quant à elle optimale à ~560 K, légèrement supérieure à celle des CHPs ( $C_8H_{16}O_4$ ) (540 K, voir Figure IV. 27). Toutefois, tout comme pour les CHPs et plusieurs autres intermédiaires d'oxydation, on note une légère augmentation de leur production entre ~650 et 720 K, ce qui correspond à leur production dans la 2<sup>ème</sup> flamme froide.



**Figure IV. 28. Profils des dicétones ( $C_8H_{12,14}O_3$ ), éthers cycliques et composés carbonyles ( $C_8H_{14,16}O_2$ ) et CHPs oléfiniques ( $C_8H_{14}O_4$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique en JSR (2500 ppm,  $P = 10$  atm,  $T = 460-780$  K,  $\phi = 2$  et  $\tau = 1$  s). Le signal HRMS a été normalisé par rapport aux fractions molaires maximales obtenues en GC.**

D'autres intermédiaires d'oxydation (2-butanone, formaldéhyde, acétaldéhyde, acide acétique, acétone etc.) ont été identifiés par LC/HRMS. Leurs profils ont été comparés à ceux obtenus par GC, FTIR ainsi que par le modèle de Thion et al.<sup>7</sup> (Figure S.29). De plus, les intermédiaires d'oxydation, non détectés par l'orbitrap Q-Exactive® ( $m/z < 50$  ou non ionisables par l'APCI), ont été identifiés par GC/FTIR et leurs profils tracés et comparés au modèle de Thion et al.<sup>7</sup> (Figure S.30 et Figure S.31).

- Dans cette section, nous avons constaté qu'en dépit des différences d'intensité de signal liées à des conditions expérimentales variées, la majorité des isomères des intermédiaires d'oxydation du DBE se forment dans les trois systèmes réactionnels (JSR, MCR et moteur entraîné). Ce résultat démontre que les processus d'oxydation mis en jeu dans ces trois dispositifs expérimentaux sont similaires, voire identiques.

### 3. Le THF (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)

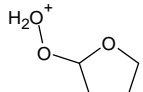
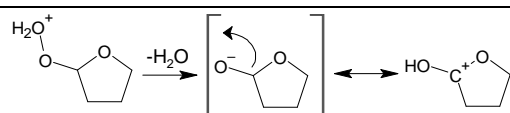
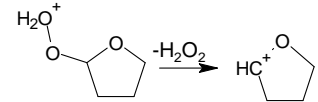
#### 3.1. Analyse et caractérisation des intermédiaires d'oxydation par HRMS

Les différentes conditions analytiques ayant permis d'optimiser la séparation chromatographique des intermédiaires formés lors de l'oxydation du THF sont fournies en Annexe (Figures S.32, S.33, S.34, S.35 et Tableau S.9). Un Tableau récapitulatif des résultats de caractérisation (échanges H/D et dérivation DNPH) des intermédiaires d'oxydation du THF, y est aussi présenté (Tableau S.10). Dans la partie qui suit, seuls les résultats d'analyse UHPLC/HRMS et MS/MS sont présentés.

##### a. Les diols et hydroperoxydes (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>)

La présence des hydroperoxydes (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) dans les échantillons issus de l'oxydation du THF dans le JSR a été confirmée lors des analyses LC/HRMS (APCI positif). La présence d'au moins deux isomères C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 105.0545) a été mise en évidence (Figure S.35). La caractérisation des hydroperoxydes fut possible par étude des fragments formés lors des analyses MS/MS (Tableau IV. 15). Ces résultats confirment ceux trouvés par Fenard et al.<sup>10</sup> et Molera et al.<sup>11</sup>. Un très faible signal de diols (Tableau S.10), isomères des ROOH, a été détecté lors de l'échange H/D (présence de deux échanges H/D).

**Tableau IV. 15. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des diols et hydroperoxydes (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) issus de l'oxydation du THF**

Exemple d'intermédiaire d'oxydation	Fragments, <i>m/z</i>	Exemples d'identification des fragments sur les ROOH protonés C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> ( <i>m/z</i> 105.0545)
Hydroperoxyde protoné C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> <i>m/z</i> 105.0545 	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> <i>m/z</i> 87.0440	
	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup> <i>m/z</i> 71.0490	

##### b. Les hydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-carbonylés (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>)

Le modèle de Fenard et al.<sup>10</sup> prévoit la formation de trois dihydrofurane hydroperoxydes, tel que le 2,3-DHF hydroperoxyde qui a été identifié expérimentalement lors de plusieurs études<sup>12 13</sup>. Nos analyses LC/HRMS (APCI positif) révèlent (Figure S.36) la présence de plusieurs isomères C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 103.0388). De plus, la dérivation à la DNPH a révélé la présence d'un isomère hydroxy-carbonylé.

##### c. Les dihydroperoxydes (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>)

Les analyses FIA/HRMS (APCI positif et négatif) ont détecté des traces d'espèces C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub><sup>+</sup> (*m/z* 137.0444) et C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub><sup>-</sup> (*m/z* 135.0298), pouvant correspondre aux isomères di-ROOH (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>). La présence de ces derniers fut uniquement observée dans les échantillons à 560 et 570 K (intensité ~6E2 vs. 3E3). La formation de ces intermédiaires n'avait jamais été évoquée dans d'autres études expérimentales et ne figure pas dans le modèle développé par Fenard et al.<sup>10</sup>

##### d. Les carbonylés et autres isomères (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)

Les analyses LC/HRMS (APCI positif) ont révélé (Figure S.37) la présence d'une co-élution d'au moins deux espèces C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> (*m/z* 87.0438). L'analyse de standards a confirmé la présence des deux

cétones DHF-3-one (oxolane-3-one) et  $\gamma$ -butyrolactone. Toutefois, la formation d'éthers bicycliques (i.e. 3,4-epoxy-THF) n'a pu être confirmée en raison d'absence de standards.

e. Les CHPs ( $C_4H_6O_4$ )

Les analyses LC/HRMS (APCI en mode positif) ont démontré la présence de plusieurs pics chromatographiques relatifs aux isomères CHPs ( $C_4H_7O_4^+$ ,  $m/z$  119.0338) formés lors de l'oxydation à basse température du THF, comme le démontre la Figure IV. 29. L'étude réalisée par Hansen et al.<sup>14</sup> a démontré une formation sélective de ces isomères CHPs ( $\alpha\alpha' > \alpha\beta' > \beta\alpha' > \alpha\beta > \beta\alpha > \beta\beta'$ ) (voir Tableau IV. 16). À partir de la Figure IV. 29, on peut constater la présence d'un pic majoritaire à 4.28 min, suivi d'une co-élution d'au moins deux composés entre 4.45 et 4.52 min, et enfin deux pics minoritaires à 5.06 et 5.20 min. Les analyses MS/MS (10 eV) ont révélé la formation de fragments caractéristiques de ces isomères :  $C_4H_5O_2^+$  ( $m/z$  85.0281),  $C_3H_5O_2^+$  ( $m/z$  73.0282),  $C_3H_5O^+$  ( $m/z$  57.0335),  $C_3H_3O^+$  ( $m/z$  55,0179). Toutefois, aucune identification formelle n'a pu aboutir, en raison de présence de fragments identiques pour chaque isomère, comme le démontre le Tableau S.11. L'étude réalisée par Molera et al.<sup>11</sup> révèle la présence d'acide succinique, un isomère des CHPs ( $C_4H_6O_4$ ). Toutefois, nos analyses LC/HRMS de son standard a démontré l'absence de ce dernier dans nos échantillons.

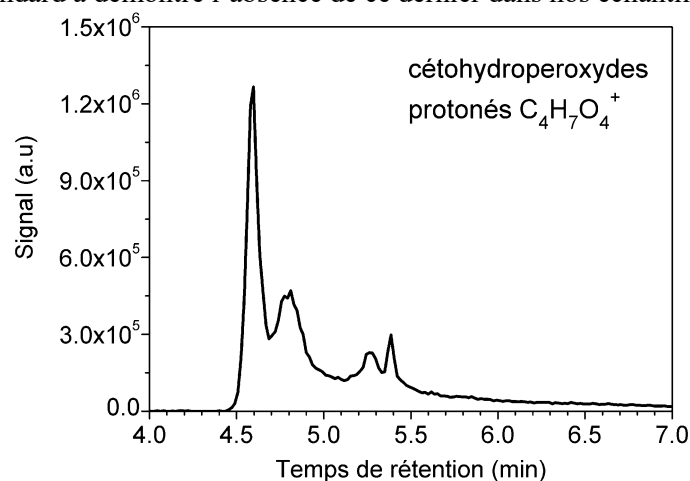


Figure IV. 29. Signal LC/HRMS des isomères  $C_4H_7O_4^+$  ( $m/z$  119.0338) relatifs aux CHPs ( $C_4H_6O_4$ ) formés lors de l'oxydation du THF dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $T = 590$  K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 2$  s).

Tableau IV. 16. Structures chimiques des six isomères CHPs ( $C_4H_6O_4$ ) formés lors de l'oxydation du THF

Radical formé par l'arrachage d'un atome d'hydrogène sur le THF	
Position $\alpha$	Position $\beta$
Structure des CHPs $C_4H_6O_4$	
$\alpha, \beta$	$\beta, \alpha$
$\alpha, \beta'$	$\beta, \beta'$
$\alpha, \alpha'$	$\beta, \alpha'$

f. Les CHPs oléfiniques (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)

La formation des CHPs oléfiniques (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) n'a pas été prévue par le modèle de Fenard et al.<sup>10</sup> et n'a jamais été démontrée dans d'autres études. Les analyses FIA/HRMS (APCI positif) ont révélé la présence des espèces C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> (*m/z* 117.0181) dans les échantillons à 550, 560 et 570 K. En raison du faible signal (~1E5), les analyses LC/HRMS et MS/MS n'ont pas abouti à identifier le nombre d'isomères et les fragments caractéristiques des CHPs oléfiniques. Toutefois, la caractérisation de ces derniers fut possible par dérivation de la fonction carbonyle par la DNPH et échanges H/D avec l'hydrogène de la fonction OOH (Tableau S.10).

g. Les dicétones (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)

Les analyses LC/HRMS ont révélé la présence d'environ 4 isomères C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 101.0232) (Figure S.38). Ces derniers peuvent correspondre aux dicétones (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) formés par décomposition des CHPs (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>), mais n'ont pas pu être identifiés en raison de l'indisponibilité des standards (i.e. anhydride succinique formé par le CHP α, α'). Toutefois, la dérivation à la DNPH a confirmé la présence de fonctions carbonyles (Tableau S.10).

h. Les HOMs

Des traces d'espèces pouvant correspondre aux HOMs céto-dihydroperoxydes (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>) et dicétohydroperoxydes (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>) ont été détectées lors des analyses par injection directe (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup> avec *m/z* 149.0093 et C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>5</sub><sup>-</sup> avec *m/z* 130.9987). Toutefois, en raison du faible signal, il n'a pas été possible de tracer leurs profils.

i. Autres intermédiaires d'oxydation (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O)

Plusieurs espèces C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sup>+</sup> (*m/z* 71.0490) ont été détectées dans les échantillons d'oxydation du THF (Figure S.39). Les deux isomères 2,3- et 3,5-DHF ont été identifiés par analyse de leurs standards (une proposition de voie de formation est présentée sur le Schéma S.2). En dépit d'absence d'autres standards, la caractérisation des isomères restants (i.e. cyclopropane carboxaldéhyde et 2-buténal ou crotonaldéhyde), 3-butène-2-one (MVC), cyclobutanone) a été menée. La dérivation à la 2,4-DNPH (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>) a révélé la présence de plusieurs dérivés C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (APCI mode négatif C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub><sup>-</sup> *m/z* 249.0634) (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O + DNPH (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>) ⇌ C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O), ce qui démontre que les isomères C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O restants présentent une fonction carbonyle (Figure S.40).

### 3.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec les profils issus de la modélisation cinétique

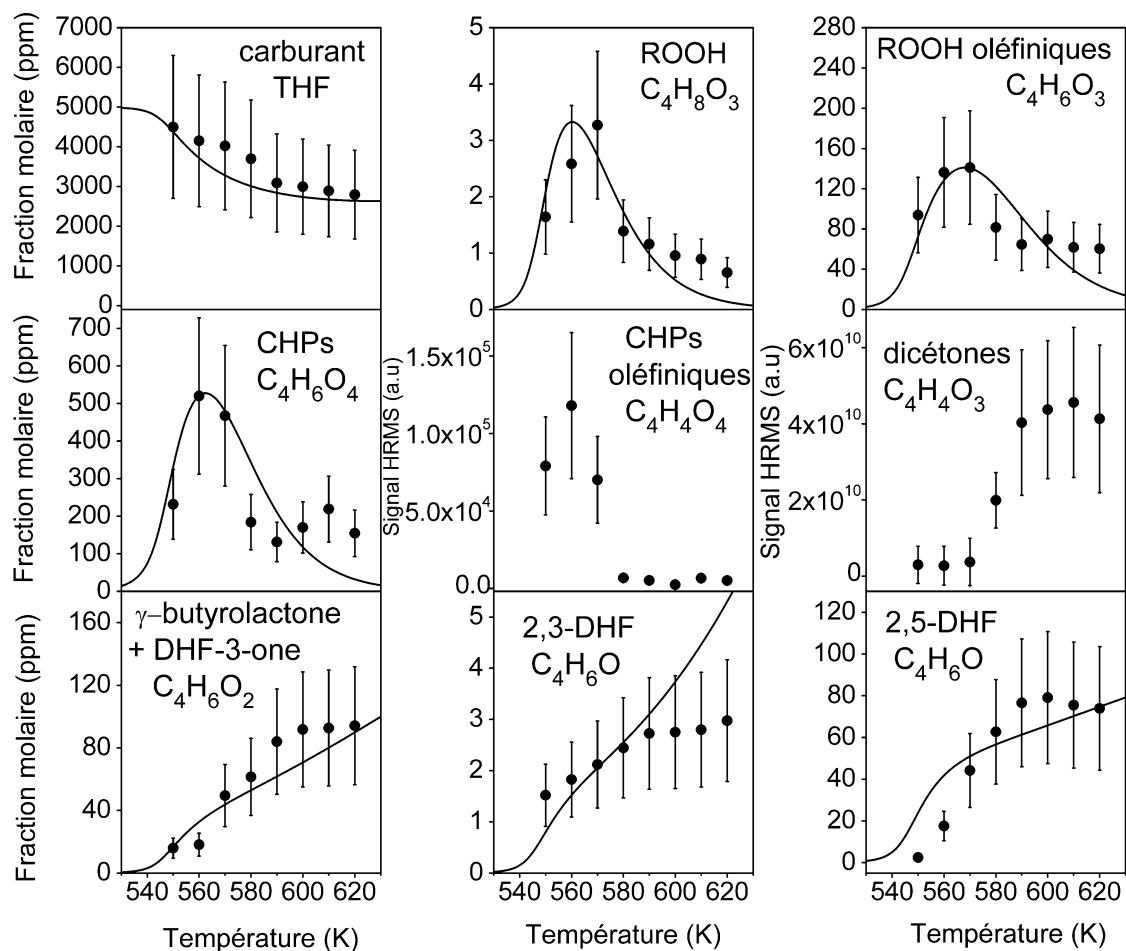
La Figure IV. 30 présente les résultats obtenus en réacteur auto-agité (5000 ppm de THF, 10 atm, T= 550-620 K, φ = 0,5, τ = 2 s). Les profils ont été comparés à ceux obtenus en utilisant le modèle développé par Fenard et al.<sup>10</sup>. On constate un bon accord entre les données expérimentales et le modèle. En effet, d'un point de vue qualitatif, et hormis les erreurs de mesures évaluées à 40%, la forme des profils est assez similaire, la consommation du carburant et la production des intermédiaires d'oxydation sont bien reproduites par le modèle.

Les hydroperoxydes oléfiniques (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) s'accumulent jusqu'à 570 K et les CHPs (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>) jusqu'à 560 K, en accord avec la modélisation. Tandis que la production des hydroperoxydes (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) est estimée maximale à 570 K, les analyses HRMS montrent une formation maximale à 580 K.

La production des CHPs oléfiniques (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) n'a pas été considérée dans le modèle cinétique<sup>10</sup>, car ces espèces se forment probablement par des voies minoritaires. Cette hypothèse a été confirmée par les analyses HRMS qui démontrent un très faible signal. Toutefois, leur profil HRMS a pu être tracé et

révèle que leurs formations est maximale à 560 K, température de production optimale des hydroperoxydes et des CHPs.

Concernant les isomères 2,3-DHF et 2,5-DHF ( $C_4H_6O$ ) et le mélange  $\gamma$ -butyrolactone et DHF-3-one ( $C_4H_6O_2$ ), co-élués en LC-HRMS, leur production est relativement bien reproduite par le modèle, hormis une légère surestimation de la formation du 2,3-DHF à partir de 600 K.



**Figure IV. 30. Profil du THF et de ses intermédiaires d'oxydation formés dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 2s$ ). Comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus par HRMS (symboles), dont le signal calculé a été normalisé sur les fractions molaires obtenues avec le modèle de Fenard et al.<sup>10</sup> (ligne).**

#### 4. Conclusion

- Nous avons mis en évidence des intermédiaires d'oxydation de deux éthers linéaires (éther diéthylique et éther dibutylique) et d'un éther cyclique (THF). Ces intermédiaires sont formés dans la zone de flamme froide. Ce travail a contribué à la mise en évidence d'intermédiaires d'oxydation jamais ou très peu étudiés. Ceci pourra permettre d'améliorer leurs mécanismes de formation et de les intégrer dans les modèles cinétiques. Parmi les trois éthers étudiés dans le cadre de cette thèse, le THF est le moins réactif. Un très faible signal des HOMs, a été détecté par HRMS, probablement lié aux difficultés de propager un mécanisme d'auto-oxydation avec un combustible cyclique. Dans le cas d'étude des intermédiaires d'oxydation formés par l'éther dibutylique, l'utilisation de la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse haute résolution a permis de démontrer la formation d'intermédiaires d'oxydation identiques dans les trois systèmes réactionnels utilisés (JSR, MCR et moteur entraîné). En effet, pour une espèce donnée, les mêmes isomères sont généralement formés, démontrant qu'en dépit

des grandes différences physico-chimiques dans ces systèmes, des phénomènes d'oxydation similaires sont mis en jeu dans ces trois systèmes réactionnels.

- Concernant la partie analytique, plusieurs colonnes et conditions chromatographiques ont été développées pour analyser les intermédiaires d'oxydation des éthers étudiés pendant cette thèse. Une colonne greffée avec des fonctions apolaires (type C<sub>18</sub> Luna Omega<sup>®</sup>) est plus adaptée à l'analyse des intermédiaires d'oxydation de carburant à longue chaîne carbonée (i.e., éther dibutylique). En effet, plus l'analyte est apolaire, et plus il est retenu par la phase stationnaire apolaire. Cependant les intermédiaires d'oxydation des éthers linéaires à courte chaîne carbonée (i.e., l'éther diéthylique), sont mieux séparés avec une phase stationnaire polaire (silice Ascentis<sup>®</sup>). Toutefois, les produits d'oxydation des carburants cycliques ayant une courte chaîne carbonée (exemple, le tétrahydrofurane), seront mieux séparés avec phase stationnaire adaptée aux espèces cycliques. La colonne PGC hypercarb<sup>®</sup> (carbone graphite poreux) se caractérise par une surface de graphite plane et hydrophobe qui interagit avec le cycle carboné des intermédiaires d'oxydation du THF. Ainsi, la séparation dépendra de la surface moléculaire et de la nature des groupements fonctionnels des analytes.

### Références bibliographiques

- (1) Tran, L.-S.; Herbinet, O.; Li, Y.; Wullenkord, J.; Zeng, M.; Bräuer, E.; Qi, F.; Kohse-Höinghaus, K.; Battin-Leclerc, F. Low-Temperature Gas-Phase Oxidation of Diethyl Ether: Fuel Reactivity and Fuel-Specific Products. *Proceedings of the Combustion Institute* **2019**, *37* (1), 511–519. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.05.135>.
- (2) Demireva, M.; Au, K.; Sheps, L. Direct Time-Resolved Detection and Quantification of Key Reactive Intermediates in Diethyl Ether Oxidation at T = 450–600 K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22* (42), 24649–24661. <https://doi.org/10.1039/D0CP03861J>.
- (3) Serinyel, Z.; Lailliau, M.; Thion, S.; Dayma, G.; Dagaut, P. An Experimental Chemical Kinetic Study of the Oxidation of Diethyl Ether in a Jet-Stirred Reactor and Comprehensive Modeling. *Combustion and Flame* **2018**, *193*, 453–462. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.04.002>.
- (4) Tran, L.-S.; Herbinet, O.; Li, Y.; Wullenkord, J.; Zeng, M.; Bräuer, E.; Qi, F.; Kohse-Höinghaus, K.; Battin-Leclerc, F. Low-Temperature Gas-Phase Oxidation of Diethyl Ether: Fuel Reactivity and Fuel-Specific Products. *Proceedings of the Combustion Institute* **2018**, *37*, 511–519. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.05.135>.
- (5) Tran, L.-S.; Li, Y.; Zeng, M.; Pieper, J.; Qi, F.; Battin-Leclerc, F.; Kohse-Höinghaus, K.; Herbinet, O. Elevated Pressure Low-Temperature Oxidation of Linear Five-Heavy-Atom Fuels: Diethyl Ether, n-Pentane, and Their Mixture. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2020**, *234* (7–9), 1269–1293. <https://doi.org/10.1515/zpch-2020-1613>.
- (6) Jensen, R. K.; Korcek, S.; Mahoney, L. R.; Zinbo, M. Liquid-Phase Autoxidation of Organic Compounds at Elevated Temperatures. 1. The Stirred Flow Reactor Technique and Analysis of Primary Products from n-Hexadecane Autoxidation at 120–180.Degree.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (25), 7574–7584. <https://doi.org/10.1021/ja00519a018>.
- (7) Thion, S.; Togbé, C.; Serinyel, Z.; Dayma, G.; Dagaut, P. A Chemical Kinetic Study of the Oxidation of Dibutyl-Ether in a Jet-Stirred Reactor. *Combustion and Flame* **2017**, *185*, 4–15. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.06.019>.
- (8) Tran, L.-S.; Wullenkord, J.; Li, Y.; Herbinet, O.; Zeng, M.; Qi, F.; Kohse-Höinghaus, K.; Battin-Leclerc, F. Probing the Low-Temperature Chemistry of Di-n-Butyl Ether: Detection of Previously Unobserved Intermediates. *Combustion and Flame* **2019**, *210*, 9–24. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.08.022>.
- (9) Johnson, D.; Andino, J. M. Laboratory Studies of the ·OH-Initiated Photooxidation of Ethyl-n-Butyl Ether and Di-n-Butyl Ether. *International Journal of Chemical Kinetics* **2001**, *33* (5), 328–341. <https://doi.org/10.1002/kin.1027>.
- (10) Fenard, Y.; Gil, A.; Vanhove, G.; Carstensen, H.-H.; Van Geem, K. M.; Westmoreland, P. R.; Herbinet, O.; Battin-Leclerc, F. A Model of Tetrahydrofuran Low-Temperature Oxidation Based on Theoretically Calculated Rate Constants. *Combustion and Flame* **2018**, *191*, 252–269. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.01.006>.
- (11) Molera, M. J.; Couto, A.; Garcia-Dominguez, J. A. Gas Phase Oxidation of Tetrahydrofuran. *International Journal of Chemical Kinetics* **1988**, *20* (9), 673–685. <https://doi.org/10.1002/kin.550200902>.

- 
- (12) Antonov, I.; Sheps, L. Characterization of Reaction Pathways in Low Temperature Oxidation of Tetrahydrofuran with Multiplexed Photoionization Mass Spectrometry Technique. **2015**, WG12. <https://doi.org/10.15278/isms.2015.WG12>.
- (13) Antonov, I. O.; Zádor, J.; Rotavera, B.; Papajak, E.; Osborn, D. L.; Taatjes, C. A.; Sheps, L. Pressure-Dependent Competition among Reaction Pathways from First- and Second-O<sub>2</sub> Additions in the Low-Temperature Oxidation of Tetrahydrofuran. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (33), 6582–6595. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b05411>.
- (14) Hansen, N.; Moshhammer, K.; Jasper, A. W. Isomer-Selective Detection of Keto-Hydroperoxides in the Low-Temperature Oxidation of Tetrahydrofuran. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123* (38), 8274–8284. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b07017>.





# **Chapitre V**

## **Résultats et discussion**

### **Etude des intermédiaires d'oxydation des alcanes**



Ce Chapitre est dédié à la présentation des intermédiaires d'oxydation formés par les hydrocarbures étudiés pendant cette thèse. Comme pour le Chapitre 4, le développement de la stratégie analytique LC/HRMS, les résultats de caractérisation par échange H/D et dérivation 2,4-DNPH seront présentés en Annexe. Seuls des chromatogrammes (LC/HRMS) et des tableaux de caractérisation des intermédiaires d'oxydation par fragmentation (MS/MS) seront exposés ici. Les profils expérimentaux (HRMS) seront présentés et comparés, le cas échéant, aux modèles cinétiques trouvés dans la littérature et aux analyses GC réalisées par Maxence LAILLIAU, postdoctorant. Dans le cas de l'étude comparative entre les produits d'oxydation formés dans les 3 systèmes réactionnels (JSR, MCR et moteur entraîné), une comparaison entre les chromatogrammes des différentes espèces sera présentée (cas du mélange *n*-heptane/iso-octane).

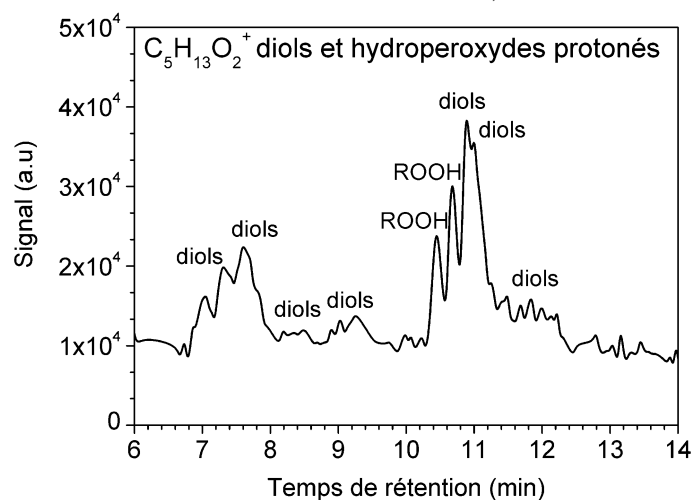
## 1. Le *n*-pentane (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)

### 1.1. Analyse et caractérisation des intermédiaires d'oxydation par HRMS

Différentes colonnes chromatographiques et conditions analytiques ont été exploitées pour caractériser les intermédiaires d'oxydation du *n*-pentane. Le développement de la méthode analytique et les conditions chromatographiques optimales sont présentés en Annexe (Figures S.41, S.42, S.43, S.44 et Tableau S.12), ainsi qu'un tableau résumant l'ensemble des intermédiaires d'oxydation caractérisés par les échanges H/D et dérivation à la 2,4-DNPH (Tableau S.13).

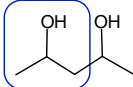
#### a. Les diols et hydroperoxydes (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>)

Les analyses UHPLC/HRMS (APCI positif) ont révélé la présence de plusieurs isomères C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> (*m/z* 105.0906) (Figure V.1). Ces intermédiaires d'oxydation pouvant correspondre aux diols et ROOH, les analyses MS/MS indiquent la formation de fragments caractéristiques aux diols (Tableau V.1). De plus, la distinction a été possible par échanges H/D. En effet, on a observé deux échanges H/D avec les diols et un seul échange H/D avec les hydroperoxydes. Le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup>, mais aussi l'étude réalisée par Rodriguez et al.<sup>2</sup> considèrent la formation de trois isomères hydroperoxydes mais ne prévoient pas la formation des diols. Toutefois, nos analyses UHPLC/HRMS indiquent deux isomères ROOH (possibilité de co-élution avec un 3<sup>ème</sup> isomère) et une dizaine de diols (Figure V. 1).



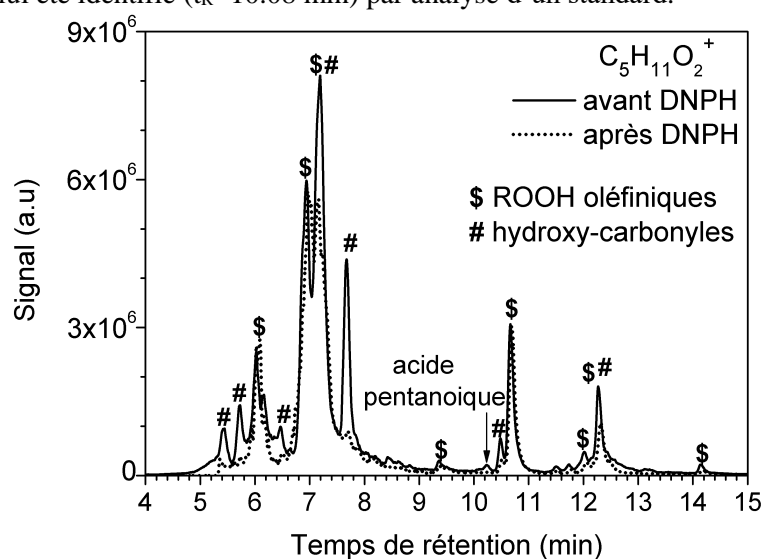
**Figure V. 1. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> (*m/z* 105.0906) relatifs aux diols et hydroperoxydes (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>) formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm, T=600 K, φ = 0,5, τ = 1,5 s).**

**Tableau V. 1. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des diols et d'hydroperoxydes ( $C_5H_{12}O_2$ ) issus de l'oxydation du *n*-pentane**

Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères hydroperoxydes	Exemples d'isomères diols
$C_5H_{11}O^+$ $m/z$ 87.0802	Tous les pics	Perte d' $H_2O$ à partir des diols et hydroperoxydes protonés	
$C_3H_7O^+$ $m/z$ 59.0490	7.80, 9.35, 10.95, 11.85	/	

b. Les hydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-carbonylés ( $C_5H_{10}O_2$ )

Bien que le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> n'ait pas prédit la formation des hydroperoxydes oléfiniques ( $C_5H_{10}O_2$ ), les travaux réalisés par Rodriguez et al.<sup>2</sup> ainsi que par Jin et al.<sup>3</sup> indiquent la présence de trois isomères (pent-1-enyl-3-hydroperoxyde, pent-2-enyl-1-hydroperoxyde et pent-2-enyl-4-hydroperoxyde). Dans le cadre de cette thèse, les analyses UHPLC/HRMS (APCI positif) ont révélé la présence de plusieurs isomères  $C_5H_{11}O_2^+$  ( $m/z$  103.0750) (Figure V. 2). Ces derniers peuvent correspondre aux hydroperoxydes oléfiniques mais aussi à des hydroxy-carbonylés, la fragmentation (voir Tableau S.14) montre la présence de fragments caractéristiques des isomères hydroxy-carbonylés (fragment  $C_3H_5O^+$   $m/z$  57.0335) et ROOH oléfiniques (fragment  $C_4H_7^+$   $m/z$  55.0543). De plus, la dérivation à la 2,4-DNPH nous a permis de distinguer ces intermédiaires (Figure V. 2). L'acide pentanoïque a quant à lui été identifié ( $t_R=10.08$  min) par analyse d'un standard.



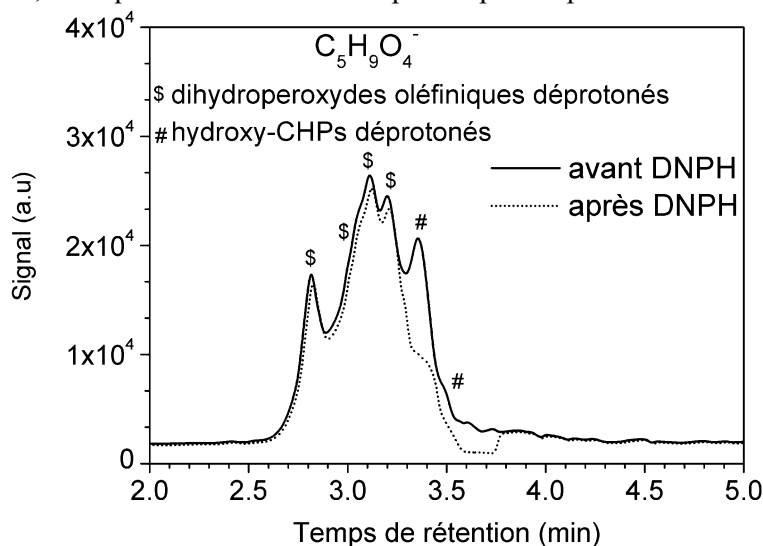
**Figure V. 2. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_5H_{11}O_2^+$  ( $m/z$  103.0750) correspondant aux dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-carbonylés ( $C_5H_{10}O_2$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600$  K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1,5$  s).**

c. Les dihydroperoxydes ( $C_5H_{12}O_4$ )

La présence des pentyle-dihydroperoxydes ( $C_5H_{12}O_4$ ) a été évoquée par Blind-Simiand et al.<sup>4</sup>. Toutefois leur formation n'a pas fait l'objet d'autres études expérimentales, et ne figure pas dans le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup>. Cependant, nos analyses FIA/HRMS (APCI négatif) ont révélé un faible signal d'ions  $C_5H_{11}O_4^-$  ( $m/z$  135.0663) dont le profil est présenté sur la Figure V. 8.

d. Les dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs ( $C_5H_{10}O_4$ )

Le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> prévoit la formation de quatre isomères di-ROOH oléfiniques ( $C_5H_{10}O_4$ ). Ce résultat a été confirmé par les analyses HPLC-MS/MS (Figure V. 3 et Tableau S.15). De plus, la dérivation à la DNPH a révélé la présence de deux hydroxy-CHPs (Figure V. 3), isomères des di-ROOH oléfiniques, bien que ces derniers n'aient pas été prédits par ce modèle.



**Figure V. 3. Signal HPLC/HRMS (APCI négatif) des isomères  $C_5H_9O_4^-$  ( $m/z$  133.0506) correspondant aux di-ROOH oléfiniques et hydroxy-CHPs ( $C_5H_{10}O_4$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600$  K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1.5$  s)**

e. Les éthers cycliques et carbonylés ( $C_5H_{10}O$ )

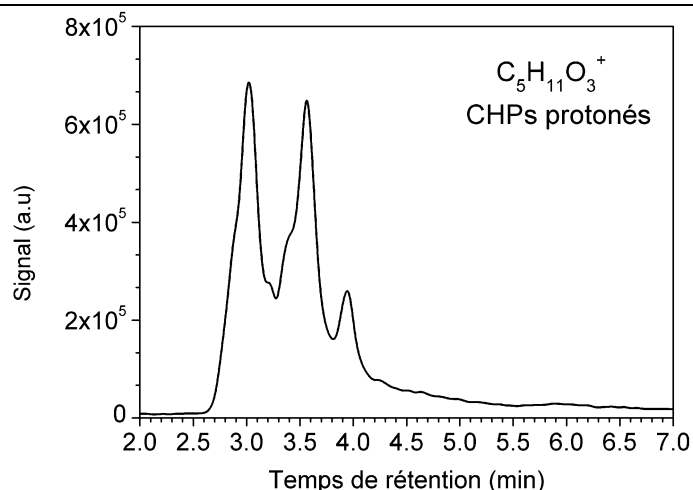
Les analyses UHPLC/HRMS (APCI positif et négatif) ont démontré la présence d'au moins trois isomères d'éthers cycliques (possibilité de co-élution entre 8.20 et 9.80 min) (Figure S.45) dont le 2-Me-THF qui a déjà été caractérisé par d'autres études expérimentales<sup>5 6 7 8</sup>. Toutefois, nous n'avons pas pu identifier les autres éthers cycliques (par exemple : 2,4-diMe-oxetane et 2,3-epoxy-pentane)<sup>6 8</sup> en raison d'absence de standards. Les espèces carbonylées, isomères de ces éthers cycliques, i.e., 2-pentanone, 3-pentanone et pentanal ont été identifiés durant cette thèse (Figure S.45). Le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> a prédit la formation de six éthers cycliques mais pas celle des cétones.

f. Les éthers cycliques oléfiniques et cétones oléfiniques ( $C_5H_8O$ )

Plusieurs pics chromatographiques  $C_5H_9O^+$  ( $m/z$  85.0645) ont été détectés en UHPLC/HRMS (APCI positif), ces espèces peuvent correspondre aux isomères d'éthers cycliques oléfiniques et de carbonylés oléfiniques ( $C_5H_8O$ ). L'analyse d'un standard du 3-pentène-2-one a révélé sa présence (Figure S.46)

g. Les CHPs ( $C_5H_{10}O_3$ )

Les analyses LC/HRMS (Figure V. 4) ont démontré la présence d'au moins six isomères co-élus  $C_5H_{11}O_3^+$  ( $m/z$  119.0702) pouvant correspondre aux CHPs ( $C_5H_{10}O_3$ ). Ce résultat est proche du nombre d'isomères (10) prédit par le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup>. L'identification de ces CHPs a été confirmée par étude de leurs fragments en MS/MS, comme le démontre le Tableau V.2. Ce qui conforte les résultats obtenus par Blin-Simiand et al.<sup>4</sup>, Rodriguez et al.<sup>2</sup> et Jin et al.<sup>3</sup>.



**Figure V. 4.** Signal HPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_5H_{11}O_3^+$  ( $m/z$  119.0702) correspondant aux CHPs ( $C_5H_{10}O_3$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600$  K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1,5$  s)

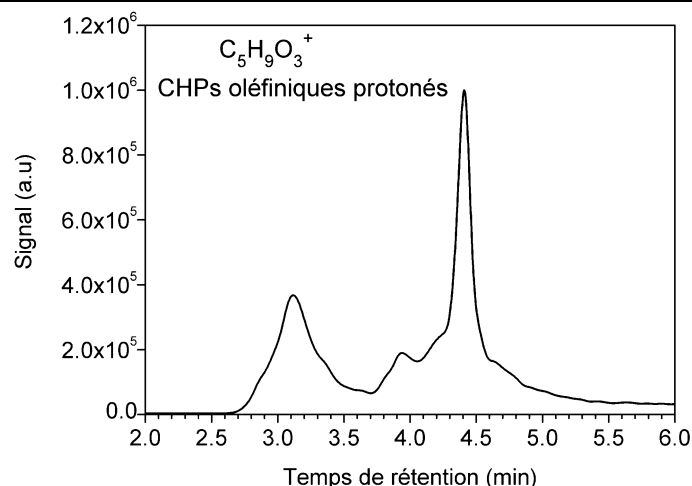
**Tableau V. 2.** Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des CHPs ( $C_5H_{10}O_3$ ) issus de l'oxydation du *n*-pentane

		C=O	OOH	
Exemples d'isomères CHPs $C_5H_{10}O_3$				
Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères CHPs $C_5H_{10}O_3$		
$C_5H_9O_2^+$ $m/z$ 101.0593	Tous les pics	Perte d' $H_2O$ à partir des CHPs protonés $C_5H_{11}O_3^+$ ( $m/z$ 119.0702)		
$C_4H_7O^+$ $m/z$ 71.0490	2.88, 2.94, 3.29 et 3.57	-		
$C_3H_5O^+$ $m/z$ 57.0335	2.77, 3.00, 3.51, 3.40 et 3.80			

- Les fragments révèlent que les CHPs à  $t_R$  2.88, 2.94, 3.29 et 3.57 min sont des isomères ayant la fonction OOH uniquement sur l'atome de carbone n°5 (présence du fragment  $C_4H_7O^+$  avec une fonction carbonyle sur l'un des atomes de carbone n°1, 2, 3 ou 4). Tandis que les CHPs à  $t_R$  2.77, 3.00, 3.51, 3.40 et 3.80 min, ont la fonction OOH sur les atomes de carbone n° 4 ou 5, (présence du fragment  $C_3H_5O^+$ ).
- Les CHPs ayant la fonction OOH sur l'atome de carbone n° 3 et la fonction carbonyle sur les atomes de carbone n° 1 et 2, n'ont pas pu être identifiés car la limite basse de masses détectées par l'orbitrap Q-Exactive® ( $m/z$  50) ne permet pas de confirmer la présence du fragment  $C_2H_3O^+$  ( $m/z$  43.0178).

#### h. Les CHPs oléfiniques ( $C_5H_8O_3$ )

Grâce au couplage LC/HRMS (APCI positif), plusieurs ions  $C_5H_9O_3^+$  ( $m/z$  117.0546) ont été détectés (Figure V. 5). Ces derniers peuvent correspondre aux isomères CHPs oléfiniques, comme le Tableau V.3. La présence d'isomères céto-acides ne peut pas être exclue. La fragmentation a démontré la présence du fragment  $C_4H_7O^+$  ( $m/z$  71.0490) à 3.95 min (traces) (Tableau V.3).



**Figure V. 5.** Signal HPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_5H_9O_3^+$  ( $m/z$  117.0546) correspondant aux CHPs oléfiniques ( $C_5H_8O_3$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600$  K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1,5$  s)

**Tableau V. 3.** Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des CHPs oléfiniques ( $C_5H_8O_3$ ) issus de l'oxydation du *n*-pentane

Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères CHPs oléfiniques $C_5H_8O_3$				Céto-acides
$C_5H_7O_2^+$ $m/z$ 99.0439	Tous les pics	Perte d' $H_2O$ à partir des ions $C_5H_9O_3^+$ ( $m/z$ 117.0546)				
$C_4H_7O^+$ $m/z$ 71.0490	3.95	/	/	/	/	
$C_4H_5O^+$ $m/z$ 69.0334	2.92, 3.15 et 3.36		/			/
$C_3H_5O^+$ $m/z$ 57.0335	3.13, 3.36, 3.80, 3.95	/				
$C_3H_3O^+$ $m/z$ 55.0178	3.36		/	/		/

- La présence des CHPs oléfiniques ayant les fonctions OOH et C=O sur les atomes de carbone n° 1 et 2 ainsi qu'une double liaison entre les atomes de carbone n° 1-2, 2-3 ou 3-4, n'a pas pu être confirmée car les fragments  $C_3H_5^+$  ( $m/z$  41.0385) ne peuvent pas être détectés par l'orbitrap Q-Exactive®.

i. Les dicétones ( $C_5H_8O_2$ )

Bien que le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> n'ait pas prédit la formation des pentanediones ( $C_5H_8O_2$ ). Toutefois, les analyses UHPLC/HRMS (APCI positif) ont révélé (Figure S.47) la présence de plusieurs isomères  $C_5H_9O_2^+$  ( $m/z$  101.0593). L'analyse des standards de 2,4-pentanedione et 2,3-



pentanedione indiquent que ces derniers sont élués, respectivement à 7.32 et 8.05 min, et que la 2,4-pentanedione est majoritaire, ce qui confirme les résultats obtenus par Tran et al.<sup>7</sup>. Les autres isomères (~4 < t<sub>R</sub> < 7 min) correspondent probablement aux autres isomères de pentanediones (présents en plus faible quantité), mais n'ont pas pu être identifiés en raison d'absence de standards. En effet, Rodriguez et al.<sup>2</sup> ont relevé la présence du 3,5-pentanedione dans leur étude.

j. Les céto-dihydroperoxydes (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)

Le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> prédit la formation de sept isomères céto-dihydroperoxydes (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>). Toutefois, nos analyses LC/HRMS (APCI négatif) ont révélé la présence de deux pics C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub><sup>-</sup> (m/z 149.0455) présentant probablement des co-élutions de plusieurs isomères (Figure V. 6). Le Tableau V.4 présente les fragments caractéristiques de ces isomères céto-dihydroperoxydes. Toutefois, ces espèces n'ont été détectée que dans 3 échantillons (580, 600 et 620 K), aucun profil ne sera donc présenté.

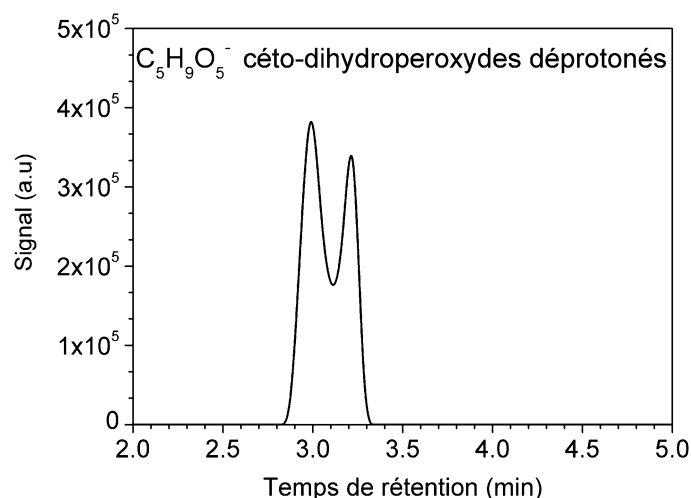


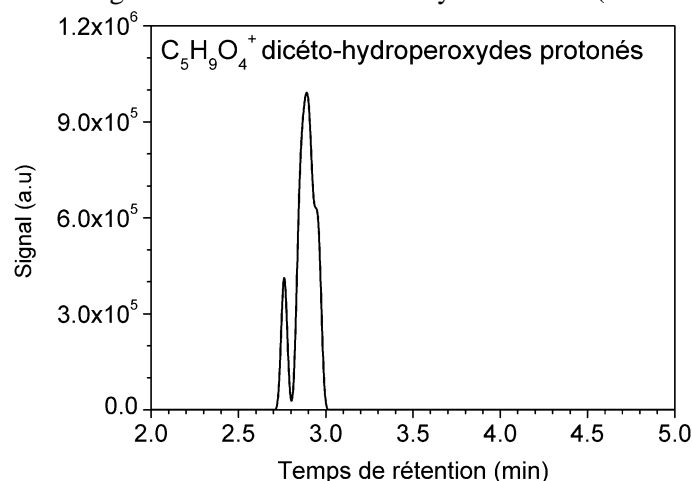
Figure V. 6. Signal HPLC/HRMS (APCI négatif) (colonne Silice Ascentis<sup>®</sup>) des isomères C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub><sup>-</sup> (m/z 149.0455) correspondant aux céto-dihydroperoxydes (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) formés lors de l'oxydation du n-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm, T=600 K, φ = 0,5, τ = 1,5 s)

Tableau V. 4. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des céto-dihydroperoxydes (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) issus de l'oxydation du n-pentane

Fragments	t <sub>R</sub> (min)	Exemples d'isomères céto-dihydroperoxydes C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>				
		Diagramme 1	Diagramme 2	Diagramme 3	Diagramme 4	Diagramme 5
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> m/z 103.0401	3.01 3.24					
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> m/z 89.0246	3.01		/			
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup> m/z 57.0345	3.10 3.24			/	/	

k. Les dicéto-hydroperoxydes ( $C_5H_8O_4$ )

Le modèle de Wang et Sarathy <sup>1</sup> prévoit la formation de 3 isomères dicéto-hydroperoxydes ( $C_5H_8O_4$ ). Ce résultat a été confirmé par les analyses LC/HRMS (APCI positif) qui ont démontré la présence de 3 espèces  $C_5H_9O_4^+$  ( $m/z$  133.0490), comme le montre la Figure V. 7. Leur identification a été confirmée par étude des fragments formés lors des analyses MS/MS (Tableau V.5).



**Figure V. 7. Signal HPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_5H_9O_4^+$  ( $m/z$  133.0490) correspondant aux dicéto-hydroperoxydes ( $C_5H_8O_4$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm, T=600 K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1.5$  s)**

**Tableau V. 5. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dicéto-hydroperoxydes ( $C_5H_8O_4$ ) issus de l'oxydation du *n*-pentane**

Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères dicéto-hydroperoxydes $C_5H_8O_4$
$C_5H_7O_3^+$ $m/z$ 115.0389	Tous les pics	Perte d' $H_2O$ à partir des dicéto-hydroperoxydes protonés $C_5H_9O_4^+$ ( $m/z$ 133.0490)
$C_4H_5O_2^+$ $m/z$ 85.0282	2.90, 2.95	
$C_3H_3O_2^+$ $m/z$ 71.0127	2.76, 2.90, 2.95	
$C_3H_5O^+$ $m/z$ 57.0335	2.76, 2.90, 2.95	

l. Autres intermédiaires ( $C_4H_6O$  et  $C_4H_8O$ )

En plus des molécules poly-oxygénées, l'oxydation du *n*-pentane peut générer des espèces formées par décomposition d'autres intermédiaires d'oxydation. Les analyses UHPLC/HRMS (APCI positif) ont démontré la présence d'environ 5 isomères  $C_4H_7O^+$  ( $m/z$  71.0490) (Figure S.48). L'analyse de standards a révélé la présence du 2,5-DHF ( $t_R=7.57$  min) et du but-3-èn-2-one (MVC) ( $t_R=7.05$  min). Un signal de

l'ion  $C_4H_9O^+$  ( $m/z$  73.0647) a aussi été détecté en UHPLC/HRMS (Figure S.49). L'analyse de standards a démontré la présence majoritaire de la 2-butanone ( $t_R=7.77$  min) et de traces de butanal ( $t_R=9.25$  min). Des exemples de voies de formation de ces intermédiaires sont présentés sur le Schéma S.3.

## 1.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec les profils de la modélisation cinétique

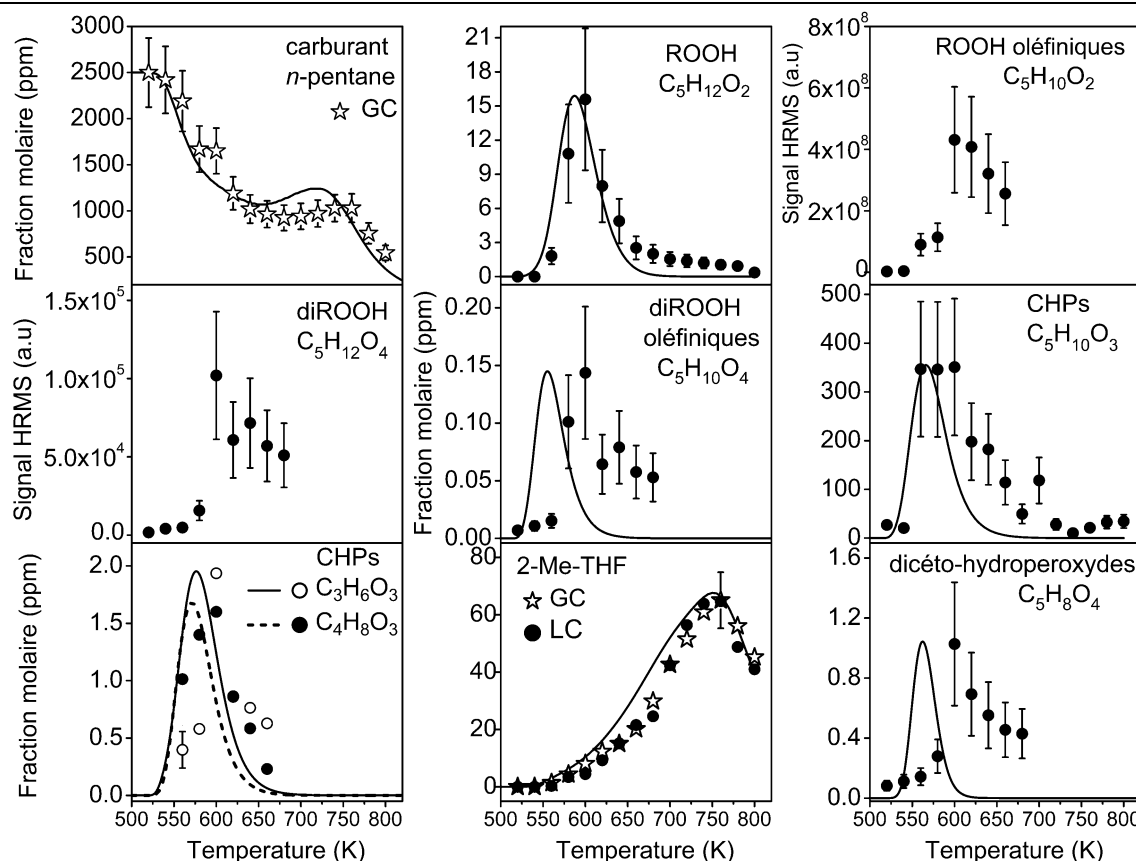
L'oxydation du *n*-pentane a été menée dans un réacteur auto-agité (2500 ppm, 10 atm,  $T=520-800$  K,  $\phi = 0,5$  et  $\tau = 1.5$  s). L'analyse par HRMS a révélé la présence de nombreuses espèces poly-oxygénées, comme indiqué dans les paragraphes précédents. Les profils expérimentaux ont été tracés et comparés aux prédictions du modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> et, le cas échéant, aux résultats des analyses chromatographie en phase gazeuse (GC) (Figure V. 8). Les conditions analytiques de la GC sont présentées dans le Tableau S.16.

En dépit de pouvoir ioniser le carburant ( $C_5H_{12}$ ) en APCI, ni de pouvoir obtenir un signal stable de ses adduits ( $[NO+M]^+$ ,  $[C_3H_5+(M)]^+$ ,  $[C_4H_7+(M)]^+$  etc.) comme l'avaient démontré Marotta et Paradisi<sup>9</sup>, le profil simulé a été comparé à celui obtenu en GC. On remarque une très bonne reproduction de la consommation du carburant, sauf entre  $\sim 700-760$  K où l'on note un léger écart qui peut être lié à une décomposition trop précoce d'intermédiaires (ex. ROOH, CHP)

Plusieurs intermédiaires oxygénés caractéristiques de la flamme froide du *n*-pentane, ont été détectés lors des analyses HRMS. La Figure V. 8 révèle que la production de la majorité des espèces est mal reproduite par le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup>. Par exemple, on remarque un écart d'environ 30 K pour les dihydroperoxydes insaturés ( $C_5H_{10}O_4$ ), les dicéto-hydroperoxydes ( $C_5H_8O_4$ ) et les CHPs de faible masse ( $C_3H_6O_3$ ,  $C_4H_8O_3$ ). Cependant, l'écart est moins important ( $\sim 10$  à 15 K) pour les hydroperoxydes ( $C_5H_{12}O_2$ ) et les CHPs ( $C_5H_{10}O_3$ ). En effet, les ROOH ( $C_5H_{12}O_2$ ) se forment expérimentalement à une température maximale de 600 K, contre  $\sim 585$  K dans le modèle. Les CHPs ( $C_5H_{10}O_3$ ) sont quant à eux prédits à une température maximale d'environ 570 K, ce qui représente une légère sous-estimation par rapport aux données expérimentales (entre 570 et 600 K), où le signal HRMS semblait être légèrement instable dans cette gamme de températures. Les CHPs de petites masses ( $C_3H_6O_3$  et  $C_4H_8O_3$ ) formés par décomposition des CHPs  $C_5H_{10}O_3$  (Schéma S.4) présentent également des écarts entre la température de production maximale prédite par le modèle ( $\sim 560-580$  K) et celle trouvée expérimentalement, en HRMS, ( $\sim 600$  K).

La formation des hydroperoxydes oléfiniques ( $C_5H_{10}O_2$ ) et dihydroperoxydes ( $C_5H_{12}O_4$ ) n'a pas été prédite par le modèle. Toutefois, leurs profils HRMS ont été tracés et indiquent que ces deux intermédiaires se forment à une température maximale de 600K. Ce qui est cohérent avec le profil expérimental des hydroperoxydes ( $C_5H_{12}O_2$ ) et des CHPs ( $C_5H_{10}O_3$ ).

Le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> prévoit la formation de six éthers cycliques ( $C_5H_{10}O$ ). Comme indiqué précédemment, les analyses UHPLC/HRMS ont démontré la présence d'au moins trois éthers cycliques dont le 2-Me-THF (Figure S.45). Le profil de ce dernier présente une allure très satisfaisante, malgré une très légère surestimation entre  $\sim 640-700$  K, par le modèle. Les trois données (GC, LC et modèle) sont en accord et indiquent une fraction molaire maximale d'environ 65 ppm à  $\sim 760$  K.



**Figure V. 8. Profils du *n*-pentane et de ses intermédiaires d'oxydation formés dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T = 520\text{--}800\text{ K}$ ,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1,5\text{ s}$ ). Comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus par HRMS, GC (symboles) et le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> (trait). Le signal HRMS a été normalisé sur les fractions molaires du modèle ou le cas échéant celles de la GC.**

D'autres intermédiaires d'oxydation, plus stables, ont été caractérisés par LC-HRMS et comparés aux analyses GC et, le cas échéant, au modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup>. La Figure V. 9 présente les profils de fraction molaire des quelques cétones saturées et insaturées (2-butanone, 2- et 3-pentanone, but-3-ène-2-one ou méthylvinylcétone, pent-3-ène-2-one), des dicétones (2,3- et 2,4-pentanedione) et d'un hétérocycle, le 2,5-DHF (ces espèces ont été identifiées par analyse de leurs standards). Des exemples de voies de formation de ces espèces oxygénées sont présentés en Annexe (Schéma S.3). Les profils (Figure V. 9) permettent de confirmer, d'une part, le parfait accord entre les résultats GC et LC-HRMS, démontrant, encore une fois, la qualité des échantillonnages destinés aux analyses LC-HRMS et d'autre part, une reproductibilité très satisfaisante des expériences en JSR, étant donné que les échantillons oxydés dédiés aux analyses GC et LC-HRMS proviennent de différentes expériences réalisées à des intervalles de temps différents.

Les résultats (Figure V. 9) démontrent que la 2-pentanone et la 3-pentanone sont produites en quantités maximales identiques ( $\sim 4\text{ ppm}$ ) à  $620\text{ K}$ . Toutefois, on remarque une hausse de la production de la 2-pentanone entre  $700$  et  $780\text{ K}$ , alors que la 3-pentanone se forme à l'état de traces au-delà de  $750\text{ K}$ . Concernant la production de la 2-butanone et de la but-3-ène-2-one (MVC), on note que le modèle surestime leurs productions. En effet, une production maximale de la 2-butanone est estimée à  $\sim 30\text{ ppm}$  à  $\sim 600\text{ K}$ , mais les analyses GC indiquent  $\sim 18\text{ ppm}$  à  $\sim 580\text{ K}$ . Concernant la MVC, le modèle prévoit une première étape de production entre  $570\text{--}660\text{ K}$ , avec une fraction molaire constante ( $\sim 18\text{ ppm}$ ) entre  $\sim 650\text{--}680\text{ K}$ , puis une hausse de sa production à partir de  $\sim 720\text{ K}$  jusqu'à atteindre  $45\text{ ppm}$  à  $\sim 790\text{ K}$ . Par contre, les résultats expérimentaux indiquent une production maximale d'environ  $12\text{ ppm}$  à  $\sim 700\text{ K}$ . Aucun autre pic de production supplémentaire n'est détecté au-delà de cette température. Ce résultat

indique que le mécanisme de Wang et Sarathy <sup>1</sup> tient compte d'une ou plusieurs voies de formation de la MVC dans la zone 700-800 K, or il semblerait que ces réactions chimiques n'aient pas eu lieu expérimentalement.

Concernant les pentanediones ( $C_5H_8O_2$ ), d'un point de vue qualitatif, les résultats indiquent un bon accord entre les analyses GC et LC, excepté quelques fluctuations des données GC et LC relatives à la 2,3-pentandione, pouvant s'expliquer par une possible co-élution de la 2,3-pentanedione avec un autre composé. Cependant, l'aspect quantitatif démontre que ces deux pentanediones ne se forment pas en même quantité. En effet, la production de la 2,4-pentanedione est largement supérieure à celle de la 2,3-pentanedione (35 ppm vs. 5 ppm), indiquant une voie réactionnelle majoritaire par rapport à une autre. De plus, la production maximale de ces deux pentanediones diffère. Le 2,3-pentanedione est produit majoritairement aux alentours de 740 K, alors que la 2,4-pentanedione présente une formation maximale à 600 K. La présence de deux zones de températures, indique que ces deux pentanediones sont produits par des voies réactionnelles bien distinctes.

L'allure des profils GC et LC, du 2,5-DHF et du 3-penten-2-one, présente un excellent accord. On constate que le 2,5-DHF est majoritairement produit entre 700-800 K et atteint un maximum d'environ 25 ppm à ~760 K. La 3-penten-2-one est, quant à elle, produite avec une fraction molaire inférieure à 10 ppm, dans deux régimes de température. Une production maximale est enregistrée entre 600 et 620 K à 7 ppm, suivie d'une baisse jusqu'à 2 ppm à 680K, puis une augmentation jusqu'à 5 ppm à 740 K. Ce résultat semble indiquer que la 3-penten-2-one est formée via au moins deux voies réactionnelles.

Les profils (GC/MS, GC/TCD ou FTIR) d'autres intermédiaires d'oxydation, ne pouvant pas être identifiés par l'orbitrap Q-Exactive<sup>®</sup> ( $m/z < 50$  ou non ionisable en APCI), sont présentés en Annexes (Figures S.50 et S.51).

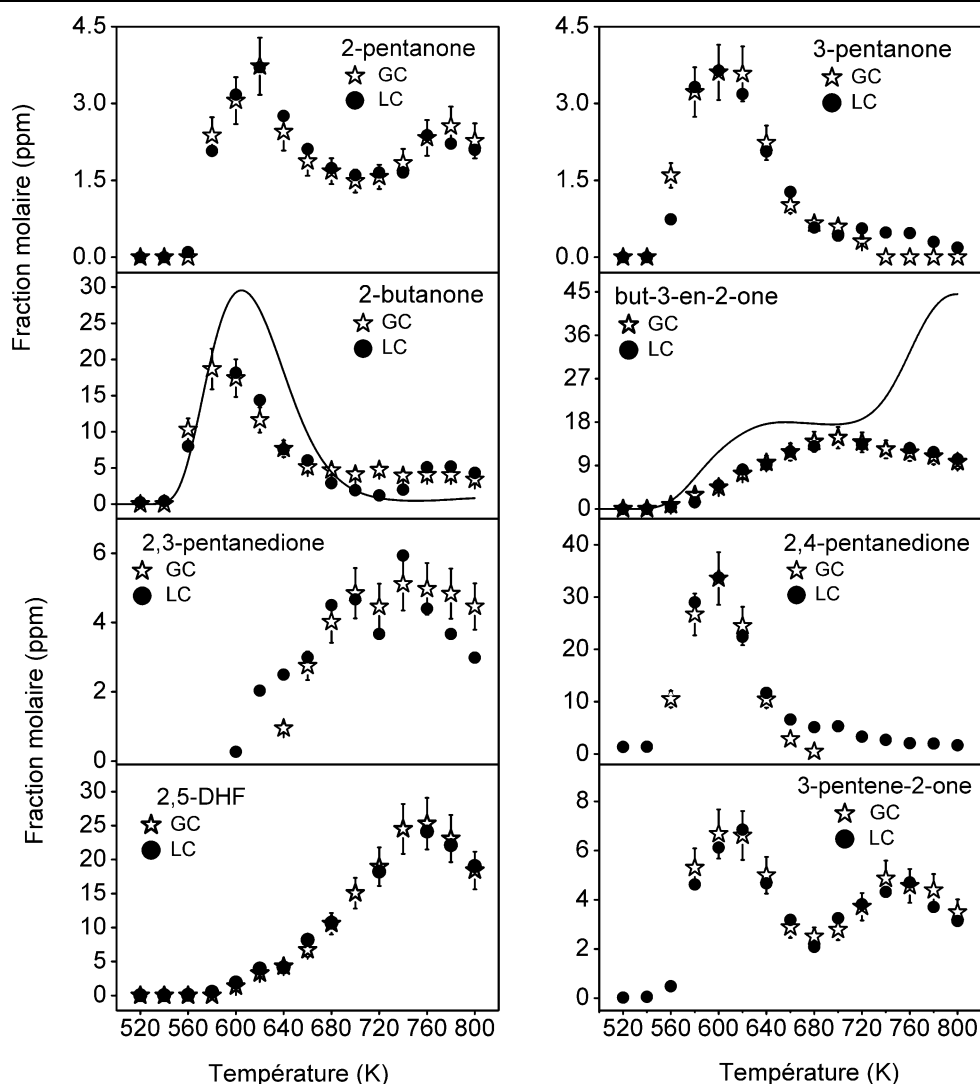


Figure V. 9. Profils des carbonylés et dicétones formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=520-800$  K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1.5s$ ). Comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus par HRMS (symboles) et le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> (trait). Les données HRMS sont normalisées sur les fractions molaires des analyses GC

## 2. Le *n*-hexane ( $C_6H_{14}$ )

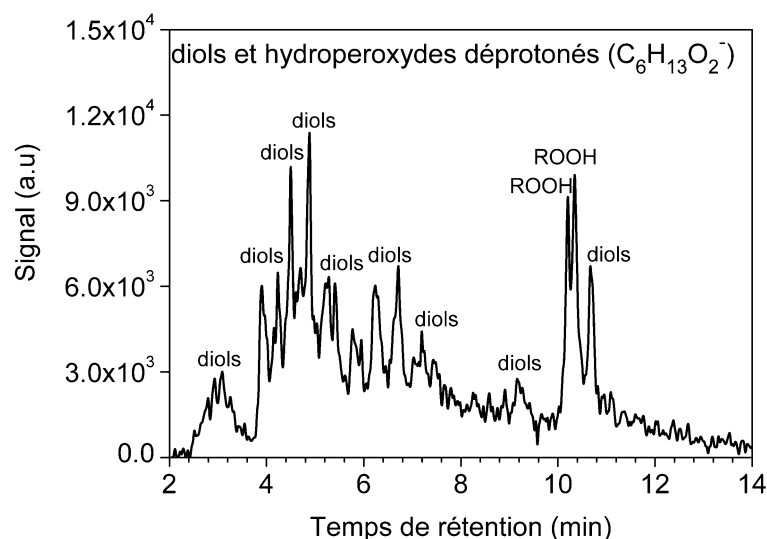
### 2.1. Analyse et caractérisation des intermédiaires d'oxydation par HRMS

Tout comme pour les précédents carburants, le développement d'une méthode d'analyse par LC/HRMS a démontré la présence de nombreux intermédiaires d'oxydation formés par le *n*-hexane (Figures S.52 et S.53 et Tableau S.17). La présence de groupements OH et C=O dans les intermédiaires d'oxydation du *n*-hexane a été confirmée par échange H/D et dérivation à la DNPH, comme le montre le Tableau S.18.

#### a. Les diols et hydroperoxydes ( $C_6H_{14}O_2$ )

Le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> a prédit la formation de trois isomères hydroperoxydes ( $C_6H_{14}O_2$ ) mais aucun diol n'a été considéré par ce modèle. Grâce au couplage de UHPLC/HRMS, plusieurs pics chromatographiques relatifs aux diols et hydroperoxydes ont été détectés en APCI (mode négatif) :  $C_6H_{13}O_2^-$  avec  $m/z$  117.0923 (Figure V. 10). La distinction entre ces deux types d'isomères a été possible par échanges H/D où les diols présentent deux échanges H/D tandis que les hydroperoxydes (ROOH)

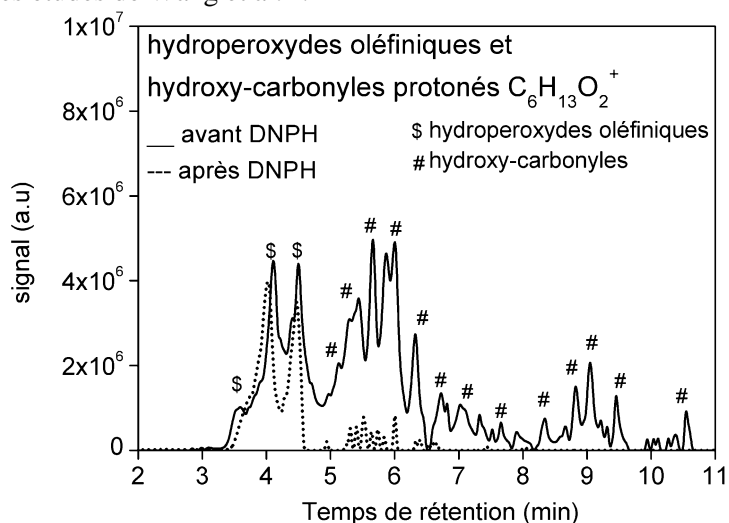
ne pourront présenter qu'un seul échange (co-élution de 2 à 3 isomères). Toutefois, on constate que les analyses LC/HRMS démontrent la présence d'une très faible quantité de ces isomères. Ce résultat a été confirmé par le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup>, qui prévoit une production maximale de 4 ppm (Figure V. 16).



**Figure V. 10. Signal UHPLC/HRMS (APCI négatif) des espèces  $C_6H_{13}O_2^-$  ( $m/z$  117.0923) relatifs aux isomères de diols et d'hydroperoxydes ( $C_6H_{14}O_2$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T= 600$  K,  $\phi= 0,5$ ,  $\tau= 1,5$  s).**

b. Les hydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-carbonylés ( $C_6H_{12}O_2$ )

Les analyses UHPLC/HRMS (APCI positif) ont montré la présence d'une vingtaine de pics chromatographiques  $C_6H_{13}O_2^+$  ( $m/z$  117.0910) pouvant correspondre aux isomères d'hydroperoxydes oléfiniques et d'hydroxy-carbonylés ( $C_6H_{12}O_2$ , Figure V. 11). La dérivation à la 2,4-DNPH nous a permis de distinguer ces deux familles d'isomères (Figure V. 11 et Tableau S.18). Nos résultats ont révélé la présence d'environ sept isomères ROOH oléfiniques (co-élus), tandis que le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> en prévoit dix. Cependant, une quinzaine d'isomères d'hydroxy-carbonylés semblent être présents dans nos échantillons. On notera que la formation de ces espèces (fonctions carbonyle et alcool) a été évoquée dans les études de Wang et al.<sup>10</sup>.



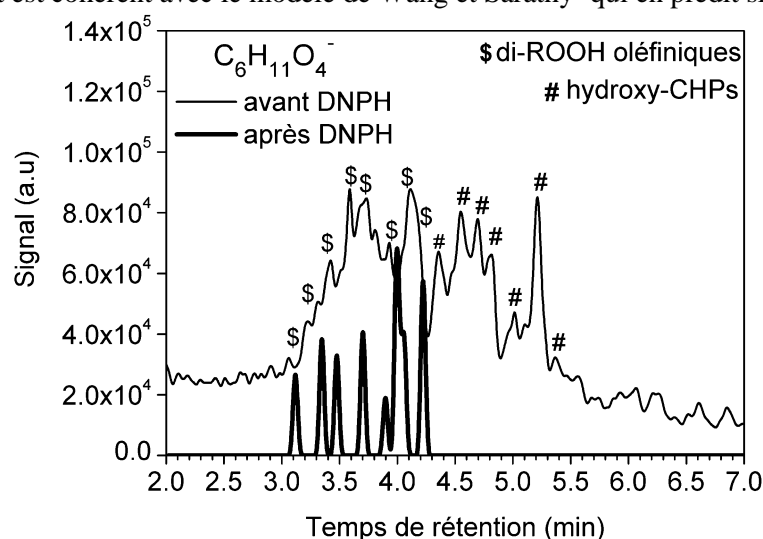
**Figure V. 11. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des molécules  $C_6H_{13}O_2^+$  ( $m/z$  117.0910) relatifs aux isomères d'hydroperoxydes oléfiniques et d'hydroxy-carbonylés ( $C_6H_{12}O_2$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T= 600$  K,  $\phi= 0,5$ ,  $\tau= 1,5$  s). Comparaison du signal avant et après dérivation à la DNPH.**

c. Les dihydroperoxydes ( $C_6H_{14}O_4$ )

De très faibles signaux d'ions  $C_6H_{15}O_4^+$  ( $m/z$  151.0960) et  $C_6H_{13}O_4^-$  ( $m/z$  149.0820) ont été détectés en FIA/HRMS (traces à  $1E3$  a.u.). De ce fait, aucun chromatogramme n'a pu être tracé. Ce résultat est cohérent avec le signal enregistré pour les diols (Figure V. 10), car ces derniers sont formés par décomposition des di-ROOH<sup>11</sup>.

d. Les dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs ( $C_6H_{12}O_4$ )

Les analyses HRMS ont démontré la présence des espèces  $C_6H_{11}O_4^-$  ( $m/z$  147.0662) et  $C_6H_{13}O_4^+$  ( $m/z$  149.0805) pouvant correspondre aux isomères di-ROOH oléfiniques et hydroxy-CHPs ( $C_6H_{12}O_4$ ). La présence de ces deux familles d'isomères a été confirmée par MS/MS, comme le démontre le Tableau V.6. Leur distinction fut possible par dérivation des fonctions carbonyles présentes sur les isomères hydroxy-CHPs (Figure V. 12 et Tableau S.18). On peut compter environ 7 isomères de di-ROOH oléfiniques. Ce résultat est cohérent avec le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> qui en prédit six.

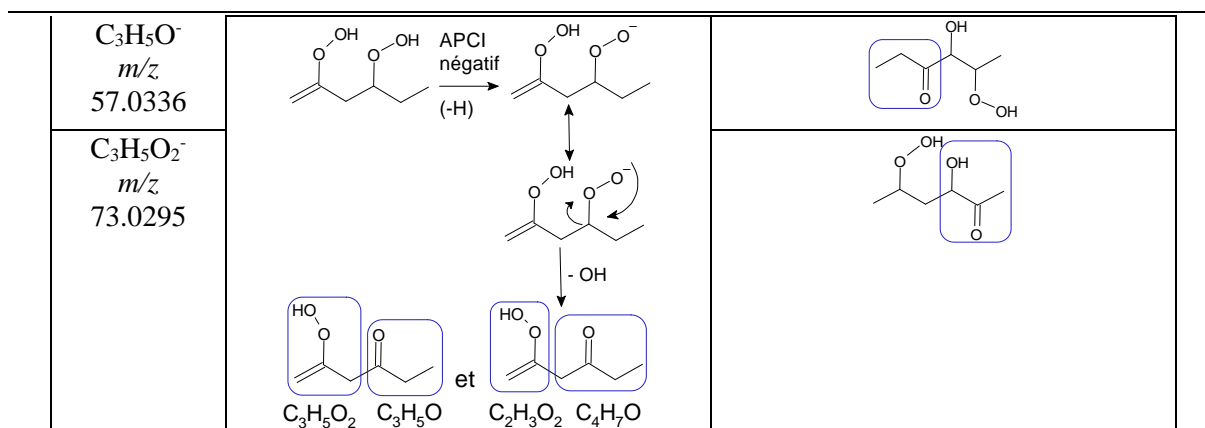


**Figure V. 12.** Signal UHPLC/HRMS (APCI négatif) des espèces  $C_6H_{11}O_4^-$  ( $m/z$  147.0662) relatives aux isomères de dihydroperoxydes oléfiniques et d'hydroxy-CHPs ( $C_6H_{12}O_4$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T= 600$  K,  $\phi= 0,5$ ,  $\tau= 1,5$  s).

**Tableau V. 6.** Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs ( $C_6H_{12}O_4$ ) issus de l'oxydation du *n*-hexane

	Dihydroperoxydes oléfiniques ( $C_6H_{12}O_4$ )	Hydroxy-CHPs ( $C_6H_{12}O_4$ )
Fragments	Exemples d'isomères	
$C_4H_7O_2^-$ $m/z$ 87.0451		
$C_2H_3O_2^-$ $m/z$ 59.0138		
$C_4H_7O^-$ $m/z$ 71.0502		





➤ Les analyses MS/MS ne permettent pas de distinguer les deux types d'isomères car des fragments similaires sont formés.

e. Les éthers cycliques et carbonylés ( $C_6H_{12}O$ )

L'oxydation du *n*-hexane peut produire divers isomères d'éthers cycliques et carbonylés ( $C_6H_{12}O$ ), comme présenté sur la Figure S.54 où les analyses UHPLC/HRMS (APCI positif et négatif) ont démontré la présence de plusieurs espèces  $C_6H_{13}O^+$  (*m/z* 101.0960) et  $C_6H_{11}O^-$  (*m/z* 99.0816). L'analyse des standards en LC/HRMS a permis d'identifier le 2,5-diméthyl-THF à 7.67 min, le 2-butyloxirane à 10.13 min, la 2-hexanone à 9.02 min, la 3-hexanone à 9.26 min et l'hexanal à 10.65 min. Les autres éthers cycliques n'ont pas pu être identifiés en raison d'absence de standards. Le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> prévoit la formation de huit éthers cycliques, résultat confirmé par Wang et al.<sup>10</sup>. Cependant, les travaux réalisés par Zhang et al.<sup>12</sup> n'ont pu démontrer la présence que du 2-Me,4-Et-oxetane et du 2-Et-THF, en plus du 2,5-diMe-THF qui était majoritaire.

f. Les éthers cycliques oléfiniques et carbonylés oléfiniques ( $C_6H_{10}O$ )

Les analyses UHPLC/HRMS (APCI positif) ont démontré la présence de plusieurs isomères  $C_6H_{11}O^+$  (*m/z* 99.0802). La dérivation à la DNPH a permis de distinguer les isomères ayant une fonction carbonyle tels que les carbonylés oléfiniques (~ une dizaine), et ceux dépourvus d'une fonction carbonyle comme les éthers cycliques oléfiniques (~6). Les résultats sont présentés sur la Figure S.55.

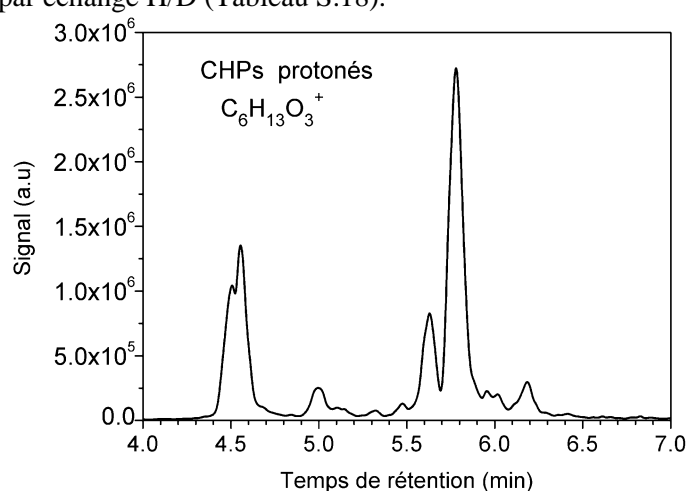
g. Les éthers cycliques di-oléfiniques et carbonylés di-oléfiniques ( $C_6H_8O$ )

La présence d'isomères  $C_6H_8O$  a été révélée par les analyses UHPLC/HRMS (APCI positif) ( $C_6H_9O^+$ , *m/z* 97.0646). La dérivation à la DNPH a démontré la présence d'isomères carbonylés di-oléfiniques (~3 à 5) et d'une espèce non carbonylée pouvant correspondre à un éther cyclique di-oléfinique. Les résultats sont présentés sur la Figure S.56.

h. Les CHPs ( $C_6H_{12}O_3$ )

Les analyses UHPLC/HRMS (APCI positif) ont révélé la présence d'une dizaine d'isomères  $C_6H_{13}O_3^+$  (*m/z* 133.0856) (Figure V. 13), ce qui se rapproche des résultats présentés par le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> qui prédit la formation de 14 isomères CHPs ( $C_6H_{12}O_3$ ). La fragmentation des espèces  $C_6H_{13}O_3^+$  a démontré la présence de fragments caractéristiques des CHPs (Tableau V.7). Toutefois, aucune identification formelle n'a pu être réalisée du fait de la présence de fragments communs à

plusieurs isomères. La présence de la fonction carbonyle a été confirmée par dérivation à la DNPH, et celle de la fonction OOH par échange H/D (Tableau S.18).



**Figure V. 13. Signal HPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_6H_{13}O_3^+$  ( $m/z$  133.0856) correspondant aux CHPs ( $C_6H_{12}O_3$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T= 600$  K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau= 1,5$  s).**

i. Les CHPs oléfiniques ( $C_6H_{10}O_3$ )

Bien que le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> n'ait pas prédit la formation des CHPs oléfiniques ( $C_6H_{10}O_3$ ), les analyses UHPLC/HRMS (APCI positif) ont révélé la présence d'une quinzaine d'isomères  $C_6H_{11}O_3^+$  ( $m/z$  131.0701) co-élués (Figure S.57). Les analyses MS/MS ont démontré que ces derniers correspondaient à des CHPs oléfiniques (Tableau V.8). On peut noter que les intermédiaires CHPs oléfiniques ( $C_6H_{10}O_3$ ) sont isomères des céto-acides (par exemple :  $C_4H_9-C=O-C=O-OH$ ). Ainsi, la détection de certains fragments ( $C_5H_9O^+$ ,  $m/z$  85.0647) n'exclue pas leur présence.

**Tableau V. 7. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des CHPs ( $C_6H_{12}O_3$ ) issus de l'oxydation du *n*-hexane**

Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères CHPs $C_6H_{12}O_3$			
$C_6H_{12}O_2^+$ $m/z$ 115.0749	Tous les pics	Perte d' $H_2O$ à partir des CHPs protonés $C_6H_{13}O_3^+$ ( $m/z$ 133.0856)			
$C_5H_9O^+$ $m/z$ 85.0647	5.19, 5.51, 5.68, 5.96				
$C_4H_7O^+$ $m/z$ 71.0490	4.39, 4.79, 5.19, 5.37, 5.68, 5.86				/
$C_4H_9^+$ $m/z$ 57.0699	5.19, 5.68	/	/	/	
$C_3H_5O^+$ $m/z$ 57.0334	4.29, 4.39, 4.79, 4.97, 5.51				/
$C_5H_{11}O^+$ $m/z$ 87.0802	Traces à 4.79				
$C_4H_9O^+$ $m/z$ 73.0647	4.39, 5.51, 5.68				
$C_3H_7O^+$ $m/z$ 59.0490	4.39, 5.19, 5.68				

**Tableau V. 8. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des CHPs oléfiniques ( $C_6H_{10}O_3$ ) issus de l'oxydation du *n*-hexane**

Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères CHPs oléfiniques $C_6H_{10}O_3$				
$C_6H_9O_2^+$ $m/z$ 113.0593	Tous les pics	Perte d' $H_2O$ à partir des CHPs protonés $C_6H_{11}O_3^+$ ( $m/z$ 131.0701)				
$C_6H_9O^+$ $m/z$ 97.0645	Tous les pics	Perte d' $H_2O_2$ à partir des isomères $C_6H_{11}O_3^+$ ( $m/z$ 131.0701)				
		Céto-acides				

$C_5H_7O^+$ $m/z$ 83.0490	2.62 et traces à 4.20, 5.31			/		/	/
$C_4H_7O^+$ $m/z$ 71.0490	3.20, 5.04, 5.20, 5.44, 5.70, 6.10	/	/		/	/	
$C_4H_5O^+$ $m/z$ 69.0334	5.26, 5.70, 6.18			/	/	/	/
$C_4H_9^+$ $m/z$ 57.0699	Traces à 3.73	/	/	/	/		
$C_3H_5O^+$ $m/z$ 57.0335	3.34, 4.60, 5.78, 5.92, 6.18	/			/	/	
$C_4H_7^+$ $m/z$ 55.0543	Traces à 3.34, 3.47, 4.12, 5.04	/	/	/		/	/
$C_5H_9O^+$ $m/z$ 85.0647	2.59, 3.20, 3.73, 4.52	<p> <math>C_6H_{10}O_3 \xrightarrow{+H} C_6H_{11}O_3^+ \xrightarrow{-H_2O} C_6H_9O_2^+ \xrightarrow{-CO} C_5H_9O^+</math>  <math>m/z \quad \quad \quad m/z \quad \quad \quad m/z \quad \quad \quad m/z</math>  <math>131.0701 \quad \quad \quad 113.0593 \quad \quad \quad 85.0647</math> </p>					

j. Les dicétones ( $C_6H_{10}O_2$ )

La formation des hexanediones ( $C_6H_{10}O_2$ ) n'a pas été considérée par le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup>. Toutefois, les analyses UHPLC/HRMS (APCI positif) ont révélé la présence de plusieurs isomères  $C_6H_{11}O_2^+$  ( $m/z$  115.0753) (Figure S.58). Les analyses des standards de la 2,5-hexanedione et de la 2,4-hexanedione indiquent que ces derniers sont élués respectivement à 4.17 et 4.37 min, et que la 2,4-hexanedione est majoritaire. Les autres isomères ( $\sim 4.5 < t_R < 6.5$  min) correspondent probablement aux autres isomères d'hexanediones (présents en plus faible quantité), mais n'ont pas pu être identifiés en raison de l'absence de standards. La présence des hexanediones notamment de la 2,4-hexanedione fut déjà démontrée par Wang et al.<sup>10</sup>.

k. Les céto-dihydroperoxydes ( $C_6H_{12}O_5$ )

Les analyses UHPLC/HRMS (APCI négatif) révèlent la présence d'une douzaine d'isomères  $C_6H_{11}O_5^-$  ( $m/z$  163.0616) relatifs aux céto-dihydroperoxydes ( $C_6H_{12}O_5$ ) (Figure V. 14), alors que le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> n'en prédit que huit. Les analyses MS/MS ont démontré la présence de fragments caractéristiques des isomères de céto-dihydroperoxydes (Tableau V.9).

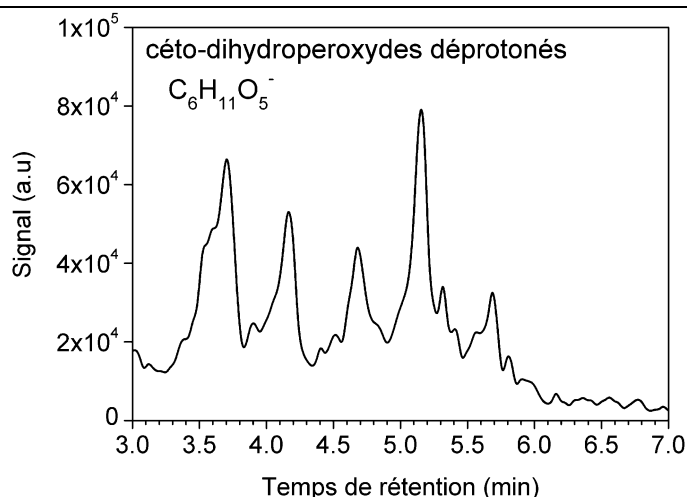


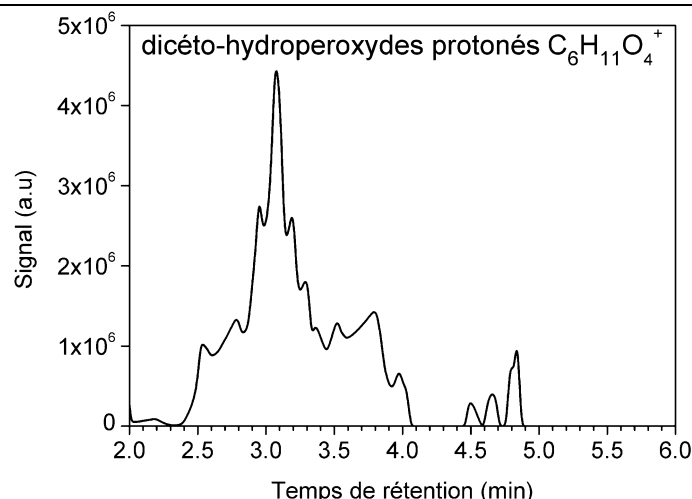
Figure V. 14. Signal HPLC/HRMS (APCI négatif) des isomères  $C_6H_{11}O_5^-$  ( $m/z$  163.0616) correspondant aux céto-dihydroperoxydes ( $C_6H_{12}O_5$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600$  K,  $\phi=0,5$ ,  $\tau=1,5$  s).

Tableau V. 9. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des céto-dihydroperoxydes ( $C_6H_{12}O_5$ ) issus de l'oxydation du *n*-hexane

Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères céto-dihydroperoxydes $C_6H_{12}O_5$			
$C_5H_9O_3^-$ $m/z$ 117.0556	3.56, 3.71, 4.10, 4.63, 4.78, 5.20, 5.69				
$C_4H_7O_3^-$ $m/z$ 103.0401	3.56, 3.75, 4.08, 4.63, 5.06, 5.15, 5.69				
$C_2H_3O_3^-$ $m/z$ 75.0086	3.56, 3.66, 4.78, 5.10, 5.20				
$C_3H_5O^-$ $m/z$ 57.0345	3.56, 3.71, 4.13, 4.24, 4.68, 5.01, 5.20	/	/		

### 1. Les dicéto-hydroperoxydes ( $C_6H_{10}O_4$ )

Les analyses UHPLC/HRMS (APCI positif) ont révélé la présence de plusieurs isomères  $C_6H_{11}O_4^+$  ( $m/z$  147.0648) co-élués (Figure V. 15) correspondant aux dicéto-hydroperoxydes ( $C_6H_{10}O_4$ ), ce qui est cohérent avec le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> qui en prédit neuf. Le Tableau V.10 illustre des exemples d'identification de fragments issus des analyses MS/MS des différents dicéto-hydroperoxydes.



**Figure V. 15.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_6H_{11}O_4^+$  ( $m/z$  147.0648) correspondant aux dicéto-hydroperoxydes ( $C_6H_{10}O_4$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600$  K,  $\phi=0,5$ ,  $\tau=1,5$  s).

**Tableau V. 10.** Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dicéto-hydroperoxydes ( $C_6H_{10}O_4$ ) issus de l'oxydation du *n*-hexane

Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères dicéto-hydroperoxydes $C_6H_{10}O_4$			
		2x C=O, OOH	2x C=O, OOH	C=O, OOH, C=O	C=O, OOH, C=O
$C_5H_7O_2^+$ $m/z$ 99.0439	2.78, 3.11, 3.51, 4.49, 4.67, 4.81				
$C_4H_5O_2^+$ $m/z$ 85.0282	2.68, 3.08, 3.11, 3.20, 3.51, 3.60, 3.81				/
$C_4H_7O^+$ $m/z$ 71.0490	2.54, 2.78, 2.95, 3.38, 3.57, 4.49	/	/		
$C_3H_3O_2^+$ $m/z$ 71.0127	2.92, 3.11, 3.60, 3.81, 3.87, 4.81			/	/
$C_3H_5O^+$ $m/z$ 57.0335	2.54, 2.78, 2.95, 3.30, 3.38, 3.51, 3.57, 3.97, 4.49, 4.67	/			

## 2.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec les profils cinétiques de la modélisation

La Figure V. 16 présente les profils des intermédiaires d'oxydation formés par le *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=540-720$  K,  $\phi=0,5$ ,  $\tau=1,5$  s). De nombreux intermédiaires d'oxydation ont été détectés par HRMS. L'exploitation des données du modèle cinétique développé par Wang et Sarathy<sup>1</sup> nous a permis de comparer le profil de consommation du carburant et production de quelques espèces (ROOH, ROOH oléfiniques, CHPs ( $C_3-C_6$ ), et éthers cycliques). On peut noter, qu'hormis les éthers cycliques ( $C_6H_{12}O$ ), qui présentent une allure très bien reproduite par le model, la réactivité des

autres intermédiaires est plutôt mal reproduite. En effet, les résultats présentent des écarts de température maximale de production des ROOH et de l'ensemble des CHPs (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>). Le modèle prévoit une température maximale de formation des ROOH (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>) à 550 K, or les données expérimentales (HRMS) indiquent ~660 K. L'écart d'environ 100 K, peut être corrigé en augmentant l'énergie d'activation de la décomposition du ROOH de plusieurs Kcal/mol, comme l'a indiqué Rodriguez dans son manuscrit de thèse <sup>13</sup>. Toutefois, on constate une assez bonne reproduction du modèle pour les ROOH oléfiniques (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>). En dépit de quelques fluctuations des données expérimentales, l'allure semble similaire et un maximum de production se situant à ~660 K, similaire à celle des ROOH. Cependant, en comparant avec la production des ROOH, ROOH oléfiniques et CHPs par le *n*-pentane (Figure V. 16) nous constatons une divergence des résultats. Pour être clair, les ROOH et ROOH oléfiniques du *n*-pentane (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> et C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>) présentent des températures de formation très proches de celle des CHPs (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>) (T<sub>expérimentale</sub> ~600 K). Or, dans le cas du *n*-hexane, il y a un écart entre les températures expérimentales de formation des CHPs (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>) (580 K) et des ROOH et ROOH oléfiniques (640-660 K) (Figure V. 16).

En ce qui concerne les CHPs avec trois, quatre, cinq ou six atomes de carbone (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> et C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>) (formation des CHPs C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> Schéma S.5), on constate que ces derniers ne se forment pas à la même température. De plus, les résultats expérimentaux et le modèle présentent des écarts. Le modèle prévoit une production maximale des C<sub>6</sub>-CHPs à ~550 K, ~570 K pour les C<sub>3</sub>-CHPs, et ~560 K pour les C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub>-CHPs, or les analyses HRMS indiquent 580 K pour C<sub>6</sub>-CHPs et 600 K pour les CHPs de masses inférieures. Toutefois, l'aspect quantitatif est cohérent, les CHPs C<sub>6</sub>>>>C<sub>3</sub>>>C<sub>4</sub>>>C<sub>5</sub>. En effet, par exemple le C<sub>3</sub>-CHP se forme à partir du C<sub>6</sub>-CHP majoritaire et le C<sub>5</sub>-CHP est quant à lui formé par un C<sub>6</sub>-CHP minoritaire, comme illustré par le Schéma S.5. Le modèle de Wang et Sarathy <sup>1</sup> n'a pas prédit la formation des CHPs oléfiniques (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>). Cependant, les analyses HRMS indiquent une production maximale à 600 K, température supérieure à celle notée pour les CHPs (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>) (580 K).

Bien que la formation des dihydroperoxydes (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>) ne soit pas présentée par le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup>, nos analyses HRMS révèlent une production maximale entre 640-680 K (Figure V. 17), qui coïncide avec celle des ROOH et ROOH oléfiniques. La production maximale des di-ROOH oléfiniques (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>) a quant à elle été prédite par le modèle à ~540 K. Toutefois, les analyses HRMS indiquent ~640 K (écart de 100 K) (Figure V. 17). Les résultats expérimentaux sont cohérents avec ceux des autres espèces hydroperoxydiques citées précédemment.

Les analyses HRMS ont aussi démontré la présence de HOMs issues de la 3<sup>ème</sup> addition d'O<sub>2</sub> sur le radical du carburant. Le modèle de Wang et Sarathy <sup>1</sup> prévoit une production des céto-dihydroperoxydes (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>) à ~540 K et celle des dicéto-hydroperoxydes (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>) à ~550 K (Figure V. 17). Cependant, les analyses HRMS indiquent plutôt 600 K pour les céto-dihydroperoxydes (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>) et ~620 K pour les dicéto-hydroperoxydes (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>) (Figure V. 17). On constate qu'expérimentalement ces HOMs se forment à des températures supérieures à celle des CHPs (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>) (580 K).

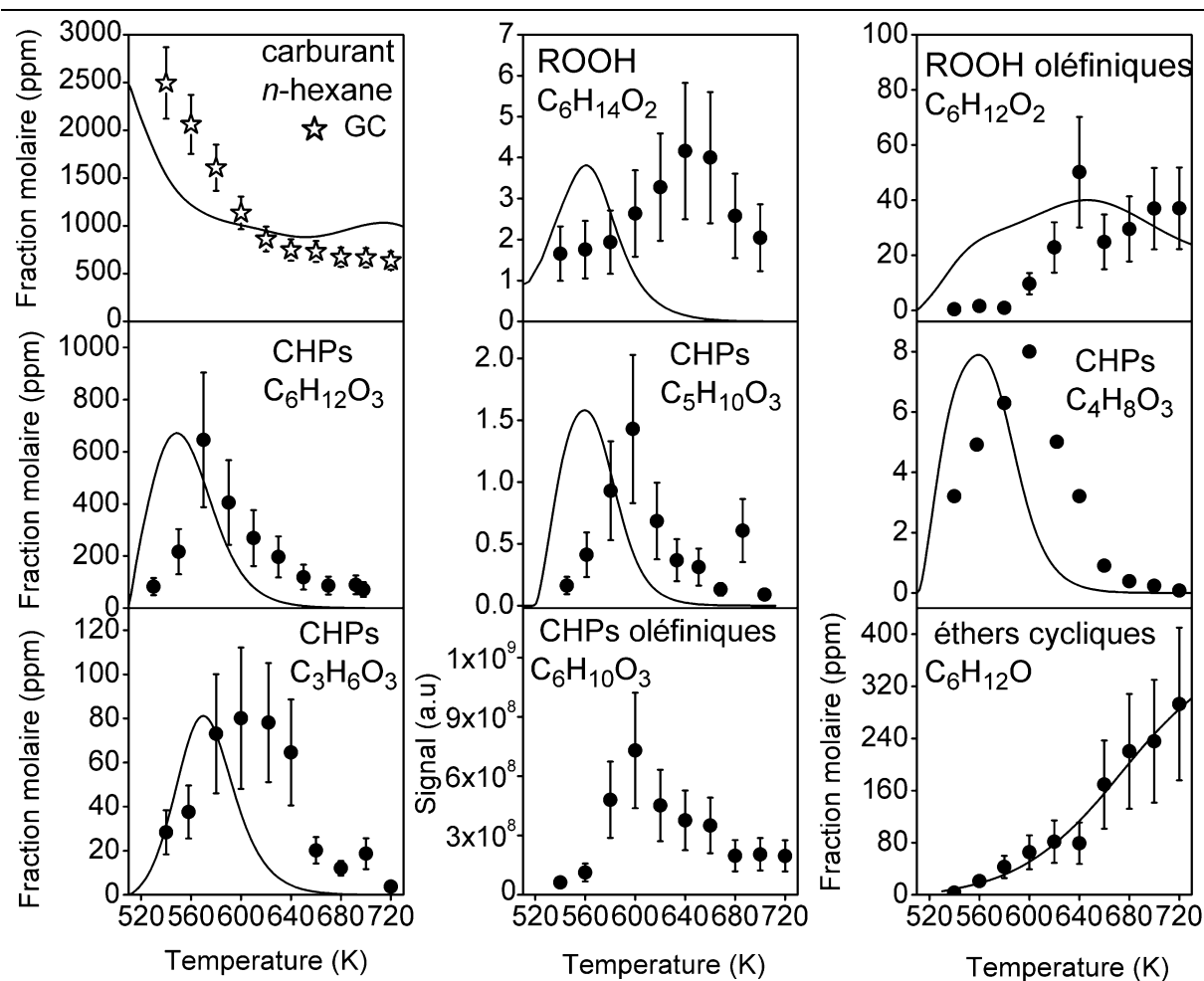
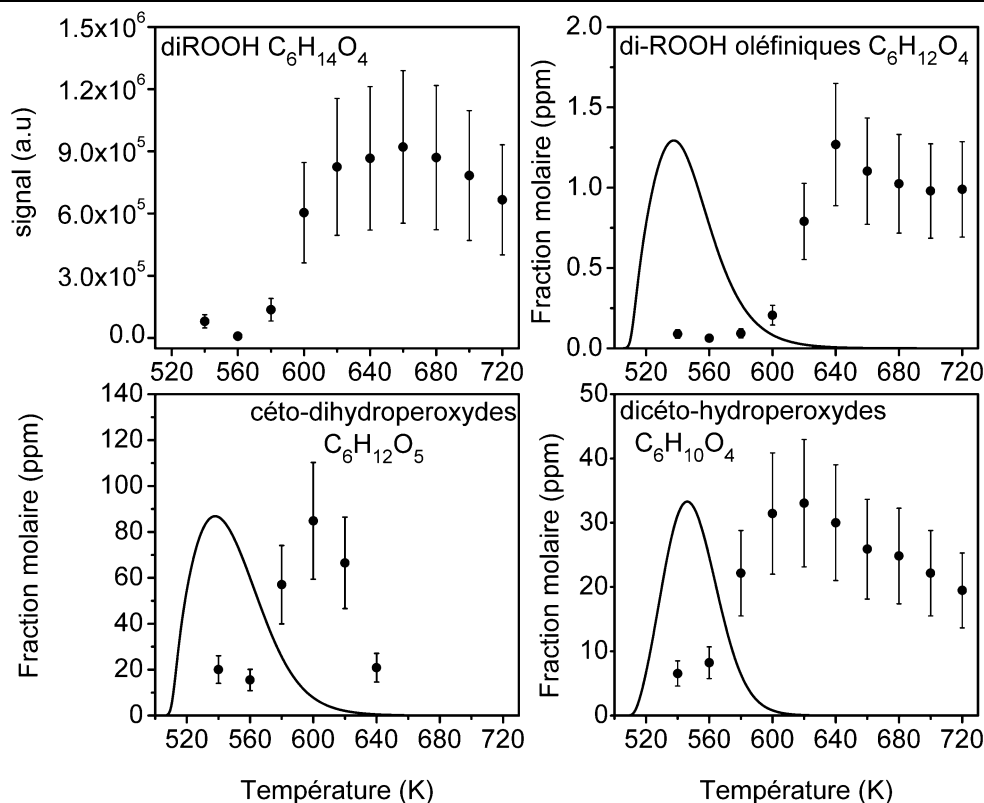


Figure V. 16. Profils d'intermédiaires d'oxydation formés lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T = 540\text{--}720$  K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1.5$  s). Comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus par HRMS (symboles) et le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> (trait). Les données HRMS sont normalisées sur les fractions molaires des analyses GC



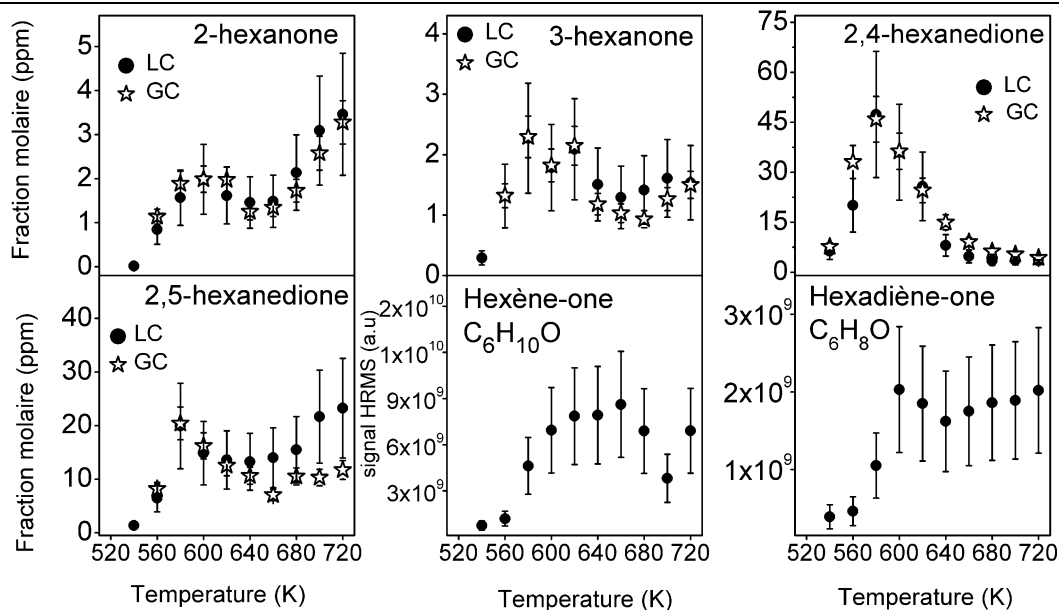


**Figure V. 17. Profils des espèces multi-oxygénées formées lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T = 540\text{--}720\text{ K}$ ,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1.5\text{ s}$ ). Comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus par HRMS (symboles) et le modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> (trait). Les données HRMS sont normalisées sur les fractions molaires des analyses GC**

La Figure V. 18 présente les profils expérimentaux de différentes cétones et dicétones. On constate que l'aspect qualitatif des profils LC et GC (conditions analytiques de la GC : Tableau S.19), est respecté. Les cétones (2-hexanone et 3-hexanone) se forment principalement en deux régimes : une première production maximale d'environ 2 et 2,5 ppm à 600 et 580 K, respectivement. Suivie d'une diminution jusqu'à 1 ppm, puis une augmentation jusqu'à 3,5 ppm à 720 K pour la 2-hexanone, et 1,5 ppm à 720 K pour la 3-hexanone.

Le profil des deux dicétones identifiées par LC/HRMS (2,4- et 2,5-hexanedione) a été tracé et comparé à celui obtenu en GC. Les résultats montrent que ces deux dicétones se formaient à la même température (580 K), mais pas à la même quantité. En effet, on note une production maximale de 2,4-hexanedione à ~45 ppm à 580 K, puis une diminution progressive jusqu'à atteindre une fraction molaire inférieure à 5 ppm au-delà de 660 K. En revanche, la production de 2,5-hexanedione passe par deux phases, une formation maximale de 20 ppm à 580 K, suivie d'une diminution jusqu'à ~5 ppm à 660 K, puis une hausse jusqu'à ~12 ppm à 720 K.

Un très fort signal HRMS (~E9, Figures S.44 et S.45) a été détecté pour des espèces correspondant aux cétones oléfiniques ou hexène-ones ( $C_6H_{10}O$ ) et aux cétones di-oléfiniques ou hexadiène-ones ( $C_6H_8O$ ). Le profil des cétones oléfiniques ( $C_6H_{10}O$ ) indique une production optimale autour de 660 K, suivie d'une diminution puis une hausse à 720 K. Cependant, les cétones di-oléfiniques ( $C_6H_8O$ ) se forment majoritairement à 600 K, puis leur production diminue légèrement entre 620 et 640 K, pour enfin s'accroître jusqu'à 720 K. Ces résultats concordent avec la production des cétones ( $C_6H_{12}O$ ) en deux étapes, même si on note des décalages entre les températures maximales de leur formation. Toutefois, en raison d'absence de données en GC, il nous est difficile d'affirmer ou de contester ces résultats. De plus, il nous est impossible de distinguer les différents isomères en raison d'absence de standards.



**Figure V. 18. Profils des différentes cétones et dicétones formées lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T = 540\text{--}720$  K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1.5$  s). Les données HRMS sont normalisées sur les fractions molaires des analyses GC**

D'autres intermédiaires d'oxydation (MVC, méthyloxirane, 2-pentanone, 2,4-pentanedione, acide acétique, 2-butanone) furent détectées et identifiées par LC/HRMS et GC, leurs profils ont été tracés et comparés au modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup>. Les résultats sont présentés en Annexes (Figure S.59). De plus, les profils GC (TCD/MS) et FTIR (conditions analytiques Tableaux S.19 et S.8.a) des intermédiaires ne pouvant pas être détectés par l'orbitrap Q-Exacte ( $m/z < 50$  ou non ionisable en APCI) ont aussi été tracés et comparés au modèle de Wang et Sarathy<sup>1</sup> (Figure S.60).

### 3. Le mélange *n*-heptane/isooctane ( $C_7H_{16}/C_8H_{18}$ )

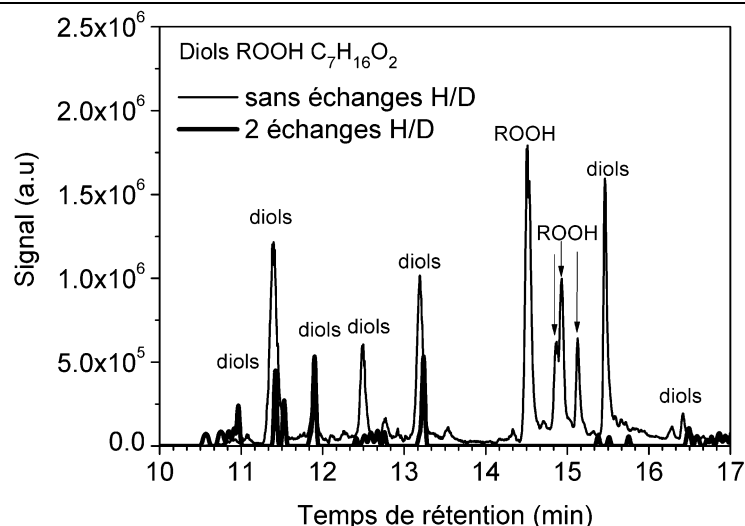
#### 3.1. Analyse et caractérisation des intermédiaires d'oxydation par HRMS

Le développement de la méthode LC/HRMS ayant permis de séparer les isomères des différents intermédiaires d'oxydation formés par le mélange *n*-heptane/iso-octane est présenté en Annexe (Figures S.61, S.62, S.63, S.64, S.65 et Tableau S.20). Un tableau récapitulatif des caractérisations par échanges H/D et dérivation à la DNPH y est aussi présenté (Tableau S.21). Dans le cas de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le f entraîné, l'enregistrement de la pression, de la température et du taux de dégagement de chaleur dans le cylindre sont donnés en Annexe (Figure S.66).

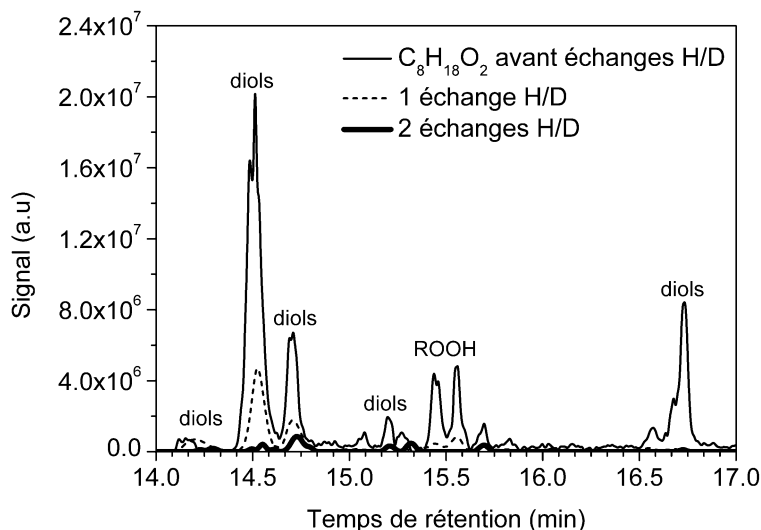
##### a. Les diols et hydroperoxydes ( $C_7H_{16}O_2$ et $C_8H_{18}O_2$ )

###### a.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

Le modèle de Glaude et al.<sup>14</sup> prévoit la formation d'un seul isomère d'hydroperoxyde pour chaque carburant ( $C_7H_{16}O_2$  et  $C_8H_{18}O_2$ ), et ne prévoit pas la formation des diols. Toutefois, les analyses UHPLC/HRMS (APCI négatif) ont révélé la présence de plusieurs pics chromatographiques ( $C_7H_{15}O_2^-$  ( $m/z$  131.1076) et  $C_8H_{17}O_2^-$  ( $m/z$  145.1232)) comme le montrent la Figure V. 19 et la Figure V. 20. Les résultats indiquent la présence de 3-4 isomères d'hydroperoxydes et de plusieurs diols  $C_7H_{16}O_2$  (Figure V. 19), l'iso-octane oxydé semble contenir 2 isomères hydroperoxydes et plusieurs diols ( $C_8H_{18}O_2$ ) également (Figure V. 20). La présence des espèces heptyle-hydroperoxydes ( $C_7H_{16}O_2$ ) confirme les résultats publiés par d'autres chercheurs comme Sahetchian et al.<sup>15 16</sup> et Cartlidge et Tipper<sup>17 18</sup>.



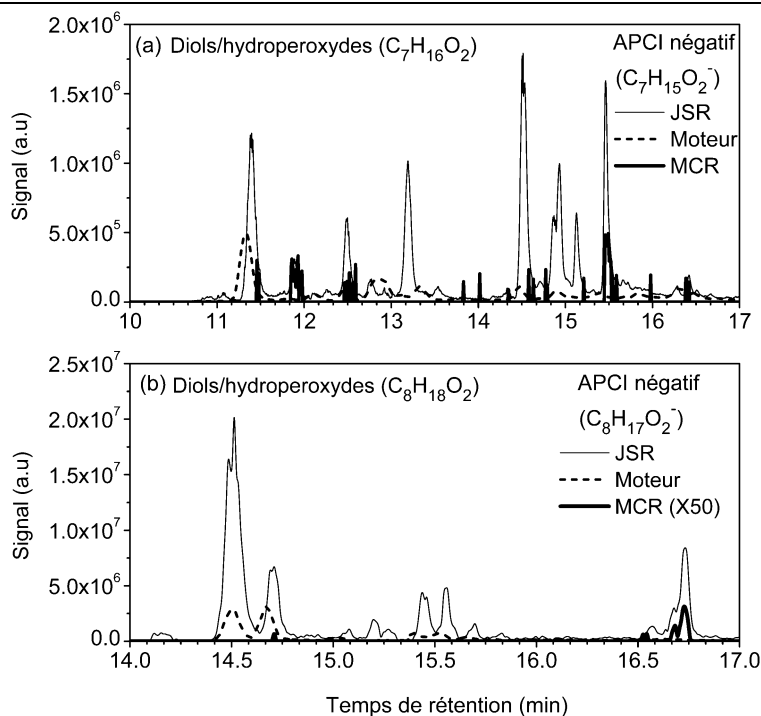
**Figure V. 19.** Signal UHPLC/HRMS des isomères de diols et d'hydroperoxydes ( $C_7H_{16}O_2$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-heptane contenu dans le mélange *n*-heptane/*iso*-octane dans le JSR (2500/2500 ppm,  $P=10$  atm,  $T=600$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau=1.5$  s). Comparaison du signal avant  $C_7H_{15}O_2^-$  et après échanges H/D ( $C_7H_{13}D_2O_2^-$ ).



**Figure V. 20.** Signal UHPLC/HRMS des isomères de diols et d'hydroperoxydes ( $C_8H_{18}O_2$ ) formés lors de l'oxydation de l'*iso*-octane contenu dans le mélange *n*-heptane/*iso*-octane dans le JSR (2500/2500 ppm,  $P=10$  atm,  $T=600$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau=1.5$  s). Comparaison du signal avant ( $C_8H_{17}O_2^-$ ) et après 1 et 2 échanges H/D ( $C_8H_{16}DO_2^-$  et  $C_8H_{15}D_2O_2^-$ ).

a.2. Comparaison des diols et hydroperoxydes ( $C_7H_{16}O_2$  et  $C_8H_{18}O_2$ ) formés dans le JSR, la MCR et le moteur

La Figure V. 21 montre la présence de plusieurs isomères  $C_7H_{15}O_2^-$  ( $m/z$  131.1076) et  $C_8H_{17}O_2^-$  ( $m/z$  145.1232) communs dans les échantillons issus des trois systèmes réactionnels. Toutefois, les échantillons de la MCR contiennent très peu d'isomères  $C_8H_{17}O_2^-$ , seuls les diols à  $16.5 < t_R < 16.80$  min sont détectés. Toutefois, plus de pics chromatographiques  $C_7H_{15}O_2^-$  sont présent dans l'échantillon issu de la MCR. On peut aussi noter que l'échantillon issu du JSR contient plus de diols et d'hydroperoxydes ( $C_7H_{16}O_2$ ,  $C_8H_{18}O_2$ ). En effet, le nombre d'isomères est plus important, ceci peut s'expliquer par l'instabilité de ces espèces dans la MCR et le moteur entraîné.

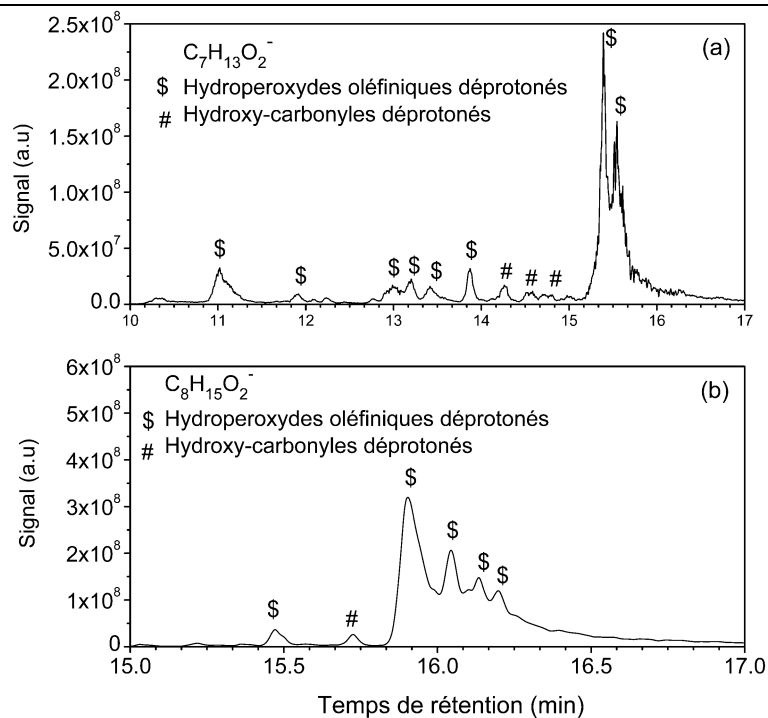


**Figure V. 21. Comparaison du signal  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI en mode négatif), du (a)  $C_7H_{15}O_2^-$  ( $m/z$  131.1076) et (b)  $C_8H_{17}O_2^-$  ( $m/z$  145.1232) correspondant aux isomères de diols et d'hydroperoxydes ( $C_7H_{16}O_2$  et  $C_8H_{18}O_2$ ) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR (600 K), la MCR et le moteur.**

b. Les hydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-carbonylés ( $C_7H_{14}O_2$  et  $C_8H_{16}O_2$ )

b.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

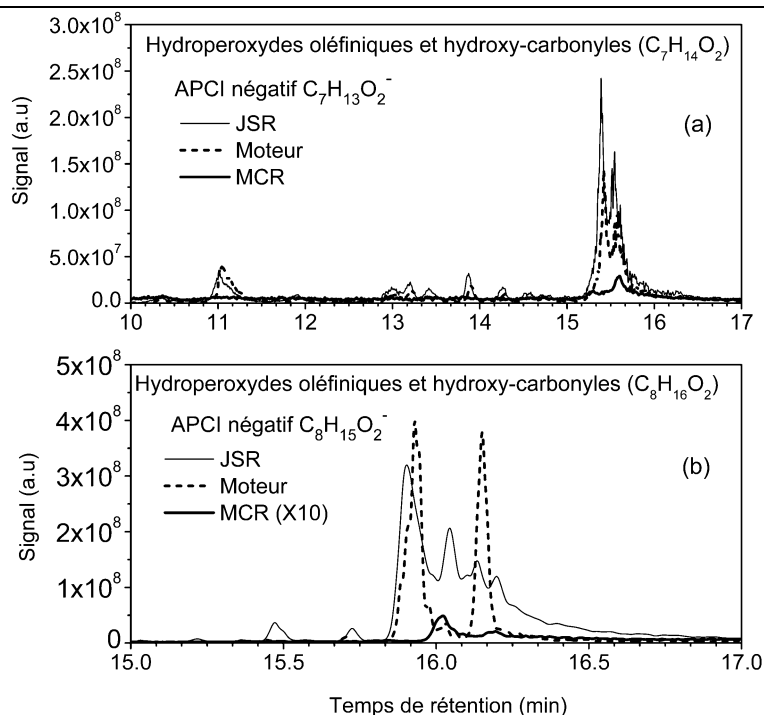
Rodriguez et al.<sup>19</sup> ont mis en avant la présence des hydroperoxydes oléfiniques ( $C_7H_{14}O_2$ ). Dans le cadre de cette thèse les analyses UHPLC/HRMS (colonne chromatographique  $C_{18}$  et ionisation APCI en mode négatif) ont révélé la présence de plusieurs espèces  $C_7H_{13}O_2^-$  ( $m/z$  129.0920) et  $C_8H_{15}O_2^-$  ( $m/z$  143.1075). Ces dernières peuvent correspondre aux isomères d'hydroperoxydes oléfiniques et d'hydroxy-carbonylés ( $C_7H_{14}O_2$  et  $C_8H_{16}O_2$ ). On notera que la formation des hydroxy-carbonylés a été décrite par les équations 1-5 du Chapitre 4. La dérivation à la DNPH nous a permis de les distinguer. Les résultats sont présentés par la Figure V. 22, et montrent un nombre important de ROOH oléfiniques par rapport aux hydroxy-carbonylés. En effet, l'oxydation du *n*-heptane produit environ une dizaine de ROOH oléfiniques et ~3 à 5 d'hydroxy-carbonylés. L'oxydation de l'iso-octane génère ~5 ROOH oléfiniques et un seul hydroxy-carbonylé. Des traces d'acide heptanoïque, un isomère des espèces  $C_7H_{14}O_2$  ont été détectées par l'analyse d'un standard ( $t_R = 15.88$  min).



**Figure V. 22. Signal UHPLC/HRMS (APCI négatif) des espèces (a)  $C_7H_{13}O_2^-$  ( $m/z$  129.0920) et (b)  $C_8H_{15}O_2^-$  ( $m/z$  143.1075) relatifs aux isomères de ROOH oléfiniques et d'hydroxy-carbonylés ( $C_7H_{14}O_2$  et  $C_8H_{16}O_2$ ) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR (2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1.5$  s).**

b.2. Comparaison des hydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-carbonylés ( $C_7H_{14}O_2$  et  $C_8H_{16}O_2$ ) formés dans le JSR, la MCR et le moteur entraîné

La Figure V. 23 révèle plusieurs similitudes entre les isomères  $C_7H_{13}O_2^-$  ( $m/z$  129.0920) et  $C_8H_{15}O_2^-$  ( $m/z$  143.1075) formés dans le JSR et le moteur entraîné. Par contre, l'échantillonnage des produits d'oxydation dans la MCR a permis de détecter que très peu d'intermédiaires  $C_7H_{14}O_2$  et  $C_8H_{16}O_2$ .

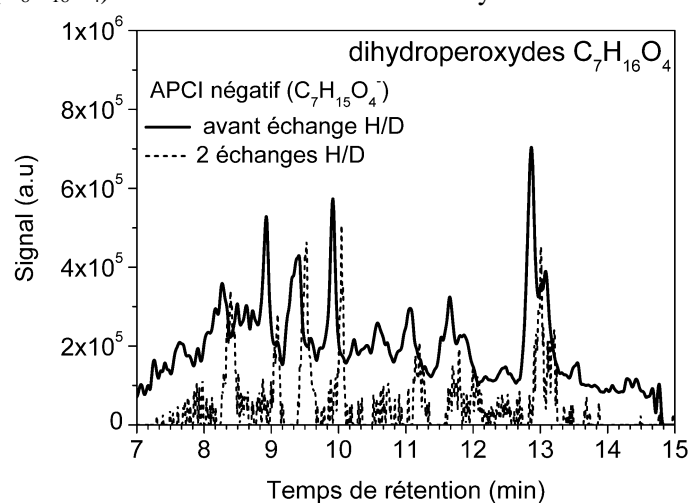


**Figure V. 23. Comparaison du signal  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI en mode négatif), du (a)  $C_7H_{13}O_2^-$  ( $m/z$  129.0920) et (b)  $C_8H_{15}O_2^-$  ( $m/z$  143.1075) correspondant aux isomères d'hydroperoxydes oléfiniques et d'hydroxy-carbonylés ( $C_7H_{14}O_2$  et  $C_8H_{16}O_2$ ) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR, la MCR et le moteur.**

### c. Les dihydroperoxydes ( $C_7H_{16}O_4$ )

#### c.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

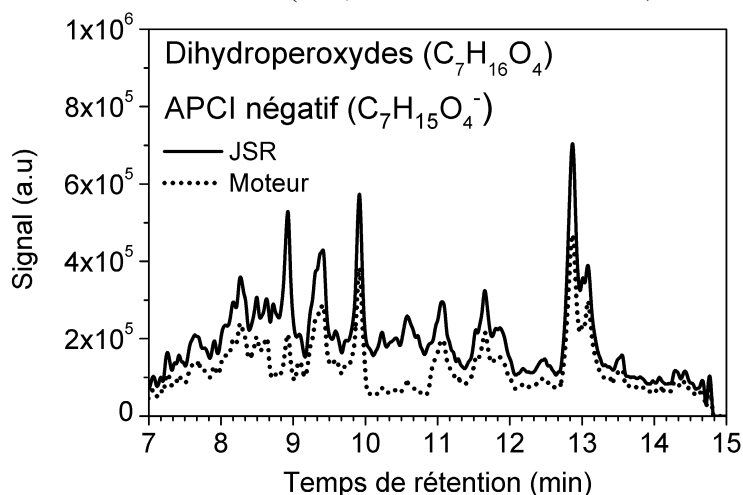
Les analyses UHPLC/HRMS (APCI négatif) ont démontré la présence de plusieurs espèces  $C_7H_{15}O_4^-$  ( $m/z$  163.0977) pouvant correspondre aux isomères di-ROOH ( $C_7H_{16}O_4$ ). La présence des deux fonctions OOH a été confirmée par deux échanges H/D (Figure V. 24), confirmant les résultats obtenus dans d'autres études expérimentales<sup>18-20</sup>. Toutefois, aucun signal correspondant aux di-ROOH issus de l'iso-octane ( $C_8H_{18}O_4$ ) n'a été détecté lors de nos analyses HRMS.



**Figure V. 24. Signal UHPLC/HRMS (APCI négatif) des espèces  $C_7H_{15}O_4^-$  ( $m/z$  163.0977) relatifs aux isomères de dihydroperoxydes ( $C_7H_{16}O_4$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-heptane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm,  $P= 10$  atm,  $T= 600$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1.5$  s) et après 2 échanges H/D ( $C_7H_{13}D_2O_4^-$ ).**

c.2. Comparaison des dihydroperoxydes ( $C_7H_{16}O_4$ ) formés dans le JSR et le moteur entraîné

Les produits échantillonnés dans la MCR contiennent très peu d'espèces hydroperoxydiques. En effet, les dihydroperoxydes issus du *n*-heptane ( $C_7H_{16}O_4$ ) ne sont détectés que dans les échantillons du JSR et du moteur. On peut noter une très bonne concordance entre les différents isomères (Figure V. 25) observés dans les 2 conditions. Toutefois, aucune trace des di-ROOH relatifs à l'iso-octane ( $C_8H_{18}O_4$ ) n'a été détectée dans les échantillons (JSR, moteur entraîné et MCR).

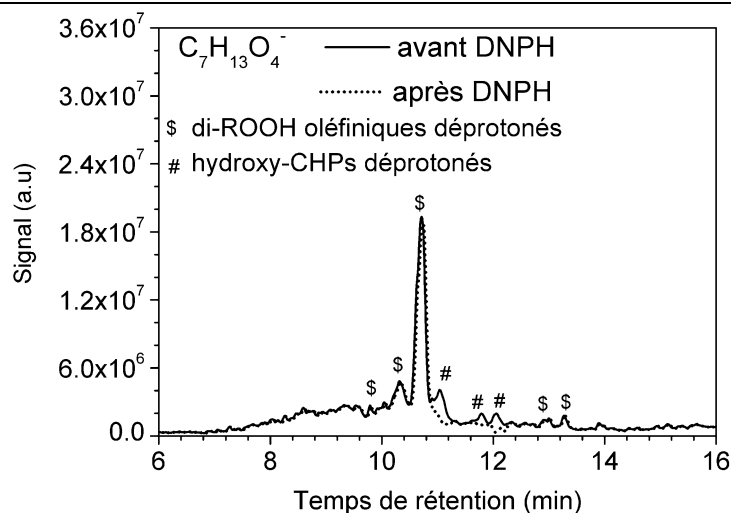


**Figure V. 25.** Comparaison du signal  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI en mode négatif), du  $C_7H_{15}O_4^-$  ( $m/z$  163.0977) correspondant aux isomères de dihydroperoxydes ( $C_7H_{16}O_4$ ) formés par le *n*-heptane, lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR et le moteur.

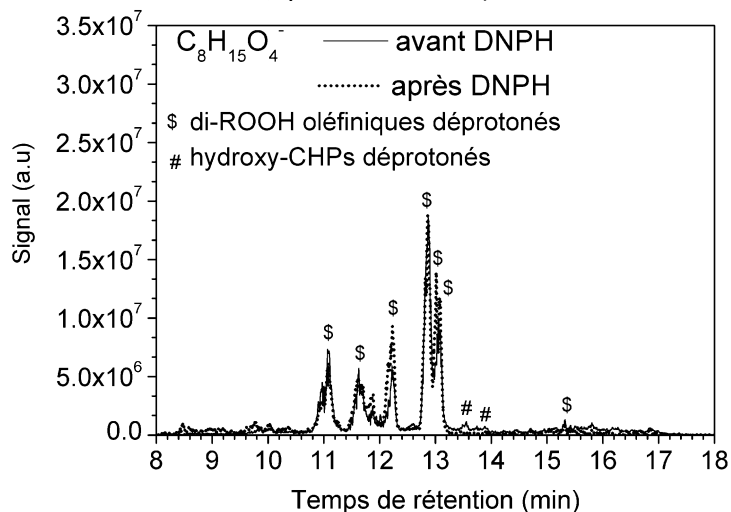
d. Les dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs ( $C_7H_{14}O_4$  et  $C_8H_{16}O_4$ )

d.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

Les analyses UHPLC/HRMS (APCI négatif) ont démontré la présence de plusieurs ions pouvant correspondre aux isomères de dihydroperoxydes oléfiniques et d'hydroxy-CHPs formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane ( $C_7H_{13}O_4^-$  avec  $m/z$  161.0818 et  $C_8H_{15}O_4^-$  avec  $m/z$  175.0977) (Figure V. 26 et Figure V. 27). On notera que la formation des hydroxy-CHPs a été décrite par les équations 1-7 du Chapitre 4. Les analyses MS/MS ont révélé la présence de fragments communs entre les deux familles d'isomères (di-ROOH oléfiniques et hydroxy-CHPs) comme on peut le voir dans les Tableaux S.22 et S.23. Toutefois, la dérivation à la 2,4-DNPH a permis de les distinguer (Figure V. 26 et Figure V. 27). On peut noter que la majorité des intermédiaires  $C_7H_{14}O_4$  et  $C_8H_{16}O_4$  correspondent aux di-ROOH oléfiniques, un très faible signal des hydroxy-CHPs y est détecté.



**Figure V. 26.** Signal UHPLC/HRMS (APCI négatif) des espèces  $C_7H_{13}O_4^-$  ( $m/z$  161.0818) relatives aux isomères de di-ROOH oléfiniques et d'hydroxy-CHPs ( $C_7H_{14}O_4$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-heptane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1.5$  s).

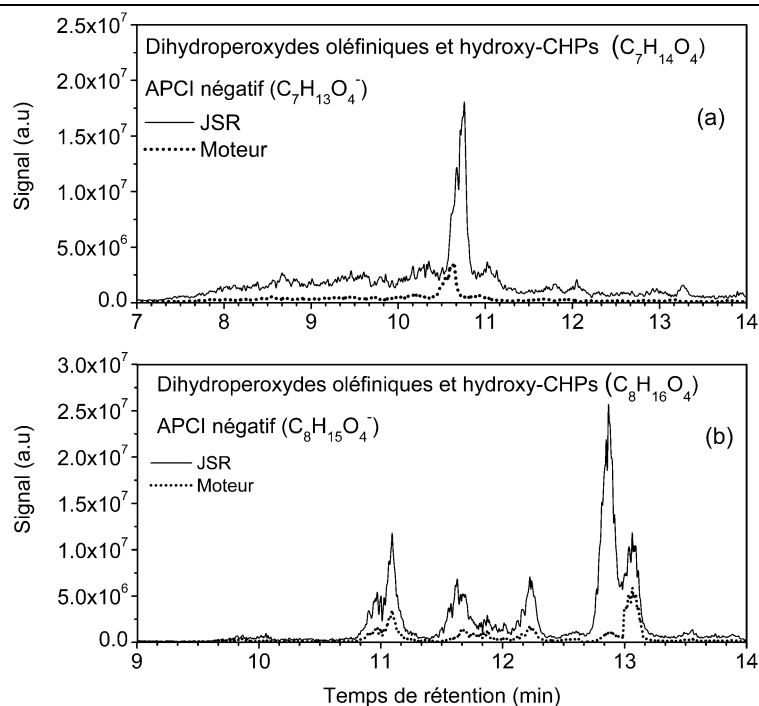


**Figure V. 27.** Signal UHPLC/HRMS (APCI négatif) des espèces  $C_8H_{15}O_4^-$  ( $m/z$  175.0977) correspondant aux isomères de di-ROOH oléfiniques et d'hydroxy-CHPs ( $C_8H_{16}O_4$ ) formés lors de l'oxydation de l'iso-octane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1.5$  s).

d.2. Comparaison des dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs ( $C_7H_{14}O_4$  et  $C_8H_{16}O_4$ ) formés dans le JSR et le moteur entraîné

A partir de la Figure V. 28, on peut constater la présence d'isomères communs dans les deux échantillons (JSR et moteur entraîné). Toutefois, l'isomère  $C_8H_{15}O_4^-$  ( $m/z$  175.0977) à  $t_R=12.90$  min n'est pas majoritaire dans l'échantillon issu du moteur, contrairement à celui du JSR.





**Figure V. 28. Comparaison du signal  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI en mode négatif), du (a)  $C_7H_{13}O_4^-$  ( $m/z$  161.0818) et (b)  $C_8H_{15}O_4^-$  ( $m/z$  175.0977) correspondant aux dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs ( $C_7H_{14}O_4$  et  $C_8H_{16}O_4$ ) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR et le moteur.**

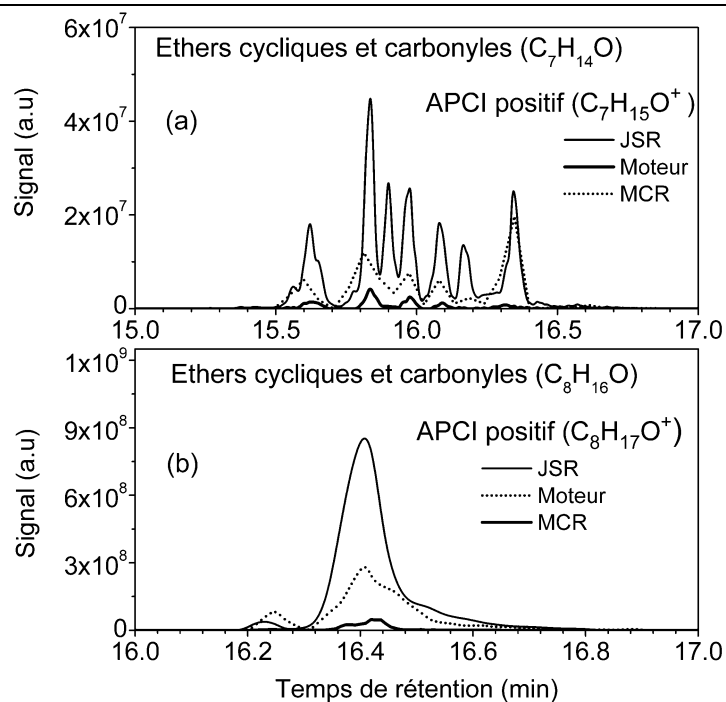
e. Les éthers cycliques et carbonylés ( $C_7H_{14}O$  et  $C_8H_{16}O$ )

e.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

Les études expérimentales réalisées sur l'oxydation du *n*-heptane et de l'iso-octane ont démontré la formation de plusieurs éthers cycliques (2-Et-5-Me-THF, 2-Pr-THF, 2,2,4,4-tetraMe-THF etc.) et carbonylés<sup>21 22 23 24 25 26</sup>. La quantification<sup>27 28</sup> de ces derniers a révélé que les éthers cycliques sont présents en quantité supérieure à celle de leurs isomères carbonylés. Ces résultats ont été confirmés lors de nos analyses UHPLC/HRMS (colonne chromatographique  $C_{18}$  et ionisation APCI en mode positif) ( $C_7H_{15}O^+$ ,  $m/z$  115.1116 et  $C_8H_{17}O^+$ ,  $m/z$  129.1272) comme le démontre la Figure S.67. Les heptanones ont été identifiées par analyse de leurs standards (2-heptanone à  $t_R$  = 16.18 min, 3- et 4-heptanone à 16.22 min et heptanal à 16.65 min). Cependant, en raison de l'absence de standards éthers cycliques ( $C_7$  et  $C_8$ ) ainsi que ceux des carbonylés relatifs à l'iso-octane, ces derniers n'ont pas pu être identifiés. De plus, on peut constater une co-élution des éthers cycliques et des composés carbonylés  $C_8H_{16}O$ .

e.2. Comparaison entre les éthers cycliques et les carbonylés ( $C_7H_{14}O$  et  $C_8H_{16}O$ ) formés dans le JSR, la MCR et le moteur entraîné

La Figure V. 29 démontre un excellent accord entre les différents isomères d'éthers cycliques et de carbonylés ( $C_7H_{14}O$  et  $C_8H_{16}O$ ) formés dans les trois systèmes expérimentaux. Ce résultat confirme la formation des éthers cycliques et carbonylés dans le moteur à combustion interne et la MCR, comme rapportée dans d'autres études expérimentales<sup>29 30 31 32 33</sup>.



**Figure V. 29. Comparaison du signal C<sub>18</sub>-UHPLC-HRMS (APCI en mode positif), du (a) C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sup>+</sup> (*m/z* 115.1116) et (b) C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sup>+</sup> (*m/z* 129.1272) correspondant aux isomères d'éthers cycliques et de carbonyles (16.18, 16.22 et 16.65 min) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR, la MCR et le moteur.**

f. Les éthers cycliques oléfiniques et carbonyles oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O et C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O)

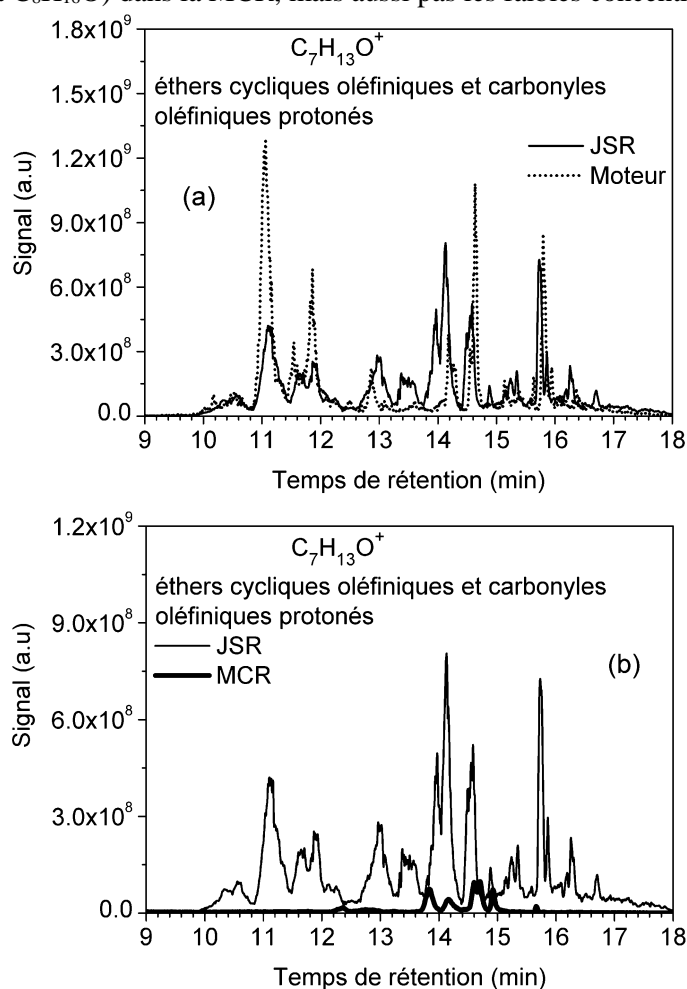
f.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

Les analyses UHPLC/HRMS (APCI positif) ont révélé la présence des espèces C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sup>+</sup> (*m/z* 113.0958) et C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sup>+</sup> (*m/z* 127.1115) pouvant correspondre aux isomères d'éthers cycliques oléfiniques et carbonyles oléfiniques. La distinction entre ces deux types d'isomères C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O fut possible par dérivation à la DNPH (Figure S.68). Les résultats démontrent que l'oxydation du *n*-heptane permet de former une dizaine d'éthers cycliques oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O) (*t<sub>R</sub>*= 10-12.5 et 15.59-15.95 min) et une douzaine de carbonyles oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O) (*t<sub>R</sub>*=12.57-15.52 et 16.13-16.85 min). Cependant, la dérivation à la DNPH des isomères C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O a révélé que l'ensemble des isomères réagissaient avec la DNPH, ce qui peut suggérer que les éthers cycliques oléfiniques ne sont pas formés lors de l'oxydation de l'iso-octane, ou bien la possibilité d'une co-élution de ces espèces avec leurs isomères carbonyles oléfiniques. La présence des espèces C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O et C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O a été récemment démontrée par Chen et al.<sup>34</sup>.

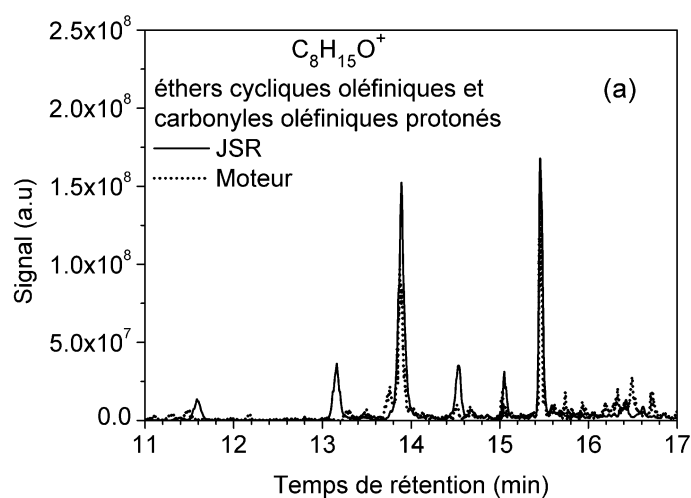
f.2. Comparaison entre les éthers cycliques oléfiniques et carbonyles oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O et C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O) formés dans le JSR, la MCR et le moteur entraîné

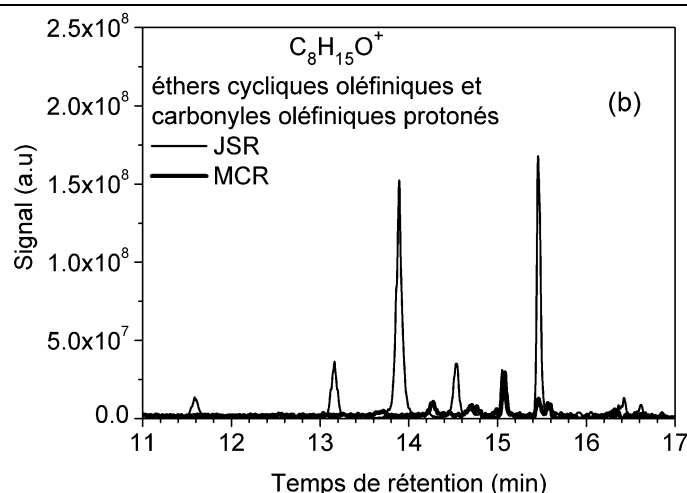
La Figure V. 30 et la Figure V. 31 révèlent que des isomères d'éthers cycliques oléfiniques et de carbonyles oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O et C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O) se forment lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans les trois systèmes réactionnels (JSR, MCR et moteur entraîné). La comparaison montre un très bon accord entre les isomères formés dans le JSR et le moteur. Cependant, plusieurs isomères sont absents dans l'échantillon MCR, moins concentré. En effet, les éthers cycliques oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O) à *t<sub>R</sub>*= 10-12.5 et 15.59-15.95 min semblent être absents (Figure V. 30 (b)), seuls les carbonyles oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O) à 13<*t<sub>R</sub>*<15 min sont détectés dans l'échantillon issu de la MCR. De même pour quelques isomères C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O qui ne sont pas détectés dans l'échantillon MCR (11<*t<sub>R</sub>*<14 min, Figure V. 31 (b)).

Ces résultats peuvent s'expliquer par une faible formation de leurs précurseurs, les éthers cycliques et carbonylés ( $C_7H_{14}O$  et  $C_8H_{16}O$ ) dans la MCR, mais aussi pas les faibles concentrations captées.



**Figure V. 30. Comparaison du signal  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions  $C_7H_{13}O^+$  ( $m/z$  113.0958) relatifs aux isomères d'éthers cycliques oléfiniques et de carbonyles oléfiniques ( $C_7H_{12}O$ ) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans (a) JSR (600 K) vs. moteur et (b) JSR (600 K) vs. MCR (553 K).**





**Figure V. 31.** Comparaison du signal C<sub>18</sub>-UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sup>+</sup> (*m/z* 127.1115) relatifs aux isomères d'éthers cycliques oléfiniques et de carbonylés oléfiniques (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans (a) JSR (600 K) vs. moteur et (b) JSR (600 K) vs. MCR (553 K).

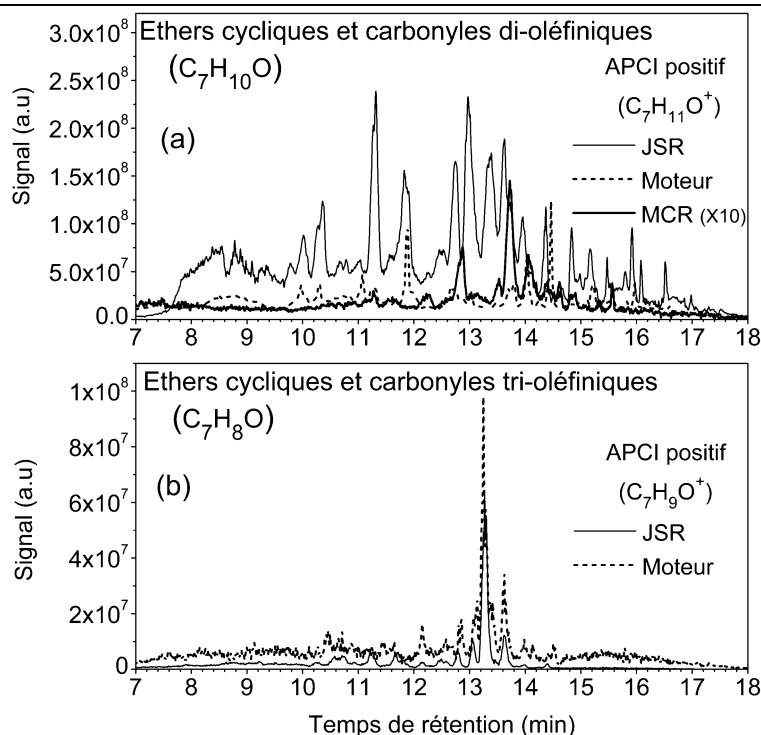
g. Les éthers cycliques et carbonylés di- et tri-oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O et C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O)

g.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

Les analyses UHPLC/HRMS (APCI positif) ont révélé la présence des espèces C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sup>+</sup> (*m/z* 111.0802) et C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sup>+</sup> (*m/z* 109.0646) pouvant respectivement correspondre aux isomères d'éthers cycliques di-oléfiniques et de carbonylés di-oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O) et aux isomères d'éthers cycliques tri-oléfiniques et de carbonylés tri-oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O). La distinction entre les différents types d'isomères fut possible par dérivation DNPH. Les résultats ont démontré la présence des éthers cycliques di-oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O) à 7.50 < *t<sub>R</sub>* < 10.15 min, 10.50 < *t<sub>R</sub>* < 11.45 min, 13.50 < *t<sub>R</sub>* < 13.80 min et à *t<sub>R</sub>* = 15.18 et 15.93 min. Les carbonylés di-oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O) ont quant à eux été identifiés à *t<sub>R</sub>* = 10.43, 11.60 < *t<sub>R</sub>* < 13.50 min, 13.98 < *t<sub>R</sub>* < 15.06 min et à *t<sub>R</sub>* = 15.48, 15.98 et 16.97 min. Plusieurs isomères d'éthers cycliques tri-oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O) ont été identifiés à 10.36 < *t<sub>R</sub>* < 11.50 et 12.00 < *t<sub>R</sub>* < 15.55 min. Cependant, un seul carbonylé tri-oléfinique (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O) a été identifié à 11.66 min. La présence des espèces C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O a été démontrée par Chen et al.<sup>34</sup>. Toutefois, aucune étude expérimentale n'a évoqué la présence des isomères C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O.

g.2. Comparaison entre les éthers cycliques et carbonylés di- et tri-oléfiniques formés dans le JSR, la MCR et le moteur entraîné

La Figure V. 32 présente une comparaison entre les chromatogrammes des éthers cycliques et carbonylés di-oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O), ainsi que les éthers cycliques et carbonylés tri-oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O) formés dans les trois systèmes réactionnels. Les résultats montrent un très bon accord entre les isomères C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O formés dans le JSR, la MCR et le moteur entraîné. Toutefois, les isomères C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O ont seulement été détectés dans les échantillons issus du JSR et du moteur.



**Figure V. 32. Comparaison du signal  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI +), du (a)  $C_7H_{11}O^+$  ( $m/z$  111.0802) relatifs aux isomères d'éthers cycliques et de carbonyles di-oléfiniques ( $C_7H_{10}O$ ) et (b)  $C_7H_9O^+$  ( $m/z$  109.0646) correspondant aux isomères d'éthers cycliques et de carbonyles tri-oléfiniques ( $C_7H_8O$ ), formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR, la MCR et le moteur.**

#### h. Les CHPs ( $C_7H_{14}O_3$ et $C_8H_{16}O_3$ )

##### h.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

Le modèle de Glaude et al.<sup>14</sup> prédit la formation de seulement quatre isomères CHPs ( $C_7H_{14}O_3$  et  $C_8H_{16}O_3$ ) formés par chaque carburant, pourtant les analyses UHPLC/HRMS (colonne chromatographique  $C_{18}$  et ionisation APCI en mode positif) ont révélé la présence d'une quinzaine d'ions  $C_7H_{15}O_3^+$  ( $m/z$  147.1015) et d'une dizaine d'ions  $C_8H_{17}O_3^+$  ( $m/z$  161.1170) (Figure V. 33 et Figure V. 34). Ces CHPs ont été caractérisés par les analyses MS/MS (Tableaux V.11 et V.12) et confirment les résultats présentés par d'autres chercheurs (cas du *n*-heptane :Blin-Simiand et al.<sup>35</sup>, Herbinet et al.<sup>24</sup>, Rodriguez et al.<sup>19</sup>, Wang et al.<sup>29</sup> et Chen et al.<sup>34</sup>).

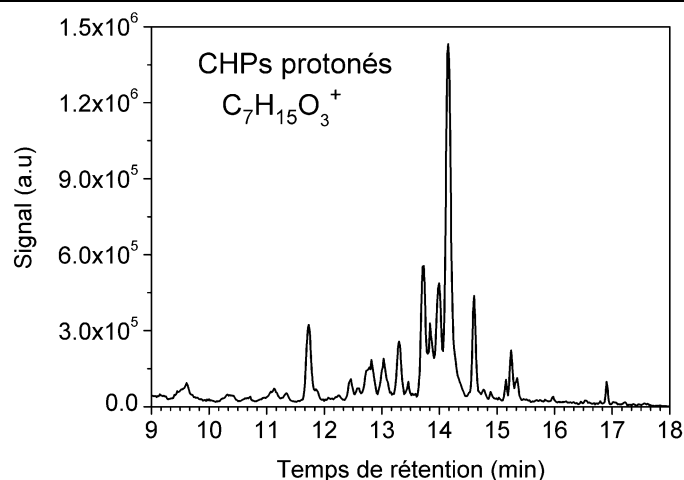


Figure V. 33. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_7H_{15}O_3^+$  ( $m/z$  147.1015) relatifs aux CHPs ( $C_7H_{14}O_3$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-heptane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm,  $P= 10$  atm,  $T= 600$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1.5$  s).

Tableau V. 11. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des CHPs ( $C_7H_{14}O_3$ ) issus de l'oxydation du *n*-heptane

Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères CHPs ( $C_7H_{14}O_3$ )
$C_7H_{13}O_2^+$ $m/z$ 129.0909	Tous les pics	Perte d' $H_2O$ à partir des CHPs protonés $C_7H_{15}O_3^+$ ( $m/z$ 147.1014)
$C_5H_9O^+$ $m/z$ 85.0647	12.57, 12.82, 13.31, 13.46 14.75	
$C_4H_7O^+$ $m/z$ 71.0490	11.83, 12.43, 12.82, 12.97, 13.80, 14.25, 14.10, 14.54	
$C_3H_5O^+$ $m/z$ 57.0335	11.70, 12.43, 12.72, 12.97, 13.46, 13.70, 13.95	
Absence du $C_5H_9O^+$	11.70 et 13.84	
Absence du $C_4H_7O^+$	11.70, 13.70 et 13.93	
Absence du $C_3H_5O^+$	13.27, 14.11, 14.30 et 14.59	

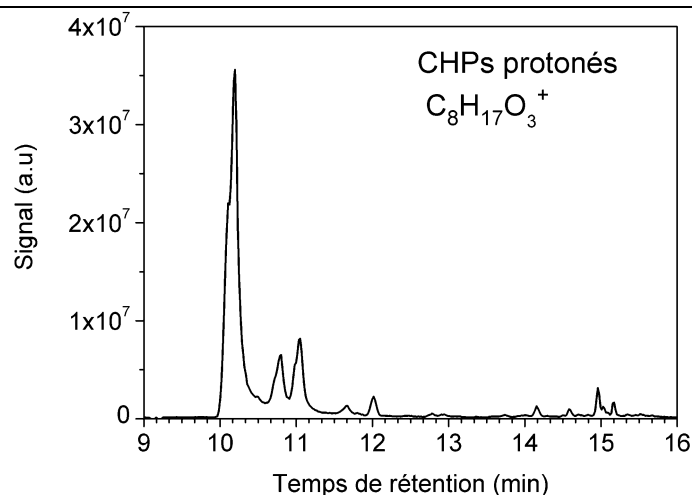
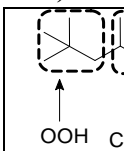
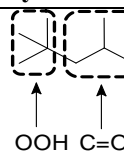
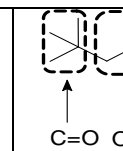

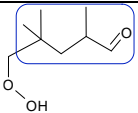
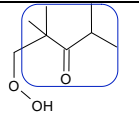
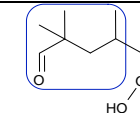

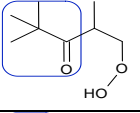

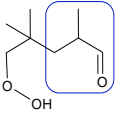
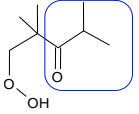
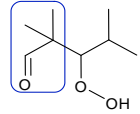

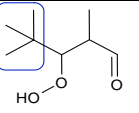
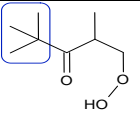
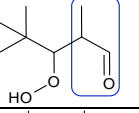
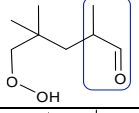
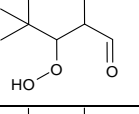
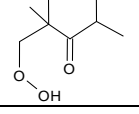
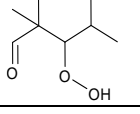
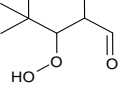
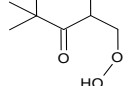
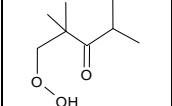
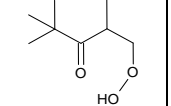
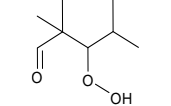


Figure V. 34. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_8H_{17}O_3^+$  ( $m/z$  161.1170) relatifs aux CHPs ( $C_8H_{16}O_3$ ) formés lors de l'oxydation de l'iso-octane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau=1.5$  s).

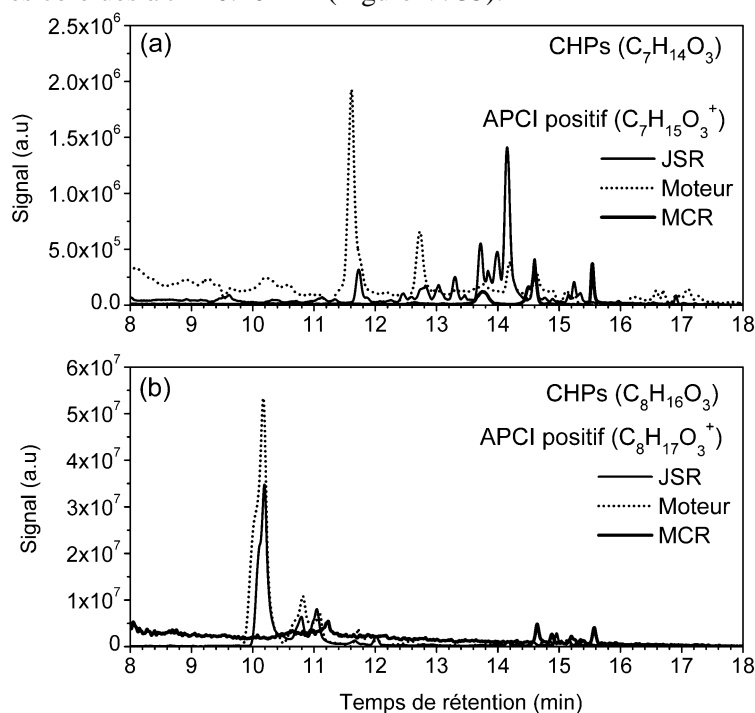
Tableau V. 12. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des CHPs ( $C_8H_{16}O_3$ ) issus de l'oxydation de l'iso-octane

Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères CHPs ( $C_8H_{16}O_3$ )			
					
$C_8H_{15}O_2^+$ $m/z$ 143.1065	Tous les pics	Perte d' $H_2O$ à partir des CHPs protonés $C_8H_{17}O_3^+$ ( $m/z$ 161.1170)			
$C_7H_{13}O^+$ $m/z$ 113.0959	10.29, 10.88, 11.13 et 11.67				
$C_5H_9O^+$ $m/z$ 85.0647	9.94, 10.04, 10.29, 10.88 et 11.13	/	/		
$C_4H_7O^+$ $m/z$ 71.0490	9.94, 10.04, 10.29, 10.88 et 11.13				
$C_4H_9^+$ $m/z$ 57.0699	9.94, 10.04, 10.29, 10.88, 11.13 et 15.06		/		/
$C_3H_5O^+$ $m/z$ 57.0335	9.94, 10.29, 10.88, 11.13, 11.52, 14.64 et 15.06			/	/
Absence du $C_5H_9O^+$	14.24, 14.68, 15.05, 15.25			/	
Absence du $C_4H_7O^+$	14.24, 14.68		/		/

Absence du $C_3H_5O^+$	15.25	/			
------------------------	-------	---	--	---	---

h.2. Comparaison entre les CHPs ( $C_7H_{14}O_3$  et  $C_8H_{16}O_3$ ) formés dans le JSR, la MCR et le moteur entraîné

La Figure V. 35 présente les CHPs formés par le *n*-heptane ( $C_7H_{14}O_3$ ) et l'iso-octane ( $C_8H_{16}O_3$ ) dans les trois systèmes expérimentaux. Les résultats indiquent une assez bonne cohérence entre le JSR et le moteur ; plusieurs isomères sont communs aux deux systèmes. Cependant, on constate que la plupart des isomères ne sont pas détectés dans la MCR. Ceci peut s'expliquer par la dégradation des CHPs lors de l'échantillonnage ou une très faible formation de ces derniers dans la MCR. D'un point quantitatif, on note que le signal des CHPs  $C_8H_{16}O_3$  est supérieur à celui des CHPs  $C_7H_{14}O_3$ , or le modèle (Figure V. 48) prévoit une formation plus élevée de ces derniers ( $\sim 250$  ppm pour  $C_7H_{14}O_3$  et  $\sim 95$  ppm pour  $C_8H_{16}O_3$ ). La forte intensité du signal UHPLC/HRMS du  $C_8H_{16}O_3$  peut s'expliquer par la présence de plusieurs isomères co-élus à  $tr=10.10$  min (Figure V. 35).



**Figure V. 35. Comparaison du signal  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI positif) des isomères (a)  $C_7H_{15}O_3^+$  ( $m/z$  147.1015) et (b)  $C_8H_{17}O_3^+$  ( $m/z$  161.1170) correspondant aux CHPs ( $C_7H_{14}O_3$  et  $C_8H_{16}O_3$ ) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR, la MCR et le moteur.**

i. Les CHPs oléfiniques ( $C_7H_{12}O_3$  et  $C_8H_{14}O_3$ )

i.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

Les analyses UHPLC/HRMS (APCI positif) ont révélé la présence de plusieurs espèces  $C_7H_{13}O_3^+$  ( $m/z$  145.0858) et  $C_8H_{15}O_3^+$  ( $m/z$  159.1015) pouvant correspondre aux isomères CHPs oléfiniques ( $C_7H_{12}O_3$  et  $C_8H_{14}O_3$ ) (Figure V. 36 et Figure V. 37). L'analyse MS/MS a démontré la présence de fragments caractéristiques des CHPs oléfiniques, comme le démontrent les Tableaux V.13 et V.14. La détection de ces espèces confirme les résultats publiés par Chen et al.<sup>34</sup> qui proposent une



voie de formation d'un isomère CHPs oléfinique  $C_7H_{12}O_3$  et présentent un profil expérimental de leur formation.

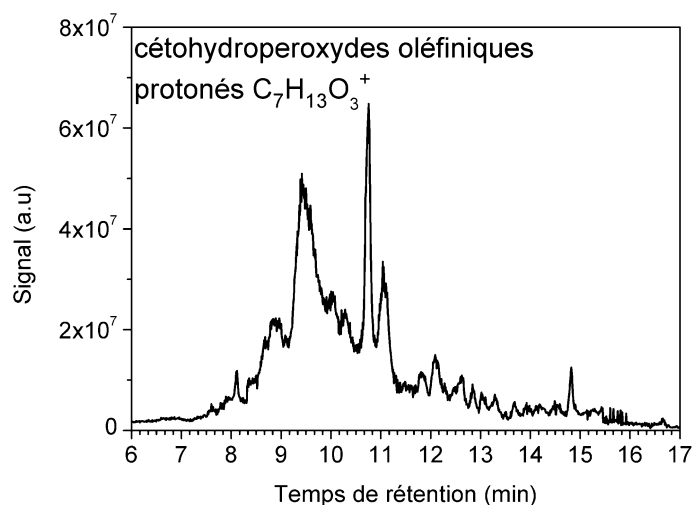
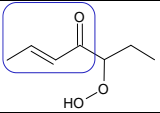
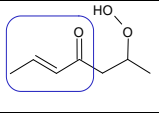
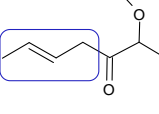
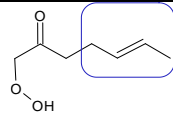
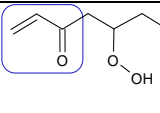
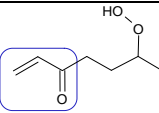
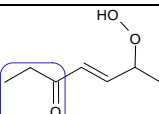
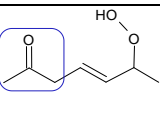
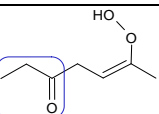
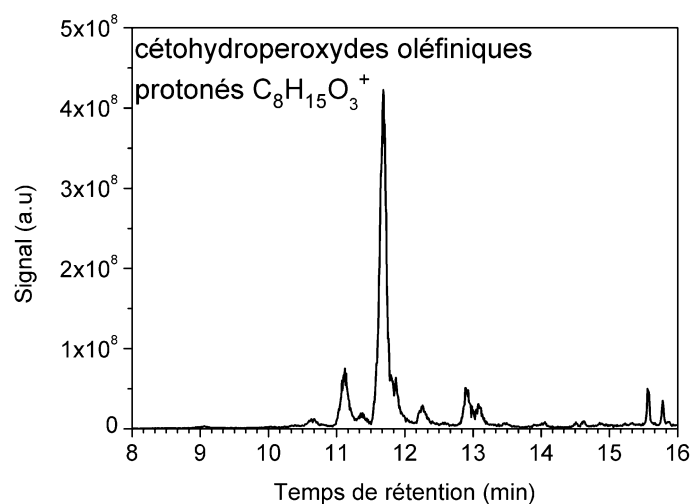


Figure V. 36. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_7H_{13}O_3^+$  ( $m/z$  145.0858) relatifs aux CHPs oléfiniques ( $C_7H_{12}O_3$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-heptane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1.5$  s).

Tableau V. 13. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des CHPs oléfiniques ( $C_7H_{12}O_3$ ) issus de l'oxydation du *n*-heptane

Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères CHPs oléfiniques ( $C_7H_{12}O_3$ )				
$C_7H_{11}O_2^+$ $m/z$ 127.0752	Tous les pics	Perte d' $H_2O$ à partir des CHPs oléfiniques protonés $C_7H_{13}O_3^+$ ( $m/z$ 145.0858)				
$C_6H_9O^+$ $m/z$ 97.0645	8.36, 8.68, 8.91, 9.61, 10.78, 12,18, 13.97					
$C_5H_9O^+$ $m/z$ 85.0647	8.36, 8.75, 9.40, 10.78, 12.02, 12.65, 13.20, 13.89, 14.54	/	/			/
$C_5H_7O^+$ $m/z$ 83.0490	7.66, 8.13, 8.36, 8.68, 9.61, 10.70, 13.27				/	
$C_4H_7O^+$ $m/z$ 71.0490	9.40, 9.61, 10.70, 11.09, 11.56, 12.10, 12.41, 13.11, 13.66, 13.89, 14.44, 14.83	/	/			/
$C_5H_9^+$ $m/z$ 69.0697	11.56, 12.49, 12.96, 13.89, 14.52, 14.67, 15.14	/	/	/	/	

$C_4H_5O^+$ $m/z$ 69.0334	9.40, 10.08, 11.17, 12.10, 12.80, 14.13			/	/	/
$C_4H_7^+$ $m/z$ 55.0543	7.66, 8.13, 8.36, 8.68, 8.83, 9.61, 10.70, 11.56, 12.10, 12.96, 13.11, 13.27, 13.89, 14.44, 15.37	/		/	/	
$C_3H_3O^+$ $m/z$ 55.0178	8.36, 9.38, 9.61, 10.31, 10.70, 10.93, 12.10, 12.49			/	/	/
$C_3H_5O^+$ $m/z$ 57.0335	9.30, 9.61, 9.77, 10.31, 10.70, 11.09, 12.10, 13.97, 14.83	/				/



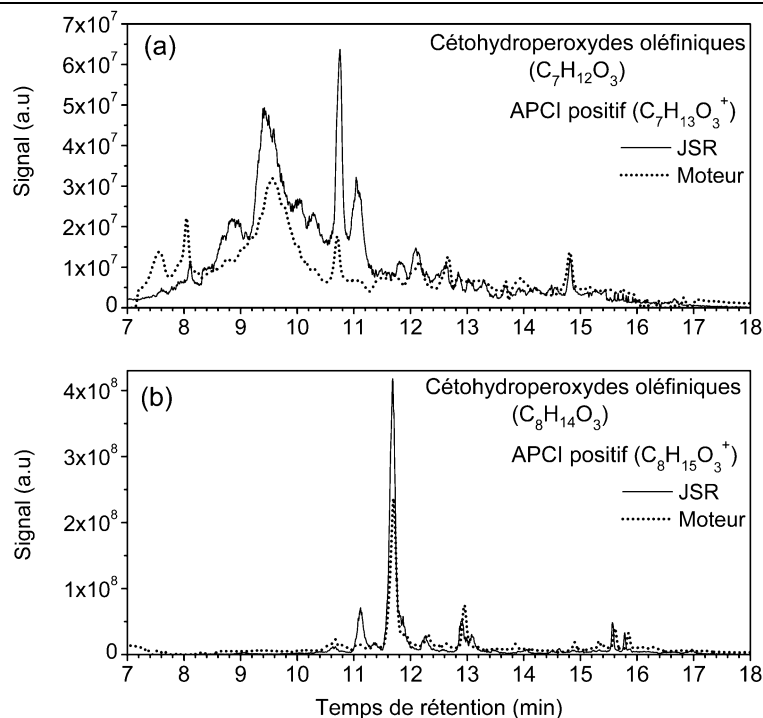
**Figure V. 37. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_8H_{15}O_3^+$  ( $m/z$  159.1015) relatifs aux CHPs oléfiniques ( $C_8H_{14}O_3$ ) formés lors de l'oxydation de l'iso-octane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1.5$  s).**

Tableau V. 14. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des CHPs oléfiniques (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>) issus de l'oxydation de l'iso-octane

Fragments	t <sub>R</sub> (min)	Exemples d'isomères CHPs oléfiniques (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> )					
C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> <i>m/z</i> 141.0908	Tous les pics	Perte d'H <sub>2</sub> O à partir des CHPs oléfiniques protonés C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> ( <i>m/z</i> 149.1015)					
C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sup>+</sup> <i>m/z</i> 111.0802	10.65 et 11.27						
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup> <i>m/z</i> 85.0647	11.11, 11.65, 12.87, 15.80			/	/	/	
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup> <i>m/z</i> 71.0853	Traces à 11.89, 12.20	/	/	/	/	/	
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup> <i>m/z</i> 71.0490	11.37, 15.54			/	/	/	/
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup> <i>m/z</i> 57.0699	10.65, 11.65, 12.87, 15.80	/		/		/	
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> <i>m/z</i> 55.0543	Traces à 11.68, 12.20, 14,00, 15.85	/	/	/	/		/
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> <i>m/z</i> 55.0178	Traces à 11.47, 12.66	/	/			/	

i.2. Comparaison entre les CHPs oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>) formés dans le JSR et le moteur entraîné

La Figure V. 38 nous démontre l'absence de quantités détectables de CHPs oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>) parmi les produits d'oxydation formés dans la MCR. Toutefois, nos résultats permettent d'affirmer que le JSR et le moteur entraîné forment les mêmes isomères C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> et C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>.



**Figure V. 38. Comparaison du signal C<sub>18</sub>-UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions (a) C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 145.0858) et (b) C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 159.1015) correspondant aux CHPs oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> et C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR et le moteur.**

j. Les dicétones (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> et C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>)

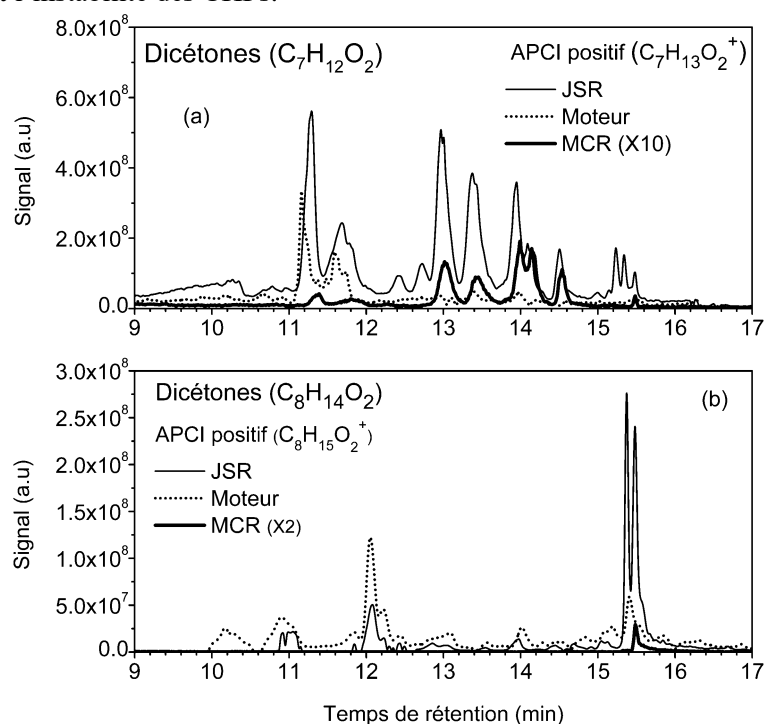
j.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

Les études expérimentales et théoriques réalisées sur l'oxydation des hydrocarbures, ont démontré que les dicétones étaient formées par décomposition des CHPs<sup>35 36 37</sup>. Bien que le modèle développé par Glaude et al.<sup>14</sup> ne prédit pas la formation des dicétones C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> et C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, les analyses UHPLC/HRMS (APCI positif) ont démontré la présence d'une dizaine d'isomères C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> (*m/z* 129.0908) et d'au moins 4 isomères C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> (*m/z* 143.1065), comme l'illustrent les Figures S.69 et S.70 La caractérisation de ces dicétones a été établie par l'étude des différents fragments formés par MS/MS (Tableaux S.24 et S.25). Aucune identification formelle n'a été établie en raison d'absence de standards et de formation de fragments communs entre plusieurs isomères de dicétones. Toutefois, la formation des 2,4- et 3,5-heptanediones ou des dicétones formées par l'iso-octane, a été démontrée par d'autres études expérimentales<sup>24 25 26 34</sup>.

j.2. Comparaison entre les dicétones (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> et C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>) formées en JSR, MCR et moteur entraîné

La Figure V. 39 montre une bonne cohérence entre les dicétones (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> et C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>) formées dans les trois systèmes réactionnels, où la majorité des isomères sont présents. Toutefois, on remarque une faible présence dans l'échantillon issu de la MCR (1 seul isomère C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>). La formation de ces dicétones (exemple 2,4- et 3,5-heptanediones) dans un moteur à combustion interne a été démontrée par Carlidge et Graham<sup>38</sup>. En comparant avec la Figure V. 35, où on a constaté que le signal UHPLC/HRMS des CHPs C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> était supérieur à celui des CHPs C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, le signal LC des dicétones C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> est deux fois plus intense que celui des dicétones C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ce résultat peut s'expliquer, en

partie, par la décomposition des CHPs  $C_7H_{14}O_3$  pour former les dicétones correspondantes ( $C_7H_{12}O_2$ ), ce qui confirmerait l'instabilité des CHPs.



**Figure V. 39. Comparaison du signal  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions (a)  $C_7H_{13}O_2^+$  ( $m/z$  129.0908) et (b)  $C_8H_{15}O_2^+$  ( $m/z$  143.1065) correspondant aux dicétones ( $C_7H_{12}O_2$  et  $C_8H_{14}O_2$ ) formées lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR, la MCR et le moteur.**

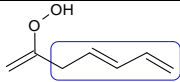
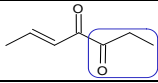
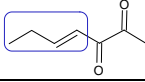
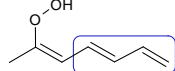
k. Les dicétones oléfiniques et autres isomères ( $C_7H_{10}O_2$  et  $C_8H_{12}O_2$ )

k.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

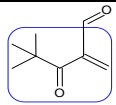
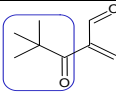
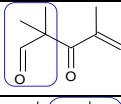
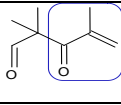
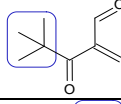
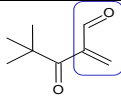
Les analyses UHPLC/HRMS des échantillons issus du JSR ont révélé la présence de plusieurs isomères  $C_7H_{11}O_2^+$  ( $m/z$  127.0752) (Figure S.69) et  $C_8H_{13}O_2^+$  ( $m/z$  141.0908) (Figure S.70). Les analyses MS/MS ont démontré la présence de fragments caractéristiques des dicétones oléfiniques (Tableaux V.15 et V.16) mais aussi de fragments pouvant correspondre à des hydroperoxydes tri-oléfiniques ( $C_7H_{10}O_2$ ) (Tableau V.15). La présence de ces derniers a été confirmée par dérivation à la DNPH : les isomères à  $t_R=10.81$  min et 11.80 min n'ont pas réagi avec la DNPH.

**Tableau V. 15. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dicétones oléfiniques et ROOH tri-oléfiniques ( $C_7H_{10}O_2$ ) formés par le *n*-heptane**

Fragments	Dicétones oléfiniques	Hydroperoxydes tri-oléfiniques
	Exemples d'isomères $C_7H_{10}O_2$	
$C_7H_9O^+$ $m/z$ 109.0646	/	Perte d' $H_2O$ à partir des hydroperoxydes tri-oléfiniques protonés $C_7H_{11}O_2^+$ ( $m/z$ 127.0752)
$C_6H_9O^+$ $m/z$ 97.0645		/
$C_5H_7O^+$ $m/z$ 83.0490		/
$C_4H_7O^+$ $m/z$ 71.0490		/
$C_4H_5O^+$ $m/z$ 69.0334		/

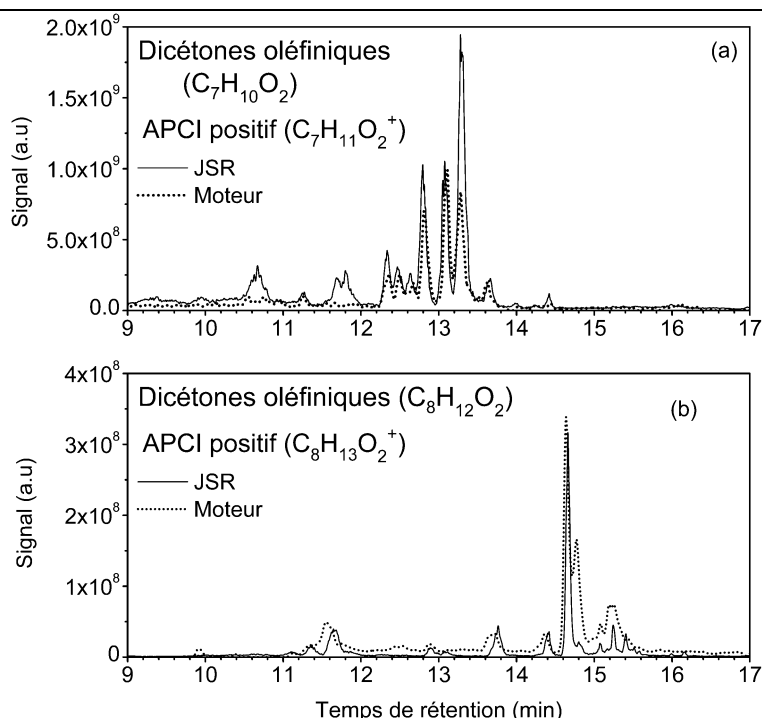
$C_5H_7^+$ $m/z$ 67.0541	/	
$C_3H_5O^+$ $m/z$ 57.0335		/
$C_4H_7^+$ $m/z$ 55.0543		/
$C_4H_5^+$ $m/z$ 53.0385	/	

**Tableau V. 16. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dicétones oléfiniques ( $C_8H_{12}O_2$ ) issues de l'oxydation de l'iso-octane**

Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères de Dicétones oléfiniques $C_8H_{12}O_2$
$C_7H_{11}O^+$ $m/z$ 111.0802	14.65, 15.20	
$C_5H_9O^+$ $m/z$ 85.0647	14.65, 15.20	
$C_4H_7O^+$ $m/z$ 71.0490	14.40, 13.78	
$C_4H_5O^+$ $m/z$ 69.0334	14.40, 13.78	
$C_4H_9^+$ $m/z$ 57.0699	14.65, 15.20	
$C_3H_3O^+$ $m/z$ 55.0178	15.10, 15.20	

k.2. Comparaison entre les dicétones oléfiniques et d'autres isomères formés en JSR et en moteur entraîné

La Figure V. 40, démontre aussi que le *n*-heptane forme plus de dicétones oléfiniques ( $C_7H_{10}O_2$ ) que l'iso-octane ( $C_8H_{12}O_2$ ) (intensité maximale  $2 \times 10^9$  vs.  $3.5 \times 10^8$  (a.u)). On note également l'absence des hydroperoxydes tri-oléfiniques ( $C_7H_{10}O_2$ ) dans l'échantillon issu du moteur entraîné. Toutefois, il y a un excellent accord entre les dicétones oléfiniques ( $C_7H_{10}O_2$  et  $C_8H_{12}O_2$ ) formées dans les deux systèmes réactionnels (JSR et moteur). L'analyse des échantillons issus de la MCR, n'a révélé aucune présence de ces espèces ( $C_7H_{10}O_2$  et  $C_8H_{12}O_2$ ), probablement à cause de concentrations trop faibles.

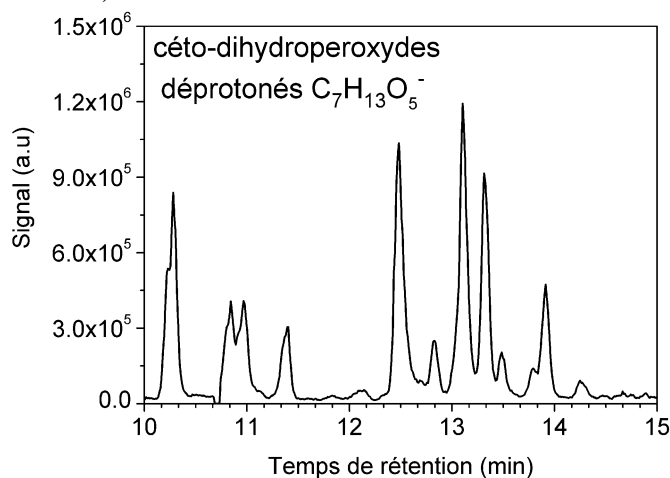


**Figure V. 40.** Comparaison du signal C<sub>18</sub>-UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions (a) C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> (*m/z* 127.0752) et (b) C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> (*m/z* 141.0908) correspondant aux dicétones oléfiniques (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>) et hydroperoxydes tri-oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR et le moteur.

### 1. Les céto-dihydroperoxydes (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> et C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>)

#### 1.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

Bien que la 3<sup>ème</sup> addition d'O<sub>2</sub> sur le radical du carburant n'ait pas été considérée par le modèle de Glaude et al.<sup>14</sup>, la production des céto-dihydroperoxydes (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>) a été confirmée par Wang et al.<sup>29</sup>. Nos analyses UHPLC/HRMS (colonne chromatographique C<sub>18</sub> et ionisation APCI en mode négatif), ainsi que la fragmentation (MS/MS), ont démontré la présence de plusieurs isomères C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub><sup>-</sup> (*m/z* 177.0769) et C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub><sup>-</sup> (*m/z* 191.0926) correspondant aux céto-dihydroperoxydes (Figure V. 41 et Figure V. 42 et Tableaux V.17 et V.18).



**Figure V. 41.** Signal UHPLC/HRMS (APCI négatif) des isomères C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub><sup>-</sup> (*m/z* 177.0769) relatifs aux céto-dihydroperoxydes (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>) formés lors de l'oxydation du *n*-heptane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K, φ=0.5 et τ= 1.5 s).

Tableau V. 17. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des céto-dihydroperoxydes ( $C_7H_{14}O_5$ ) issus de l'oxydation du *n*-heptane

Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères de céto-dihydroperoxydes $C_7H_{14}O_5$			
$C_7H_{13}O_3^-$ $m/z$ 145.0870	Tous les pics	Perte de $O_2$ à partir des céto-dihydroperoxydes déprotonés ( $C_7H_{13}O_5^-$ , $m/z$ 177.0769)			
$C_3H_5O_3^-$ $m/z$ 89.0245	Traces à 10.67, 10.88, 11.27, 12.43, 12.50	/	/		
$C_2H_3O_3^-$ $m/z$ 75.0086	Traces à 10.27 et 10.31	/	/		
$C_4H_7O^-$ $m/z$ 71.0502	10.27, 10.86, 10.99, 12.48, 12.84, 13.11, 13.33			/	/
$C_4H_5O^-$ $m/z$ 69.0345	10.27, 10.86, 10.99, 12.48, 12.84, 13.11, 13.33	/			/
$C_3H_5O^-$ $m/z$ 57.0345	10.27, 10.78, 10.90, 12.43, 12.79, 13.07, 13.28 et 13.87			/	

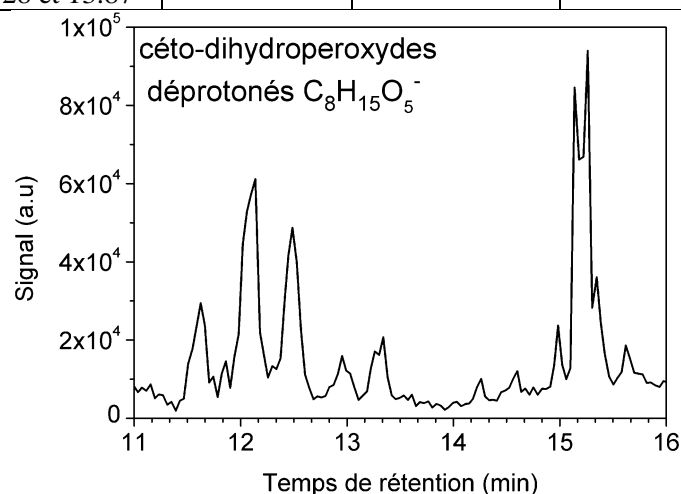
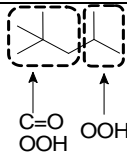
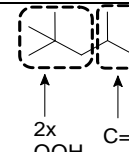
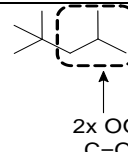
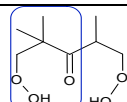
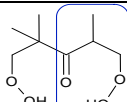
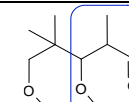
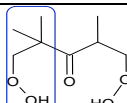
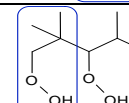
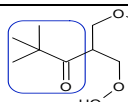
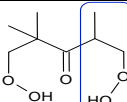
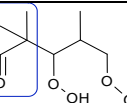
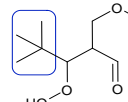
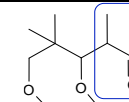


Figure V. 42. Signal UHPLC/HRMS (APCI négatif) des isomères  $C_8H_{15}O_5^-$  ( $m/z$  191.0926) relatifs aux céto-dihydroperoxydes ( $C_8H_{16}O_5$ ) formés lors de l'oxydation de l'iso-octane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1.5$  s).

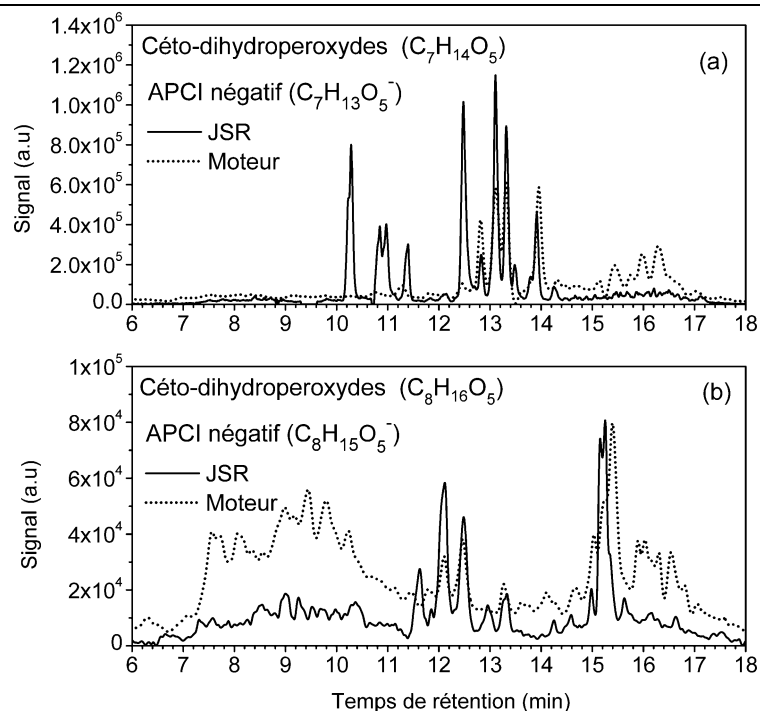


**Tableau V. 18. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des céto-dihydroperoxydes ( $C_8H_{16}O_5$ ) issus de l'oxydation de l'iso-octane**

Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères céto-dihydroperoxydes $C_8H_{16}O_5$		
				
$C_5H_9O_3^-$ $m/z$ 117.0556	12.11, 12.48, 15.15, 15.25, 15.32		/	/
$C_4H_7O_3^-$ $m/z$ 103.0401	12.11, 12.48, 15.15, 15.25, 15.32			/
$C_4H_9O_2^-$ $m/z$ 89.0607	12.11, 12.48, 15.15, 15.25, 15.32			/
$C_5H_9O^-$ $m/z$ 85.0658	14.99 15.32	/	/	
$C_3H_7O_2^-$ $m/z$ 75.0451	12.11, 12.48, 15.15, 15.25, 15.32		/	/
$C_4H_7O^-$ $m/z$ 71.0502	Traces à 13.31		/	/
$C_4H_9^-$ $m/z$ 57.0709	Traces à 12.95 et 11.62	/	/	
$C_3H_5O^-$ $m/z$ 57.0345	Traces à 15.32 et 15.40	/		/

## 1.2. Comparaison entre les céto-dihydroperoxydes ( $C_7H_{14}O_5$ et $C_8H_{16}O_5$ ) formés dans le JSR et le moteur entraîné

La Figure V. 43, montre le signal UHPLC/HRMS des HOMs issus de la 3<sup>ème</sup> addition d' $O_2$  sur les radicaux des deux carburants. On peut noter que la présence des céto-dihydroperoxydes  $C_7H_{14}O_5$  est ~10 fois supérieure à celle des céto-dihydroperoxydes  $C_8H_{16}O_5$ . La Figure V. 43 révèle un très bon accord entre les isomères formés dans le moteur et le JSR. Toutefois, il semblerait que les isomères  $C_7H_{14}O_5$  à  $10 < t_R < 12.50$  min soient absents dans l'échantillon issu du moteur entraîné.

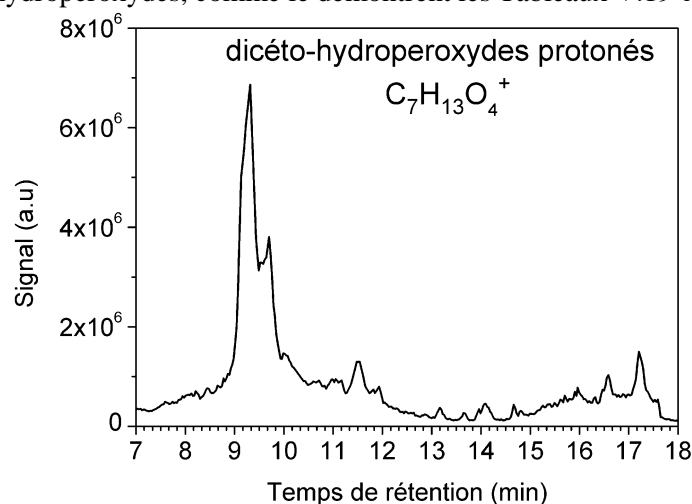


**Figure V. 43. Comparaison du signal  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI en mode négatif), du (a)  $C_7H_{13}O_5^-$  ( $m/z$  177.0769) et (b)  $C_8H_{15}O_5^-$  ( $m/z$  191.0926) correspondant aux céto-dihydroperoxydes ( $C_7H_{14}O_5$ ,  $C_8H_{16}O_5$ ) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR et le moteur.**

m. Les dicéto-hydroperoxydes ( $C_7H_{12}O_4$  et  $C_8H_{14}O_4$ )

m.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

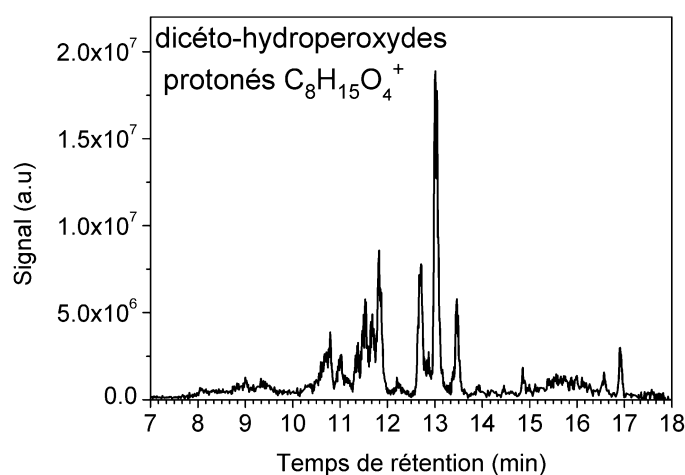
La présence des dicéto-hydroperoxydes formés par le *n*-heptane ( $C_7H_{12}O_4$ ) a été présentée par Wang et al.<sup>29</sup>. Nos analyses UHPLC/HRMS (colonne chromatographique  $C_{18}$  et ionisation APCI en mode positif) révèlent la présence de plusieurs isomères  $C_7H_{13}O_4^+$  ( $m/z$  161.0809) et  $C_8H_{15}O_4^+$  ( $m/z$  175.0964) (Figure V. 44 et Figure V. 45). La fragmentation de ces derniers a confirmé la structure chimique des dicéto-hydroperoxydes, comme le démontrent les Tableaux V.19 et V.20.



**Figure V. 44. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_7H_{13}O_4^+$  ( $m/z$  161.0809) relatifs aux dicéto-hydroperoxydes ( $C_7H_{12}O_4$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-heptane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm,  $P=10$  atm,  $T=600$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau=1.5$  s).**

**Tableau V. 19. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dicéto-hydroperoxydes ( $C_7H_{12}O_4$ ) issus de l'oxydation du *n*-heptane**

Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères de dicéto-hydroperoxydes $C_7H_{12}O_4$	
$C_7H_{11}O_3^+$ $m/z$ 143.0702	Tous les pics	Perte d' $H_2O$ à partir des dicéto-hydroperoxydes protonés ( $C_7H_{13}O_4^+$ ) ( $m/z$ 161.0809)	
$C_7H_{11}O_2^+$ $m/z$ 127.0752	Tous les pics	Perte d' $H_2O_2$ à partir des dicéto-hydroperoxydes protonés ( $C_7H_{13}O_4^+$ ) ( $m/z$ 161.0809)	
$C_5H_7O_2^+$ $m/z$ 99.0439	9.28, 9.57 et 9.67		
$C_4H_5O_2^+$ $m/z$ 85.0282	9.16 et 9.33		/
$C_4H_7O^+$ $m/z$ 71.0490	9.77, 10.11 et 10.31	/	
$C_3H_5O^+$ $m/z$ 57.0335	9.16, 9.57 et 9.72		

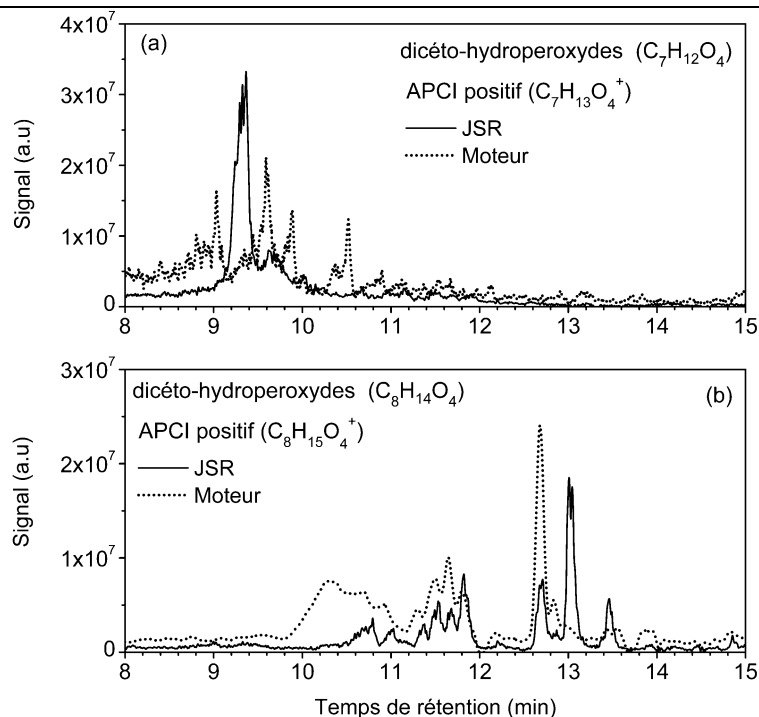

**Figure V. 45. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_8H_{15}O_4^+$  ( $m/z$  175.0964) relatifs aux dicéto-hydroperoxydes ( $C_8H_{14}O_4$ ) formés lors de l'oxydation de l'iso-octane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1.5$  s).**
**Tableau V. 20. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dicéto-hydroperoxydes ( $C_8H_{14}O_4$ ) issus de l'oxydation de l'iso-octane**

Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères de dicéto-hydroperoxydes $C_8H_{14}O_4$					
$C_8H_{13}O_3^+$ $m/z$ 157.0859	Tous les pics	Perte d' $H_2O$ à partir des dicéto-hydroperoxydes protonés ( $C_8H_{15}O_4^+$ )					

$C_8H_{13}O_2^+$ $m/z$ 141.0908	Tous les pics	Perte d' $H_2O_2$ à partir des dicéto-hydroperoxydes protonés ( $C_8H_{15}O_4^+$ )					
$C_7H_{11}O_2^+$ $m/z$ 127.0752	10.75, 11.78, 12.67, 13.02	/	/			/	
$C_5H_7O_2^+$ $m/z$ 99.0439	11.78 et 12.67	/	/	/		/	/
$C_4H_5O_2^+$ $m/z$ 85.0282	11.80, 12.67 et 13.02	/	/	/			/
$C_5H_9O^+$ $m/z$ 85.0647	11.83, 12.70, 13.02 et 13.40	/	/		/	/	
$C_4H_7O^+$ $m/z$ 71.0490	10.75, 11.34, 11.80 et 12.67				/	/	/
$C_4H_9^+$ $m/z$ 57.0699	12.51 et 13.02	/	/	/	/	/	
$C_3H_5O^+$ $m/z$ 57.0335	11.49, 11.80, 12.67 et 13.02			/	/		/

m.2. Comparaison entre les dicéto-hydroperoxydes ( $C_7H_{12}O_4$  et  $C_8H_{14}O_4$ ) formés en JSR et en moteur entraîné

En ce qui concerne les dicéto-hydroperoxydes ( $C_7H_{12}O_4$  et  $C_8H_{14}O_4$ ) issus de la décomposition des céto-dihydroperoxydes ( $C_7H_{14}O_5$  et  $C_8H_{16}O_5$ ), la Figure V. 46 montre quelques divergences entre les isomères  $C_7H_{12}O_4$  formés dans le moteur et dans le JSR, plus d'isomères sont présents dans l'échantillon issu du moteur. Ce résultat pourrait s'expliquer par la décomposition des céto-dihydroperoxydes dans le moteur. En effet, à partir de la Figure V. 43, on peut noter l'absence de quelques isomères. Toutefois, les isomères  $C_8H_{14}O_4$  sont similaires dans les deux échantillons (JSR et moteur entraîné). Inopportunistement, la très faible concentration des intermédiaires d'oxydation formés dans la MCR n'a pas permis de tracer les chromatogrammes relatifs à ces différentes espèces (céto-dihydroperoxydes et dicéto-hydroperoxydes).



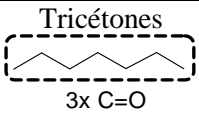
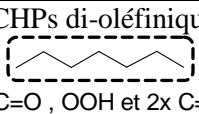
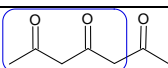
**Figure V. 46. Comparaison du signal C<sub>18</sub>-UHPLC-HRMS (APCI en mode positif), du (a) C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> (*m/z* 161.0809) et (b) C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> (*m/z* 175.0964) correspondant aux dicéto-hydroperoxydes (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR et le moteur.**

n. Les tricétones (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>) et les tricétones et CHPs di-oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>)

n.1. Caractérisation par UHPLC/HRMS

Les tricétones peuvent se former par décomposition des dicéto-hydroperoxydes (i.e., C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> + X<sup>•</sup> → C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> + XH + <sup>•</sup>OH). La présence de la 2,4,6-heptanetrione a été confirmée par Cartlidge et Graham<sup>38</sup>, mais n'a pas été mise en évidence par d'autres études. Nos analyses UHPLC/HRMS (APCI positif) ont révélé la présence de plusieurs isomères C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 143.0700) et C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 157.0857) (Figure S.71). Les analyses MS/MS indiquent la présence de quelques CHPs di-oléfiniques, isomères des tricétones, formés par le *n*-heptane, comme le démontre le Tableau V.21. L'iso-octane ne pouvant pas former de CHPs di-oléfiniques, les espèces C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> ont été caractérisées comme tricétones uniquement (Tableau V.22). Notre caractérisation des CHPs di-oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>) confirme les résultats publiés par Chen et al.<sup>34</sup> où les auteurs proposent une voie de formation d'un isomère CHPs di-oléfinique C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> et présentent un profil expérimental de leur formation.

**Tableau V. 21. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des tricétones et CHPs di-oléfiniques (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>) issus de l'oxydation du *n*-heptane**

Fragments	t <sub>R</sub> (min)	Tricétones	CHPs di-oléfiniques
		 3x C=O	 C=O, OOH et 2x C=C
Exemples d'isomères			
C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> <i>m/z</i> 125.0595	7.85, 8.85, 8.98, 9.24, 10.43, 11.03	/	Perte d'H <sub>2</sub> O à partir des CHPs di-oléfiniques protonés (C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 143.0700)
C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> <i>m/z</i> 99.0439	8.57, 9.19, 9.34, 10.40, 10.78, 11.73		/

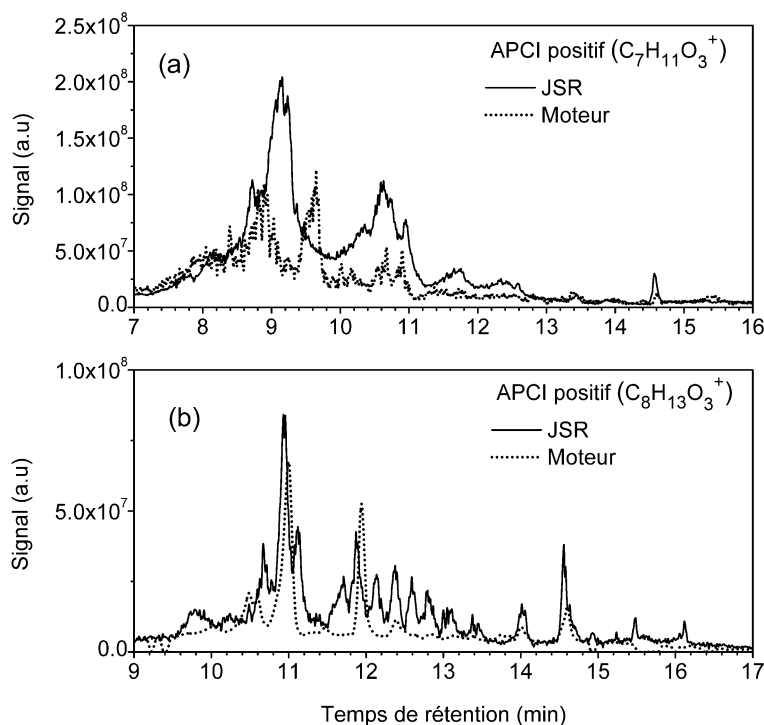
$C_5H_9O^+$ $m/z$ 85.0647	11.03, 12.47, 13.04, 14.05		/
$C_4H_5O_2^+$ $m/z$ 85.0282	8.83, 9.19, 9.34, 10.68 et 11.15		/
$C_5H_7O^+$ $m/z$ 83.0490	9.70, 10.27, 10.71, 12.20, 13.85	/	
$C_4H_7O^+$ $m/z$ 71.0490	10.71, 11.73, 12.47, 13.04, 13.50		
$C_4H_5O^+$ $m/z$ 69.0334	10.32, 11.03, 12.12, 13.01, 13.99, 14.62	/	
$C_5H_7^+$ $m/z$ 67.0541	8.96, 9.24, 10.32, 12.27, 13.99	/	
$C_3H_5O^+$ $m/z$ 57.0335	10.63, 10.78, 11.03, 11.73, 14.59, 15.27		
$C_4H_7^+$ $m/z$ 55.0543	Traces à 15.27	/	

Tableau V. 22. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des tricétones ( $C_8H_{12}O_3$ ) issus de l'oxydation de l'iso-octane

Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères de tricétones $C_8H_{12}O_3$			
$C_5H_7O_2^+$ $m/z$ 99.0439	10.70, 10.94		/		/
$C_5H_9O^+$ $m/z$ 85.0647	10.70, 10.94			/	
$C_4H_5O_2^+$ $m/z$ 85.0282	9.79, 10.70, 10.94				/
$C_4H_7O^+$ $m/z$ 71.0490	9.79, 10.70, 10.94				/
$C_3H_5O^+$ $m/z$ 57.0335	10.70, 10.94		/		/
$C_4H_7^+$ $m/z$ 55.0543	10.51, 10.70	/		/	

n.2. Comparaison entre les tricétones et CHPs di-oléfiniques formés en JSR, en MCR et en moteur entraîné

Les chromatogrammes des espèces  $C_7H_{11}O_3^+$  ( $m/z$  143.0700) et  $C_8H_{13}O_3^+$  ( $m/z$  157.0857) détectées dans les échantillons issus du JSR et du moteur ont été comparés (Figure V. 47). On peut observer la présence de plusieurs isomères aux mêmes temps de rétention.



**Figure V. 47. Comparaison du signal  $C_{18}$ -UHPLC-HRMS (APCI positif) des ions (a)  $C_7H_{11}O_3^+$  ( $m/z$  143.0700) et (b)  $C_8H_{13}O_3^+$  ( $m/z$  157.0857) correspondant aux tricétones et CHPs di-oléfiniques ( $C_7H_{10}O_3$ ) et tricétones ( $C_8H_{12}O_3$ ) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR et le moteur.**

### 3.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec les profils de la modélisation cinétique

Les profils des différents intermédiaires d'oxydation formés par le mélange *n*-heptane/iso-octane (2500/2500 ppm,  $P=10$  atm,  $T=560-700$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau=1.5$  s) ont été tracés et comparés au modèle développé par Glaude et al.<sup>14</sup> (Figure V. 48).

Comme indiqué dans le Chapitre 2, les molécules apolaires, comme les alcanes, sont faiblement ionisés en APCI. Toutefois, la formation d'adduits ou la décomposition des alcanes peuvent permettre de tracer leurs profils. Dans le cas du *n*-heptane, nous avons choisi de présenter le profil de l'ion  $C_5H_{11}^+$  ( $m/z$  71.0854) et pour l'iso-octane, le profil du  $C_8H_{15}^+$  correspondant à l'ion  $[M-3H]^+$ . On constate une cohérence entre la consommation des carburants, *n*-heptane et iso-octane, et l'allure des profils des ions  $C_5H_{11}^+$  et  $C_8H_{15}^+$ .

Concernant les CHPs du *n*-heptane ( $C_7H_{14}O_3$ ) et de l'iso-octane ( $C_8H_{16}O_3$ ), on remarque qu'ils atteignent un maximum de formation à une température identique (600K). Ce résultat est très bien reproduit par le modèle. Toutefois, ces CHPs sont formés à différentes fractions molaires d'après le modèle cinétique ( $\sim 250$  ppm pour  $C_7H_{14}O_3$  et  $\sim 95$  ppm pour  $C_8H_{16}O_3$ ).

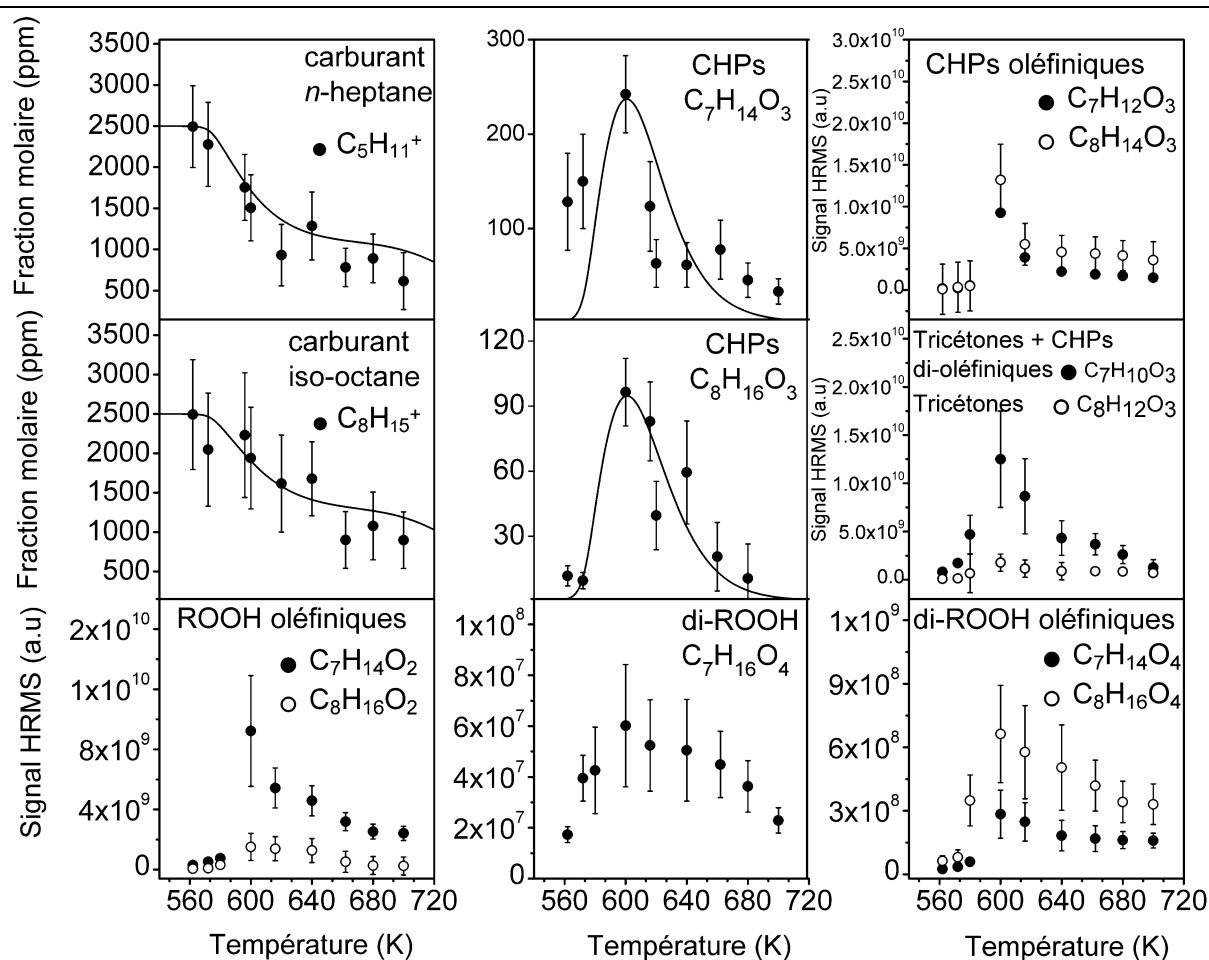
Comme pour les CHPs ( $C_7H_{14}O_3$  et  $C_8H_{16}O_3$ ), les CHPs oléfiniques ( $C_7H_{12}O_3$  et  $C_8H_{14}O_3$ ) sont aussi produits majoritairement à 600 K, correspondant à la première partie de la flamme froide du mélange *n*-heptane/iso-octane. On remarque que l'intensité des CHPs oléfiniques issus de l'iso-octane

( $C_8H_{14}O_3$ ) est supérieure à celle des CHPs oléfiniques du *n*-heptane ( $C_7H_{12}O_3$ ), contrairement aux CHPs qui sont formés en plus grande quantité par le *n*-heptane ( $C_7H_{14}O_3 \gg C_8H_{16}O_3$ ).

En raison d'une instabilité du signal des hydroperoxydes ( $C_7H_{16}O_2$  et  $C_8H_{18}O_2$ ), leurs profils n'ont pas pu être tracés et comparés à ceux du modèle cinétique. Toutefois, le signal HRMS des hydroperoxydes oléfiniques ( $C_7H_{14}O_2$  et  $C_8H_{16}O_2$ ) a pu être tracé en fonction de la température du JSR. D'un point de vue quantitative, les résultats démontrent que le *n*-heptane forme plus de ROOH oléfiniques que l'iso-octane ( $9 \times 10^9$  pour  $C_7H_{14}O_2$  vs.  $2 \times 10^9$  (a.u) pour  $C_8H_{16}O_2$ ), mais se forment à la même température (600 K), ce qui est similaire à ce qui a été observé pour les CHPs et CHPs oléfiniques. Ces derniers résultats sont similaires à ceux observés pour les produits d'oxydation du *n*-pentane, où les CHPs, ROOH et ROOH oléfiniques se formaient à des températures maximales très proches. Mais, comme indiqué précédemment, cette constatation n'est pas validée pour les produits d'oxydation du *n*-hexane, où les CHPs et CHPs oléfiniques étaient produits à des températures maximales très différentes de celles des ROOH et ROOH oléfiniques.

Le signal correspondant aux dihydroperoxydes oléfiniques ( $C_7H_{14}O_4$ ,  $C_8H_{16}O_4$ ) a été détecté par HRMS. On remarque que l'iso-octane produit plus de dihydroperoxydes oléfiniques que le *n*-heptane ( $\sim 7 \times 10^8$  pour  $C_8H_{16}O_4$  vs.  $\sim 2 \times 10^8$  (a.u) pour  $C_7H_{14}O_4$ ). Ce résultat coïncide avec la production des CHPs oléfiniques qui étaient plus formés avec l'iso-octane. Cependant, uniquement le signal des dihydroperoxydes relatif au *n*-heptane ( $C_7H_{16}O_4$ ) a été tracé. Il indique une production maximale à 600 K. La divergence entre la production des ROOH et ROOH oléfiniques par le *n*-heptane et l'iso-octane peut s'expliquer par une décomposition totale des dihydroperoxydes de l'iso-octane ( $C_8H_{18}O_4$ ), non détectés dans cette étude, et leur transformation en dihydroperoxydes oléfiniques  $C_8H_{16}O_4$ . D'où une intensité supérieure à celle des dihydroperoxydes oléfiniques du *n*-heptane  $C_7H_{14}O_4$ .





**Figure V. 48. Profils de consommation des carburants, *n*-heptane et iso-octane, et formation de leurs intermédiaires d'oxydation dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1.5$  s). Les données HRMS sont normalisées par rapport aux fractions molaires calculées avec le modèle de Glaude et al.<sup>14</sup>.**

La Figure V. 49 (a) présente les résultats expérimentaux obtenus pour les éthers cycliques, les carbonylés et dicétones, avec ou sans insaturations. En dépit de l'erreur expérimentale estimée à 40 %, on note une assez bonne adéquation entre les profils expérimentaux des éthers cycliques ( $C_7H_{14}O$  et  $C_8H_{16}O$ ) et ceux prévus par le modèle cinétique. Nos conditions d'oxydation ( $T = 560-700$  K) indiquent que ces deux espèces présentent une production maximale à 700 K.

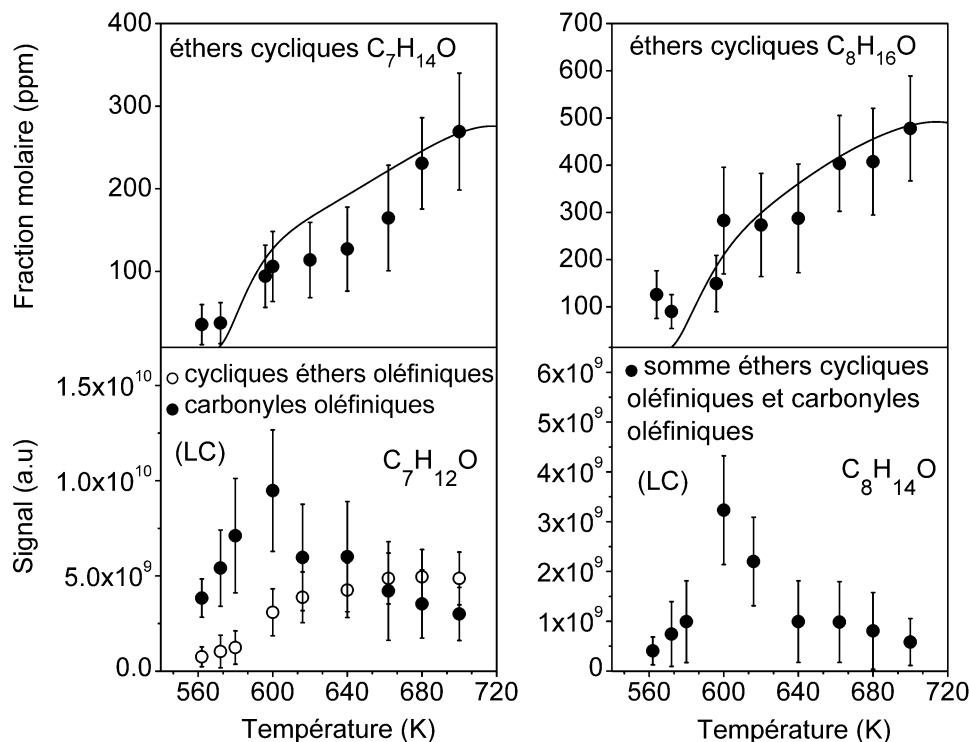
Le signal expérimental des éthers cycliques avec une, deux ou trois doubles liaisons ( $C_7H_{12}O$ ,  $C_7H_{10}O$  et  $C_7H_8O$ ) a été tracé ; il indique une production maximale entre 700 et 720 K, ce qui représente un léger décalage (10 à 20 K) avec la production des éthers cycliques saturés ( $C_7H_{14}O$ ). En comparant leur signal au-delà de 700 K, on constate que les éthers cycliques oléfiniques et di-oléfiniques ( $C_7H_{12}O$ ,  $C_7H_{10}O$ ) se forment quasiment à la même intensité ( $\sim 6 \times 10^9$ ). Cependant, les éthers cycliques tri-oléfiniques ( $C_7H_8O$ ) sont environ 6 fois moins produits (intensité  $\sim 1 \times 10^9$ ).

Toutes les espèces carbonylées relatives à l'oxydation du *n*-heptane (2-, 3- et 4-heptanone ( $C_7H_{14}O$ ), carbonylés oléfiniques ( $C_7H_{12}O$ ), carbonylés di-oléfiniques ( $C_7H_{10}O$ ) et carbonylés di-oléfiniques ( $C_7H_8O$ )) atteignent une production maximale à 600 K, mais sont formés à divers niveaux de signal ( $C_7H_{12}O > C_7H_{10}O \gg C_7H_{14}O > C_7H_8O$ ). En effet, on note une intensité maximale des heptanones à  $6 \times 10^7$ , et à  $3 \times 10^7$  pour les carbonylés tri-oléfiniques. Les carbonylés di-oléfiniques et les carbonylés avec une seule double liaison sont quant à eux détectés avec un très fort signal :  $\sim 6 \times 10^9$  et  $1 \times 10^{10}$ , respectivement.

Concernant le profil des intermédiaires  $C_8H_{14}O$  (somme des éthers cycliques oléfiniques et carbonylés oléfiniques), on note une production maximale à 600 K, qui coïncide avec la température maximale de formation des carbonylés oléfiniques issus du *n*-heptane. D'après ces résultats, on peut conclure que les isomères  $C_8H_{14}O$  détectés sont majoritairement des carbonylés oléfiniques.

Les dicétones ( $C_7H_{12}O_2$  et  $C_8H_{14}O_2$ ) présentent une température maximale de production identique (600 K). Cependant, on constate que le *n*-heptane produit plus de dicétones que l'isooctane ( $\sim 6 \times 10^{10}$  vs.  $5 \times 10^9$  (a.u)). Ceci est cohérent avec les résultats obtenus pour les CHPs. En effet, le *n*-heptane produit plus d'isomères CHPs ( $C_7H_{14}O_3$ ) susceptibles de se décomposer et de former des dicétones ( $C_7H_{12}O_2$ ). Ce résultat a été confirmé par les analyses UHPLC-HRMS où le nombre de pics de  $C_7H_{14}O_3$  et  $C_7H_{12}O_2$  était supérieur à celui de  $C_8H_{16}O_3$  et  $C_8H_{14}O_2$ .

Les profils HRMS (Figure V.49 (b)) des dicétones oléfiniques ( $C_7H_{10}O_2$ ,  $C_8H_{12}O_2$ ) et di-oléfiniques ( $C_7H_8O_2$ ) indiquent une production maximale à 600 K, identique à celle des dicétones ( $C_7H_{12}O_2$ ,  $C_8H_{14}O_2$ ) et des CHPs ( $C_7H_{14}O_3$ ,  $C_8H_{16}O_3$ ). De plus les dicétones oléfiniques produites par le *n*-heptane ( $C_7H_8O_2$  et  $C_7H_{10}O_2$ ) sont présentes à des intensités supérieures à celles produites par l'isooctane ( $C_8H_{12}O_2$ ). Ce qui est en accord avec les ratios de dicétones ( $C_7H_{12}O_2$  et  $C_8H_{14}O_2$ ) et de CHPs ( $C_7H_{14}O_3$  et  $C_8H_{16}O_3$ ) produits par chaque carburant. L'absence de données relatives à la production des éthers cycliques oléfiniques, des carbonylés et des dicétones, avec ou sans insaturations, par le modèle cinétique restreint la discussion des résultats expérimentaux.



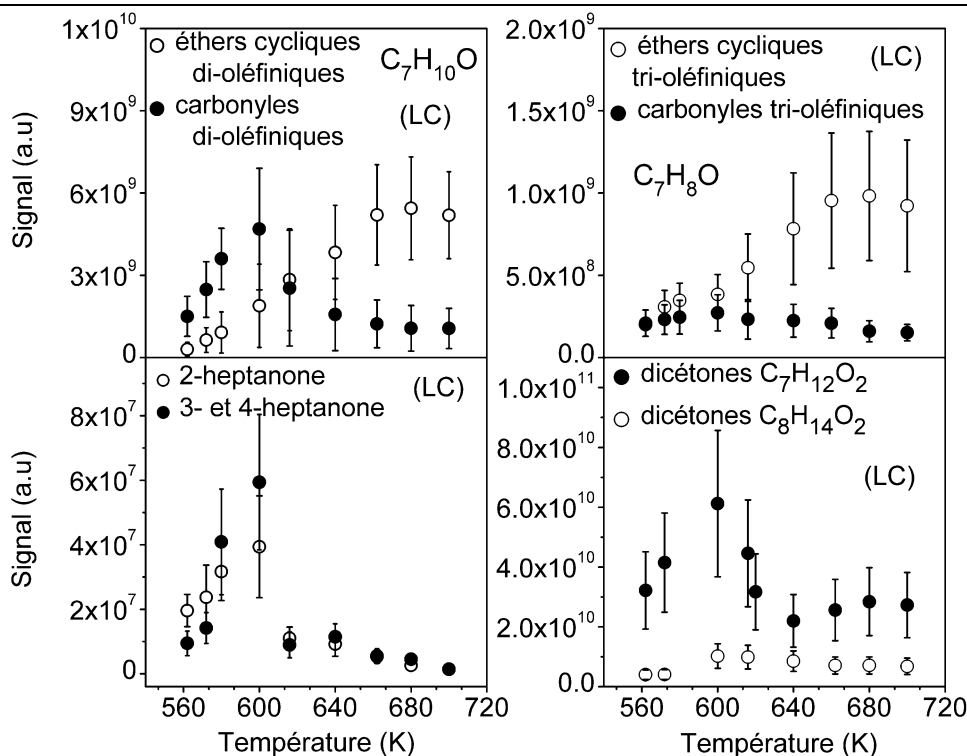


Figure V. 49. (a) Profils HRMS des éthers cycliques et carbonyles formés par le mélange *n*-heptane/iso-octane (50/50) dans le JSR (5000 ppm, 10 atm, 460-700 K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1.5$  s).

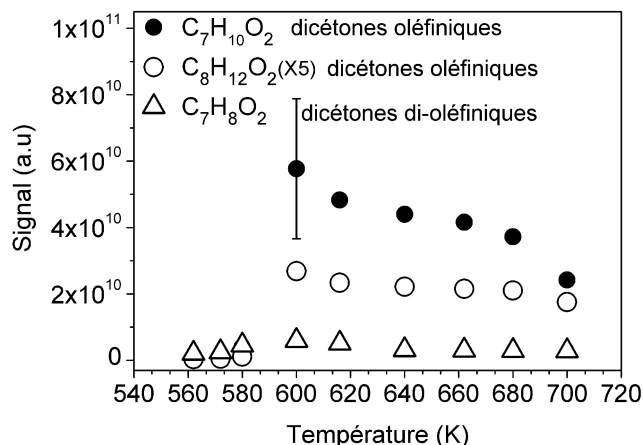
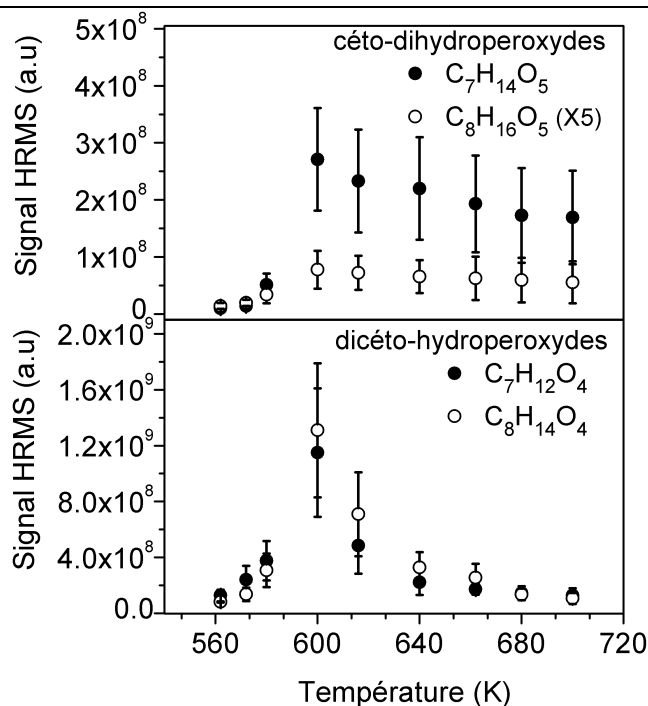


Figure V. 49. (b) Profils HRMS des différentes dicétones formées par le mélange *n*-heptane/iso-octane (50/50) dans le JSR (5000 ppm, 10 atm, 460-700 K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1.5$  s).

La Figure V. 50 montre les profils expérimentaux (HRMS) des céto-dihydroperoxydes ( $C_7H_{14}O_5$  et  $C_8H_{16}O_5$ ) et dicéto-hydroperoxydes ( $C_7H_{12}O_4$  et  $C_8H_{14}O_4$ ) produits par le mélange *n*-heptane/iso-octane. On note une production maximale à 600 K, similaire à celle observée pour d'autres intermédiaires d'oxydation à basse température (CHPs, hydroperoxydes oléfiniques, dihydroperoxydes et dihydroperoxydes oléfiniques). D'un point de vue quantitatif, la production des céto-dihydroperoxydes  $C_7H_{14}O_5$  est nettement supérieure à celle des  $C_8H_{16}O_5$  ( $\sim 2.8 \times 10^8$  vs.  $\sim 1 \times 10^7$  (a.u)). Cependant, on remarque une production quasi égale des deux dicéto-hydroperoxydes  $C_7H_{12}O_4$  et  $C_8H_{14}O_4$  (entre  $1,1 \times 10^9$  et  $1,3 \times 10^9$ ).



**Figure V. 50. Profils HRMS des céto-dihydroperoxydes ( $C_7H_{14}O_5$ ,  $C_8H_{16}O_5$ ) et dicéto-hydroperoxydes ( $C_7H_{12}O_4$ ,  $C_8H_{14}O_4$ ) formés par le mélange *n*-heptane/iso-octane (50/50) dans le JSR (5000 ppm, 10 atm, 460-700 K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1.5$  s).**

D'autres HOMs ont été détectées lors des analyses HRMS des échantillons issus du JSR. Toutefois, en raison d'une très faible intensité de signal, leurs profils n'ont pas pu être tracés. On peut citer par exemple les tricéto-hydroperoxydes ( $C_7H_{10}O_5$  et  $C_8H_{12}O_5$ ), les céto-dihydroperoxydes oléfiniques ( $C_7H_{12}O_5$  et  $C_8H_{14}O_5$ ), les dicéto-dihydroperoxydes ( $C_7H_{12}O_6$  et  $C_8H_{14}O_6$ ), les trihydroperoxydes ( $C_7H_{16}O_6$  et  $C_8H_{18}O_6$ ), les trihydroperoxydes oléfiniques ( $C_7H_{14}O_6$  et  $C_8H_{16}O_6$ ), les tricéto-dihydroperoxydes ( $C_7H_{10}O_7$  et  $C_8H_{12}O_7$ ), les céto-trihydroperoxydes ( $C_7H_{14}O_7$  et  $C_8H_{16}O_7$ ) et les dicéto-trihydroperoxydes ( $C_7H_{12}O_8$  et  $C_8H_{14}O_8$ ).

#### 4. Conclusion

- La comparaison entre les intermédiaires d'oxydation formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane, dans les trois systèmes réactionnels (JSR, MCR et moteur entraîné), démontre que nos conditions d'échantillonnage en JSR et moteur permettent une comparaison des produits de flammes froides d'hydrocarbures. Le mode d'échantillonnage utilisé en MCR n'est pas favorable à l'étude de la formation des espèces instables comme les hydroperoxydes, les CHPs et les HOMs.
- Les simulations des expériences menées en JSR montrent relativement une bonne concordance entre résultats expérimentaux et calculés, même si toutes les données expérimentales ne sont pas quantitatives.
- Concernant la partie analytique, une colonne chromatographique greffée avec des fonctions apolaires ( $C_{18}$  Luna Omega<sup>®</sup>) est la plus adaptée à la séparation des intermédiaires d'oxydation des carburants à longueur de chaîne supérieure à 6 atomes carbone (cas du *n*-hexane, *n*-heptane et iso-octane). Cependant, les produits d'oxydation des carburants ayant une courte chaîne carbonée ( $\leq 5$ ), sont mieux séparés avec une phase stationnaire polaire (colonne silice Ascentis<sup>®</sup>). En effet, la polarité des intermédiaires d'oxydation augmente avec une chaîne carbonée courte et la présence de fonctions multi-oxygénées.

## Références bibliographiques

- (1) Wang, Z.; Sarathy, S. M. Third O<sub>2</sub> Addition Reactions Promote the Low-Temperature Auto-Ignition of n-Alkanes. *Combustion and Flame* **2016**, *165*, 364–372. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.12.020>.
- (2) Rodriguez, A.; Herbinet, O.; Wang, Z.; Qi, F.; Fittschen, C.; Westmoreland, P. R.; Battin-Leclerc, F. Measuring Hydroperoxide Chain-Branching Agents during n-Pentane Low-Temperature Oxidation. *Proceedings of the Combustion Institute* **2017**, *36* (1), 333–342. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.05.044>.
- (3) Jin, H.; Pieper, J.; Hemken, C.; Bräuer, E.; Ruwe, L.; Kohse-Höinghaus, K. Chemical Interaction of Dual-Fuel Mixtures in Low-Temperature Oxidation, Comparing n-Pentane/Dimethyl Ether and n-Pentane/Ethanol. *Combustion and Flame* **2018**, *193*, 36–53. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.03.003>.
- (4) 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. <https://doi.org/10.1080/00102209308947243>.
- (5) Nagata, H.; Takiyama, Y.; Kishida, M.; Wakabayashi, K.; Yamamoto, N. Pathway of the Formation of 2-Methyltetrahydrofuran from Pentane in Vapor-Phase Oxidation. *Journal of the Japan Petroleum Institute* **1995**, *38* (3), 203–207. <https://doi.org/10.1627/jpi1958.38.203>.
- (6) Marrodán, L.; Song, Y.; Lubrano Lavadera, M.; Herbinet, O.; de Joannon, M.; Ju, Y.; Alzueta, M. U.; Battin-Leclerc, F. Effects of Bath Gas and NO<sub>x</sub> Addition on N-Pentane Low-Temperature Oxidation in a Jet-Stirred Reactor. *Energy Fuels* **2019**, *33* (6), 5655–5663. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00536>.
- (7) Tran, L.-S.; Li, Y.; Zeng, M.; Pieper, J.; Qi, F.; Battin-Leclerc, F.; Kohse-Höinghaus, K.; Herbinet, O. Elevated Pressure Low-Temperature Oxidation of Linear Five-Heavy-Atom Fuels: Diethyl Ether, n-Pentane, and Their Mixture. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2020**, *234* (7–9), 1269–1293. <https://doi.org/10.1515/zpch-2020-1613>.
- (8) Bourgalais, J.; Gouid, Z.; Herbinet, O.; Garcia, G. A.; Arnoux, P.; Wang, Z.; Tran, L.-S.; Vanhove, G.; Hochlaf, M.; Nahon, L.; Battin-Leclerc, F. Isomer-Sensitive Characterization of Low Temperature Oxidation Reaction Products by Coupling a Jet-Stirred Reactor to an Electron/Ion Coincidence Spectrometer: Case of n-Pentane. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22* (3), 1222–1241. <https://doi.org/10.1039/C9CP04992D>.
- (9) Marotta, E.; Paradisi, C. A Mass Spectrometry Study of Alkanes in Air Plasma at Atmospheric Pressure. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2009**. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2008.12.005>.
- (10) Wang, Z.; Herbinet, O.; Cheng, Z.; Husson, B.; Fournet, R.; Qi, F.; Battin Leclerc, F. Experimental Investigation of the Low Temperature Oxidation of the Five Isomers of Hexane. *Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118* (30), 5573–5594. <https://doi.org/10.1021/jp503772h>.
- (11) Jensen, R. K.; Korcek, S.; Mahoney, L. R.; Zinbo, M. Liquid-Phase Autoxidation of Organic Compounds at Elevated Temperatures. 1. The Stirred Flow Reactor Technique and Analysis of Primary Products from n-Hexadecane Autoxidation at 120–180.Degree.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (25), 7574–7584. <https://doi.org/10.1021/ja00519a018>.
- (12) Zhang, K.; Banyon, C.; Togbé, C.; Dagaut, P.; Bugler, J.; Curran, H. J. An Experimental and Kinetic Modeling Study of N-Hexane Oxidation. *Combustion and Flame* **2015**, *162*. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.08.001>.
- (13) Rodriguez, A. Étude de La Combustion de Composés Organiques Grâce Au Couplage d'un Réacteur Parfaitement Agité Avec Des Méthodes Analytiques Spectroscopiques et Spectrométriques : Application à La Détection Des Hydroperoxydes. thèse, Université de Lorraine, 2016.
- (14) Glaude, P. A.; Conraud, V.; Fournet, R.; Battin-Leclerc, F.; Côme, G. M.; Scacchi, G.; Dagaut, P.; Cathonnet, M. Modeling the Oxidation of Mixtures of Primary Reference Automobile Fuels. *Energy Fuels* **2002**, *16* (5), 1186–1195. <https://doi.org/10.1021/ef020025e>.
- (15) 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. <https://doi.org/10.1080/00102208808923979>.
- (16) 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. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(91\)90153-3](https://doi.org/10.1016/0010-2180(91)90153-3).

- 
- (17) Cartlidge, J.; Tipper, C. F. H. Analysis of Peroxides Separation and Identification by Paper Chromatography. *Analytica Chimica Acta* **1960**, *22*, 106–110. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88251-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88251-3).
- (18) Cartlidge, J.; Tipper, C. F. H. The Peroxides Formed during Hydrocarbon Slow Combustion and Their Role in the Mechanism. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1961**, *261* (1306), 388–401. <https://doi.org/10.1098/rspa.1961.0085>.
- (19) Rodriguez, A.; Herbinet, O.; Meng, X.; Fittschen, C.; Wang, Z.; Xing, L.; Zhang, L.; Battin-Leclerc, F. Hydroperoxide Measurements During Low-Temperature Gas-Phase Oxidation of n-Heptane and n-Decane. *J Phys Chem A* **2017**, *121* (9), 1861–1876. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b10378>.
- (20) Bonner, B. H.; Tipper, C. F. H. The Cool Flame Combustion of Hydrocarbons II—Propane and n-Heptane. *Combustion and Flame* **1965**, *9* (4), 387–392. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(65\)90028-3](https://doi.org/10.1016/0010-2180(65)90028-3).
- (21) DAGAUT, P.; REUILLON, M.; CATHONNET, M. High Pressure Oxidation of Liquid Fuels from Low to High Temperature. 2. Mixtures of n-Heptane and Iso-Octane. *Combustion Science and Technology* **1994**, *103* (1–6), 315–336. <https://doi.org/10.1080/00102209408907701>.
- (22) Dagaut, P.; Reuillon, M.; Cathonnet, M. Experimental Study of the Oxidation of N-Heptane in a Jet Stirred Reactor from Low to High Temperature and Pressures up to 40 Atm. *Combustion and Flame* **1995**, *101* (1), 132–140. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)00184-T](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)00184-T).
- (23) Ciajolo, A.; D'Anna, A. Controlling Steps in the Low-Temperature Oxidation of n-Heptane and Iso-Octane. *Combustion and Flame* **1998**, *112* (4), 617–622. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(97\)00167-3](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(97)00167-3).
- (24) 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. *Combustion and Flame* **2012**, *159* (12), 3455–3471. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2012.07.008>.
- (25) Herbinet, O.; Husson, B.; Gall, H. L.; Battin-Leclerc, F. An Experimental and Modeling Study of the Oxidation of N-Heptane, Ethylbenzene, and n-Butylbenzene in a Jet-Stirred Reactor at Pressures up to 10 Bar. *International Journal of Chemical Kinetics* **2020**, *52* (12), 1006–1021. <https://doi.org/10.1002/kin.21417>.
- (26) Chen, W.; Xu, Q.; Lou, H.; Di, Q.; Xie, C.; Liu, B.; Yang, J.; Gall, H. L.; Tran, L. S.; Wang, X.; Xia, Z.; Herbinet, O.; Battin-Leclerc, F.; Wang, Z. Variable Pressure JSR Study of Low Temperature Oxidation Chemistry of N-Heptane by Synchrotron Photoionization Mass Spectrometry. *Combustion and Flame* **2022**, *240*, 111946. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111946>.
- (27) dagaut, P.; Koch, R.; Cathonnet, M. The Oxidation of N-Heptane in the Presence of Oxygenated Octane Improvers: MTBE and ETBE. *Combustion Science and Technology* **1997**, *122* (1–6), 345–361. <https://doi.org/10.1080/00102209708935615>.
- (28) Barnard, J. A.; Harwood, B. A. Slow Combustion and Cool-Flame Behavior of Iso-Octane. *Combustion and Flame* **1973**, *21* (3), 345–355. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(73\)80058-6](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(73)80058-6).
- (29) 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. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.09.003>.
- (30) Minetti, R.; Carlier, M.; Ribaucour, M.; Therssen, E.; Sochet, L. R. Comparison of Oxidation and Autoignition of the Two Primary Reference Fuels by Rapid Compression. *Symposium (International) on Combustion* **1996**, *26* (1), 747–753. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(96\)80283-9](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80283-9).
- (31) He, X.; Walton, S. M.; Zigler, B. T.; Wooldridge, M. S.; Atreya, A. Experimental Investigation of the Intermediates of Isooctane during Ignition. **2007**. <https://doi.org/10.1002/kin.20254>.
- (32) Minetti, R.; Carlier, M.; Ribaucour, M.; Therssen, E.; Sochet, L. R. A Rapid Compression Machine Investigation of Oxidation and Auto-Ignition of n-Heptane: Measurements and Modeling. *Combustion and Flame* **1995**, *102* (3), 298–309. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)00236-L](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)00236-L).
- (33) Zhang, Y.; Boehman, A. L. Oxidation of 1-Butanol and a Mixture of n-Heptane/1-Butanol in a Motored Engine. *Combustion and Flame* **2010**, *157* (10), 1816–1824. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.04.017>.
- (34) Chen, B.; Iliès, D. B.; Hansen, N.; Pitsch, H.; Sarathy, S. M. Simultaneous Production of Ketohydroperoxides from Low Temperature Oxidation of a Gasoline Primary Reference Fuel Mixture. *Fuel* **2021**, *288*, 119737. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119737>.
- (35) Blin-Simian, 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. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(97\)81778-6](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(97)81778-6).

- 
- (36) Pelucchi, M.; Bissoli, M.; Cavallotti, C.; Cuoci, A.; Faravelli, T.; Frassoldati, A.; Ranzi, E.; Stagni, A. Improved Kinetic Model of the Low-Temperature Oxidation of n-Heptane. *Energy Fuels* **2014**, *28* (11), 7178–7193. <https://doi.org/10.1021/ef501483f>.
- (37) 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. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(01\)00264-4](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(01)00264-4).
- (38) CARTLIDGE, J.; GRAHAM, J. K. The Initiation of the Pre-Flame Reaction of n-Heptane in a Motored Engine. *Combustion Science and Technology* **1995**, *109* (1–6), 141–164. <https://doi.org/10.1080/00102209508951899>.

# **Chapitre VI**

## **Conclusion et perspectives**



Ce travail est le résultat de trois années de recherches financées par le Labex CAPRYSSSES (ANR- 11-LABX-006-01). Durant cette étude, nous avons mis en évidence des intermédiaires d'oxydation de biocarburants, formés à basse température (~400-700 K) communément appelée zone de flamme froide.

Plusieurs carburants alternatifs ont été étudiés : des éthers linéaires sous forme d'éthers diéthylique et dibutylique, mais aussi un éther cyclique, le tétrahydrofurane. Nous avons complété ces travaux par l'étude de l'oxydation d'hydrocarbures linéaires (*n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane), et d'un hydrocarbure ramifié, l'iso-octane. Trois systèmes de combustion ont été exploités : le réacteur auto-agité (JSR), la machine à compression rapide (MCR) et un moteur entraîné fonctionnant en mode HCCI.

L'étude des intermédiaires d'oxydation de ces carburants a tout d'abord nécessité le développement de techniques d'échantillonnage spécifiques à chaque système réactionnel. Les produits d'oxydation formés dans le JSR et le moteur entraîné ont été prélevés par barbotage dans l'acétonitrile, ceux formés dans la MCR ont quant à eux été dissous dans ce même solvant après piégeage à froid (-30 °C). L'ensemble des échantillons a été conservés à -15 °C.

La plus grande partie de cette thèse a été consacrée au développement d'une méthode analytique qui n'a jamais été exploitée pour caractériser les intermédiaires d'oxydation des carburants, à savoir le couplage de la chromatographie en phase liquide (HPLC et UHPLC) et d'un spectromètre de masse haute résolution (HRMS), l'orbitrap Q-Exactive® (résolution de 140.000). Ce couplage est une technique de choix pour analyser les produits d'oxydation thermolabiles et formés en très faible quantité (i.e., les hydroperoxydes, les CHPs et les HOMs). Nous avons exploité un aspect physico-chimique très peu utilisé précédemment : la polarité. En effet, les intermédiaires d'oxydation, notamment les isomères d'une même famille chimique, sont de polarités différentes. Ainsi, l'optimisation des conditions analytiques (variation des colonnes chromatographiques, de la composition des phases mobiles, des techniques et modes d'ionisation) permet de déterminer le nombre d'isomères formés expérimentalement.

L'identification des intermédiaires d'oxydation a été possible grâce à l'exploitation de plusieurs techniques physico-chimiques complémentaires. Tout d'abord, la présence des groupements fonctionnels hydroperoxydes a été confirmée par les échanges H/D (utilisation de l'eau lourde). Ensuite, les analyses par fragmentation (MS/MS) nous ont permis d'établir une identification structurale des produits d'oxydation et de leurs isomères. Néanmoins, la présence de fragments communs entre différentes familles d'isomères a restreint leur caractérisation. Pour s'affranchir de ces limites de spéciation, nous avons ensuite exploité une technique de caractérisation des fonctions chimiques carbonylées par dérivation à la 2,4-DNPH. Cette dernière a été primordiale pour distinguer trois principaux groupes d'isomères ayant la même formule chimique brute mais des fonctions chimiques différentes, à savoir : les hydroperoxydes oléfiniques et les hydroxy-carbonylés, les dihydroperoxydes oléfiniques et les hydroxy-cétohydroperoxydes, ainsi que les éthers cycliques et carbonylés. Enfin, cette technique de dérivation nous a permis de confirmer la présence d'intermédiaires d'oxydation de faible masse ( $m/z < 50$ ) tels que le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, qui ne sont pas détectés directement par le spectromètre de masse haute résolution l'orbitrap Q-Exactive®.

L'ensemble des études réalisées pendant cette thèse, a révélé la formation de nombreux intermédiaires d'oxydation très peu étudiés auparavant et souvent non considérés par les modèles cinétiques. On peut citer les composés hydroperoxydiques (les hydroperoxydes, les dihydroperoxydes, les hydroperoxydes oléfiniques, les dihydroperoxydes oléfiniques), les cétohydroperoxydes et CHPs oléfiniques, et les molécules hautement oxygénées résultant d'au moins trois additions successives de molécules d'oxygène sur le radical du carburant (les céto-dihydroperoxydes, les dicéto-hydroperoxydes, les céto-trihydroperoxydes et les dicéto-dihydroperoxydes). A cela viennent s'ajouter les éthers cycliques oléfiniques, les carbonyles oléfiniques et les dicétones oléfiniques. De plus, pour une même famille chimique, nous avons démontré la formation d'isomères non considérés par les modèles cinétiques. Le Tableau VI. 1 résume l'ensemble des intermédiaires d'oxydation formés par les différents carburants étudiés dans le cadre de cette thèse.

**Tableau VI. 1. Liste des intermédiaires d'oxydation formés par les carburants étudiés dans le cadre de cette thèse**

Carburant	Intermédiaires d'oxydation mis en avant dans le manuscrit de cette thèse
<b>Éther diéthylique</b> <b>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O</b>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>7</sub> et C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>8</sub>
<b>Éther dibutylique</b> <b>C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O</b>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> et C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub>
<b>Tétrahydrofurane</b> <b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O</b>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>5</sub> et C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
<b><i>n</i>-pentane</b> <b>C<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b>	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O, C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O, C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> et C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
<b><i>n</i>-hexane</b> <b>C<sub>6</sub>H<sub>14</sub></b>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O, C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O, C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> et C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>
<b><i>n</i>-heptane/ iso-octane</b> <b>C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>/C<sub>8</sub>H<sub>18</sub></b>	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O, C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O, C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O, C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O, C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O, C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O, C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub> et C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub>

En ce qui concerne les conditions analytiques optimales pour la séparation chromatographique des intermédiaires d'oxydation, plusieurs points ont été relevés. Les carburants et produits d'oxydation ayant une chaîne carbonée supérieure à 6 atomes de carbone, sont mieux séparés avec une phase stationnaire greffée apolaire (C<sub>18</sub> Luna Omega®). Les carburants et intermédiaires d'oxydation à courte chaîne carbonée (≤ 5) et multi-oxygénés, sont mieux séparés avec une phase stationnaire polaire (Silice Ascentis®).

La comparaison entre les intermédiaires d'oxydation des carburants formés dans les trois systèmes expérimentaux (JSR, MCR et moteur), a révélé une similitude entre les processus chimiques de combustion mis en jeu dans ces systèmes. Ainsi, les données expérimentales obtenues durant cette thèse constituent des éléments indispensables à la compréhension des mécanismes d'oxydation à basse température et au développement des modèles cinétiques.

La comparaison des profils de fractions molaires obtenues en GC-FID/TCD/MS et ceux des signaux HRMS des intermédiaires d'oxydation ont démontré que la méthode de collecte, par barbotage dans l'acétonitrile, génère un échantillonnage très satisfaisant. Ainsi, d'un point de vue qualitatif, on constate peu de pertes des produits oxydés lors de l'échantillonnage, l'allure des profils chromatographiques étant très similaire. Toutefois, les pertes ne peuvent pas être quantifiées et l'aspect quantitatif de nos mesures par HRMS n'a pu être traité dans ce travail en raison des difficultés à utiliser des standards (hydroperoxydes, cétohydroperoxydes et HOMs).

Concernant les perspectives, plusieurs solutions peuvent être explorées pour tenter de quantifier les intermédiaires d'oxydation :

- Un étalonnage en utilisant un intermédiaire d'oxydation contenu dans les échantillons oxydés et disponible commercialement, par exemple les cétones (2-butanone, 2-pentanone etc.). En effet, comme l'a démontré la comparaison des profils GC et LC, ces espèces sont stables dans nos conditions d'échantillonnage. Toutefois, selon les produits d'oxydation, la quantification peut être sous-estimée à cause d'une dissolution partielle des intermédiaires lors du barbotage ou même de la saturation du solvant. Cette sous-estimation peut aussi être engendrée par l'instabilité de certaines espèces comme les hydroperoxydes et les cétohydroperoxydes.
- La méthode d'échantillonnage par dissolution des gaz d'oxydation dans un solvant peut être évitée. Effectivement, il est possible de coupler le JSR ou le moteur, par exemple, avec le spectromètre de masse Q-Exactive®. Ceci nécessiterait l'installation d'une interface de contact entre la sortie du JSR ou celle du pot d'échappement du moteur et l'entrée de la source d'ionisation du spectromètre de masse. On procéderait à une ionisation directe des analytes, sans passer par une étape de vaporisation et d'ionisation du solvant. Toutefois, ce procédé entraîne l'impossibilité d'effectuer une analyse par chromatographie en phase liquide.

De plus, les résultats obtenus ont permis de relever certaines limites expérimentales qui peuvent faire l'objet d'améliorations dans chacun des trois systèmes expérimentaux (le JSR, la MCR et le moteur). Nous avons observé que le dispositif expérimental MCR avait généré le moins d'intermédiaires d'oxydation à basse température. Les hypothèses formulées pour expliquer ces résultats sont que les espèces chimiques peuvent se déposer sur les parois métalliques de la chambre de combustion ou sur celles du cylindre utilisé pour l'échantillonnage. De plus, les produits d'oxydation sont échantillonnés après une seule compression du piston donc sans effet d'accumulation, comme c'est le cas lors des expériences en JSR et en moteur où les produits d'oxydation étaient récupérés par barbotage continu pendant plusieurs dizaines de minutes. Ces limitations peuvent être levées en exploitant diverses solutions :

- Tester une autre technique de prélèvement, par dissolution directe des gaz en sortie de la chambre de combustion, sans passer par un récipient intermédiaire.
- Augmenter le nombre de tirs pour optimiser la collecte des intermédiaires d'oxydation.
- Faire varier le pourcentage d'oxygène dans l'air et la richesse pour étudier l'effet sur la réactivité des carburants (21 % d'O<sub>2</sub>/79 % de N<sub>2</sub> et  $\phi=0.5$  dans cette étude). Toutefois, ceci risque d'entraîner une instabilité de la température d'étude dans la flamme froide. En effet, un mélange trop réactif ou un taux d'O<sub>2</sub> trop élevé, engendrera une auto-inflammation rapide et donc une flamme principale, au détriment de la flamme froide.

Le système de prélèvement des intermédiaires d'oxydation formés dans le moteur peut être amélioré :

- Raccourcir la longueur des tubulures du système de récupération des gaz (environ 30 cm dans le cas de nos études) pour minimiser les pertes liées à la condensation des espèces sur les parois métalliques.
- Faire varier le volume du solvant et la durée du barbotage (15 ml d'ACN et 20 minutes dans nos études).

Concernant le barbotage et la dissolution des produits d'oxydation issus des trois systèmes expérimentaux, l'utilisation d'autres solvants organiques, autres que l'acétonitrile utilisé pendant cette thèse, pourrait faire l'objet d'études comparatives. Toutefois, comme indiqué dans le Chapitre 2, l'application de certaines méthodes chimiques d'identification sera restreinte. En effet, le solvant de barbotage, présent en excès, pourra consommer la totalité des réactifs. Par exemple, les alcools comme le méthanol et l'isopropanol, ou tout autre solvant avec un atome d'hydrogène labile, réagiront avec le deutérium de l'eau lourde, ce qui pourrait empêcher ce dernier d'interagir avec les atomes d'hydrogène des fonctions hydroxyles et hydroperoxydes des intermédiaires d'oxydation. De même, l'acétone, ou un autre solvant ayant une fonction carbonyle, réagira avec la 2,4-DNPH et limitera ou empêchera la dérivatisation des intermédiaires d'oxydation carbonylés. De plus, l'acétone étant un solvant très volatil, des pertes significatives peuvent avoir lieu lors du barbotage.

D'autres méthodes de collecte des produits d'oxydation en sortie du JSR peuvent être développées, par exemple en utilisant des filtres ou des cartouches SPE (extraction en phase solide). Un piégeage à froid peut aussi être envisagé, via l'utilisation de glace carbonique par exemple.

Concernant la partie analytique, d'autres colonnes et phases stationnaires, plus adaptées à l'analyse des espèces polaires de faible poids moléculaire, devraient être exploitées. Ceci peut spécifiquement s'appliquer aux intermédiaires d'oxydation des biocarburants étudiés dans le cadre de cette thèse (THF et éther diéthylique), mais aussi à d'autres carburants alternatifs de petite masse comme le furane et l'éther diméthylique, par exemple. De plus, d'autres techniques séparatives peuvent être testées, par exemple la spectrométrie à mobilité ionique (IMS).

Comme indiqué précédemment, le spectromètre de masse haute résolution, orbitrap Q-Exactive<sup>®</sup>, nous permet de détecter des ions dans une gamme de  $m/z$  allant de 50 à 6000. Ainsi, la fragmentation d'intermédiaires d'oxydation de faible masse, par exemple  $m/z$  100, génèrera forcément des fragments dont la masse est inférieure à 50 u.m.a, compromettant ainsi l'identification des molécules. De plus, les isomères de position peuvent donner lieu à des fragments de masses identiques, rendant encore plus difficile leur identification. Pour pallier cette difficulté, et dans le cas d'étude de produits d'oxydation de faible masse, il serait intéressant d'exploiter d'autres spectromètres de masse haute résolution permettant d'étudier des rapports  $m/z < 50$  et d'effectuer des fragmentations multiples ( $MS^n$ ) avec des énergies minimales plus faibles que 10 eV.



Les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse ont fait l'objet de plusieurs publications et présentations orales.

### 1. Publications d'articles scientifiques

**Nesrine Belhadj**, Zahraa Dbouk, Maxence Lailliau, Roland Benoit, Bruno Moreau, Fabrice Foucher, 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, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c00749

**Nesrine Belhadj**, Maxence Lailliau, Zahraa Dbouk, Roland Benoit, Bruno Moreau, Fabrice Foucher, Philippe Dagaut. *Gasoline Surrogate Oxidation in a Motored Engine, a JSR, and an RCM: Characterization of Cool-Flame Products by High-Resolution Mass Spectrometry*. Energy & Fuels, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c00259

**Nesrine Belhadj**, Maxence Lailliau, Roland Benoit, Philippe Dagaut. *Towards a Comprehensive Characterization of the Low-Temperature Autoxidation of Di-n-Butyl Ether*. Molecules, DOI: 10.3390/molecules26237174

**Nesrine Belhadj**, Maxence Lailliau, Roland Benoit, Philippe Dagaut. *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. DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.111723

**Nesrine Belhadj**, Maxence Lailliau, Roland Benoit, Philippe Dagaut. *Experimental and kinetic modeling study of n-hexane oxidation. Detection of complex low-temperature products using high-resolution mass spectrometry*. Combustion and Flame. DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.111581

**Nesrine Belhadj**, Roland Benoit, Maxence Lailliau, Philippe Dagaut. *Oxidation of diethyl ether: Extensive characterization of products formed at low temperature using high resolution mass spectrometry*. Combustion and Flame. DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.02.007

**Nesrine Belhadj**, Roland Benoit, Philippe Dagaut, Maxence Lailliau, Bruno Moreau, Fabrice Foucher. *Low-temperature oxidation of a gasoline surrogate: Experimental investigation in JSR and RCM using high-resolution mass spectrometry*. Combustion and Flame. DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.01.037

**Nesrine Belhadj**, Roland Benoit, Philippe Dagaut, Maxence Lailliau. *Experimental characterization of n-heptane low-temperature oxidation products including keto-hydroperoxides and highly oxygenated organic molecules (HOMs)*. Combustion and Flame. DOI: 10.1016/j.combustflame.2020.10.021

**Nesrine Belhadj**, Roland Benoit, Philippe Dagaut, Maxence Lailliau. *Experimental Characterization of Tetrahydrofuran Low-Temperature Oxidation Products Including Ketohydroperoxides and Highly Oxygenated Molecules*. Energy and Fuels. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c03291

**Nesrine Belhadj**, Roland Benoit, Philippe Dagaut, Maxence Lailliau, Zeynep Serinyel, Guillaume Dayma, Fethi Khaled, Bruno Moreau, Fabrice Foucher. *Oxidation of di-n-butyl ether: Experimental*

## Liste des publications scientifiques et présentations orales

---

*characterization of low-temperature products in JSR and RCM*. Combustion and Flame. DOI: 10.1016/j.combustflame.2020.08.037

Nesrine Belhadj, Roland Benoit, Philippe Dagaut, Maxence Lailliau, Zeynep Serinyel, Guillaume Dayma. *Oxidation of di-n-propyl ether: Characterization of low-temperature products*. Proceedings of the Combustion Institute. DOI: 10.1016/j.proci.2020.06.350

Roland Benoit, Nesrine Belhadj, Maxence Lailliau, Philippe Dagaut. *On the similarities and differences between the products of oxidation of hydrocarbons under simulated atmospheric conditions and cool flames*. Atmospheric Chemistry and Physics. DOI: 10.5194/acp-21-7845-2021

### 2. Communications orales et par affiches

J'ai eu l'opportunité de réaliser plusieurs présentations orales lors d'évènements scientifiques, nationaux et internationaux :

- **Visioconférence : ACS spring 2022**. Présentation orale en mars 2022.
  - *Experimental and modeling study of n-pentane low temperature oxidation: Detection of hydroperoxides, ketohydroperoxides and highly oxygenated molecules using high resolution mass spectrometry*
  
- **Congrès Francophone sur les Sciences Séparatives** (Paris Expo Porte de Versailles).  
Présentation d'un poster en octobre 2021
  - *Caractérisation des produits d'oxydation d'un biocarburant par spectrométrie de masse haute résolution (Orbitrap q-Exactive®)*
  
- **Séminaire** à l'université d'Orléans/PRISME. Présentation d'un poster en novembre 2021
  - *Caractérisation des produits d'oxydation des biocarburants par spectrométrie de masse haute résolution*

# **Annexes du Chapitre II**



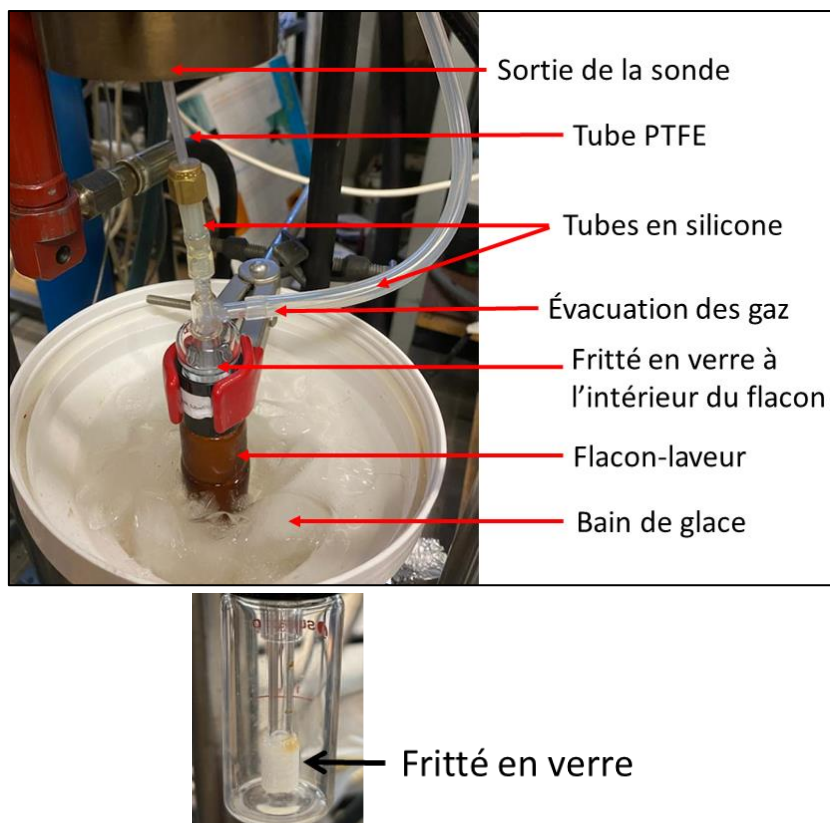
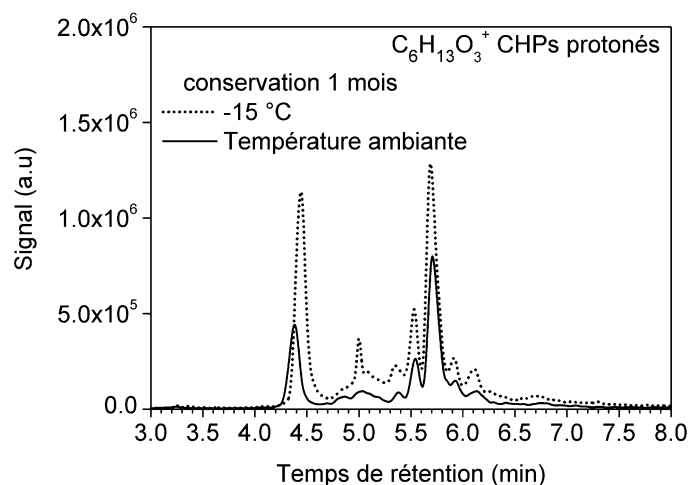


Figure S.1. Image du dispositif de récupération des produits d'oxydation en sortie du JSR.

Tableau S.1. Effet de la variation de la durée du barbotage dans l'ACN sur la capture des intermédiaires d'oxydation. Exemple de l'éther dipropylique ( $C_6H_{14}O$ )

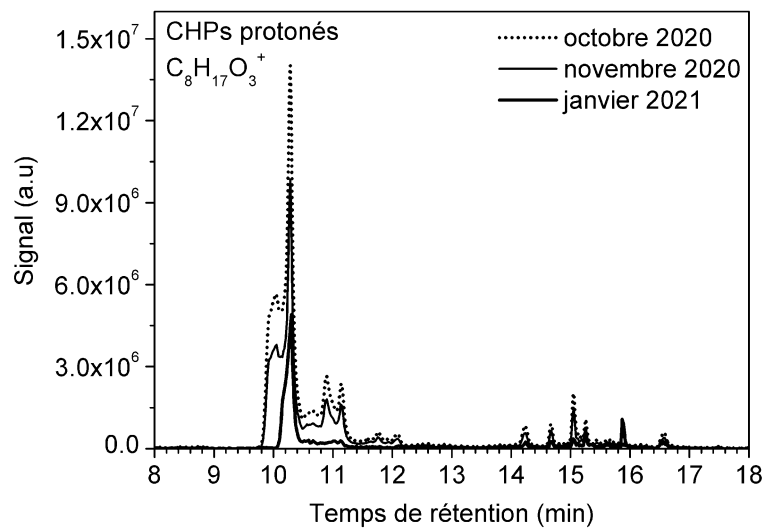
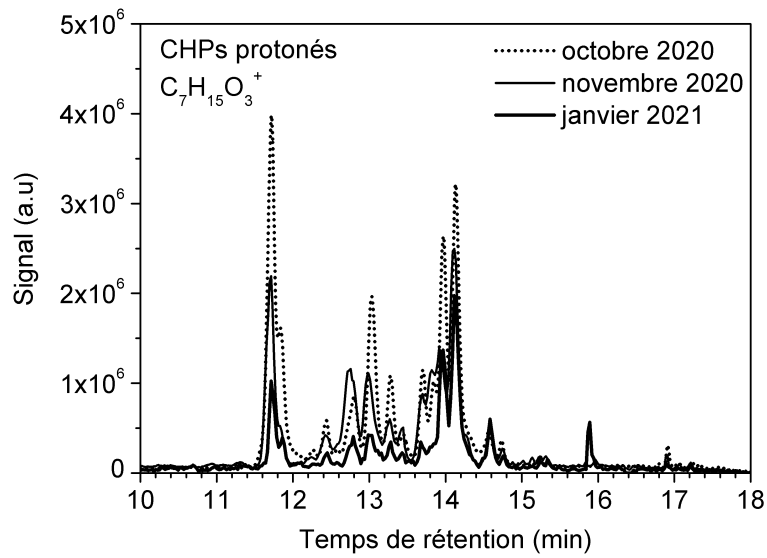
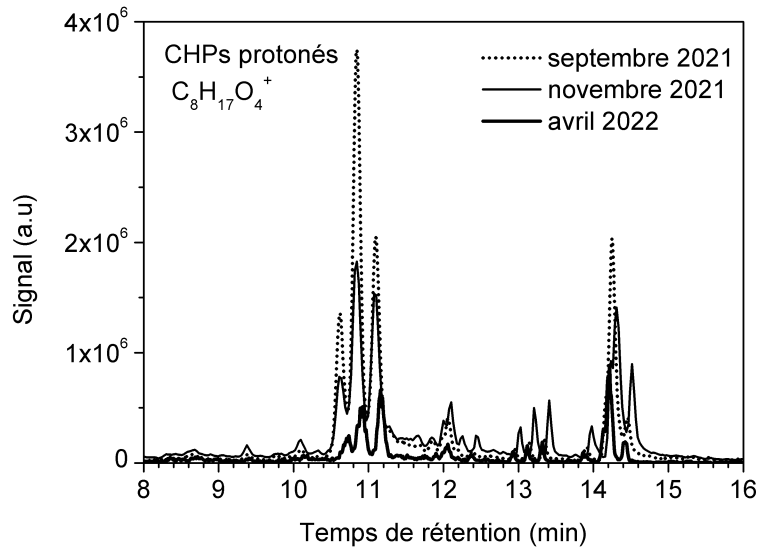
	Durée du barbotage dans ACN	
	20 min	1H30
Intermédiaires d'oxydation de l'éther dipropylique	Signal en FIA/HRMS (a.u)	
CHPs $C_6H_{12}O_3$	3.34E6	6.21E7
Éthers cycliques et carbonylés $C_6H_{12}O$	6.44E6	1.66E7
Dicétones $C_6H_{10}O_2$	9.33E7	1.61E8

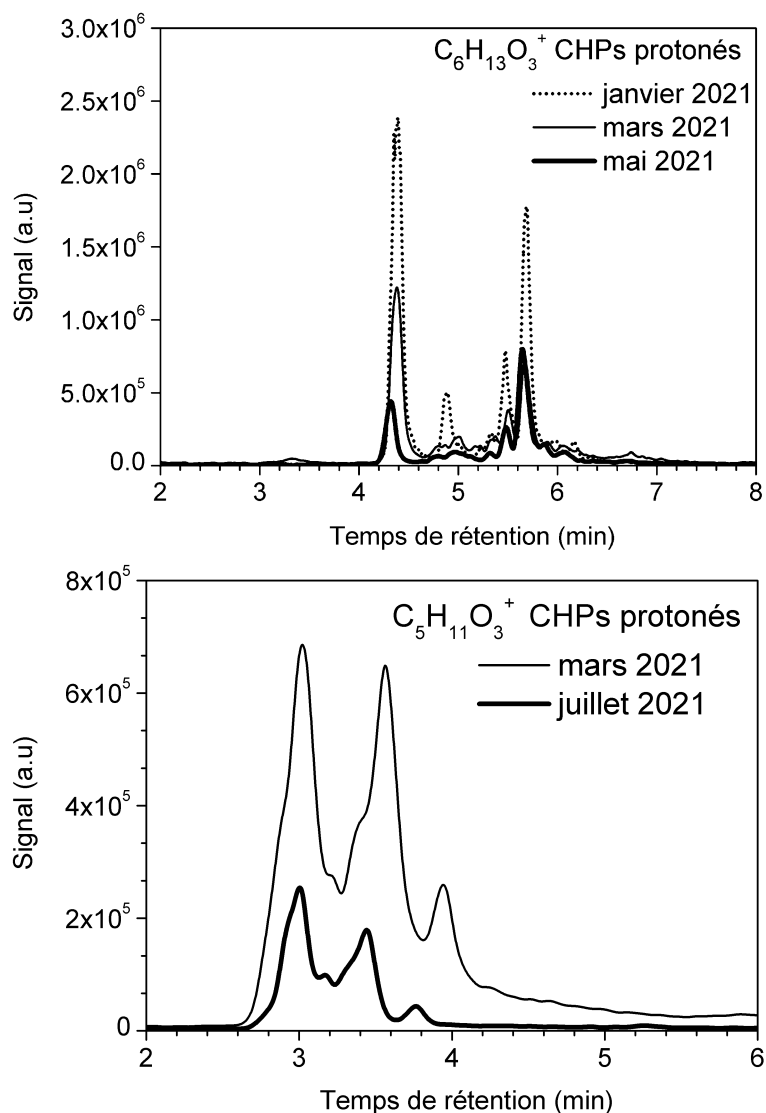
- Une durée de barbotage supérieure à 1 h semble être suffisante pour dissoudre assez d'intermédiaires d'oxydation et avoir un bon signal lors des analyses HRMS.



**Figure S.2. Effet de la température de conservation (25 °C et -15 °C) sur la détection des intermédiaires d'oxydation. Exemple du signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_6H_{13}O_3^+$  ( $m/z$  133.0856) relatifs aux CHPs ( $C_6H_{12}O_3$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm, T= 600 K,  $\phi= 0,5$ ,  $\tau= 1,5$  s).**

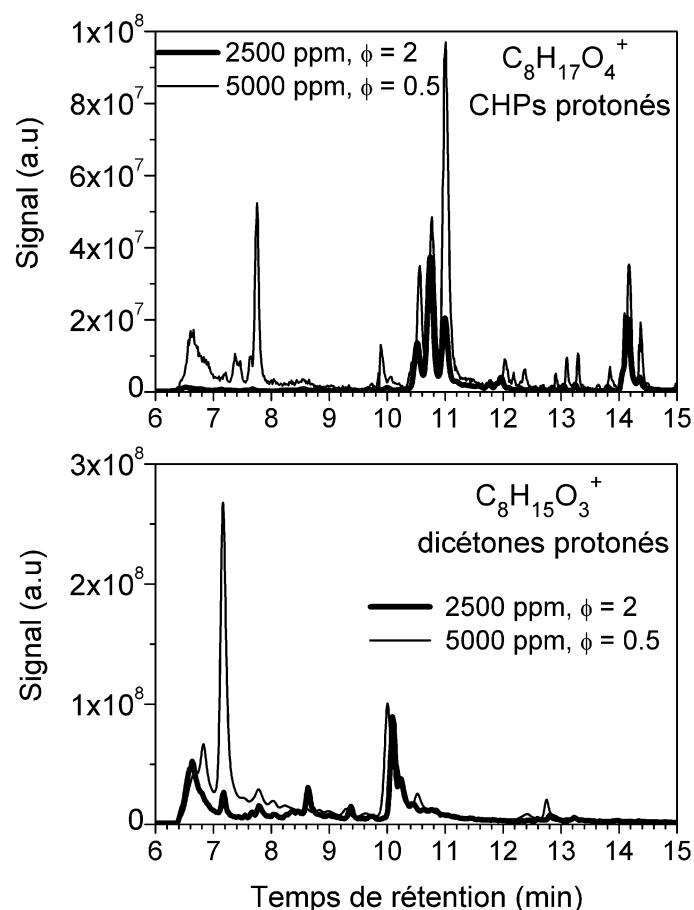
- Une meilleure conservation est obtenue à -15 °C.



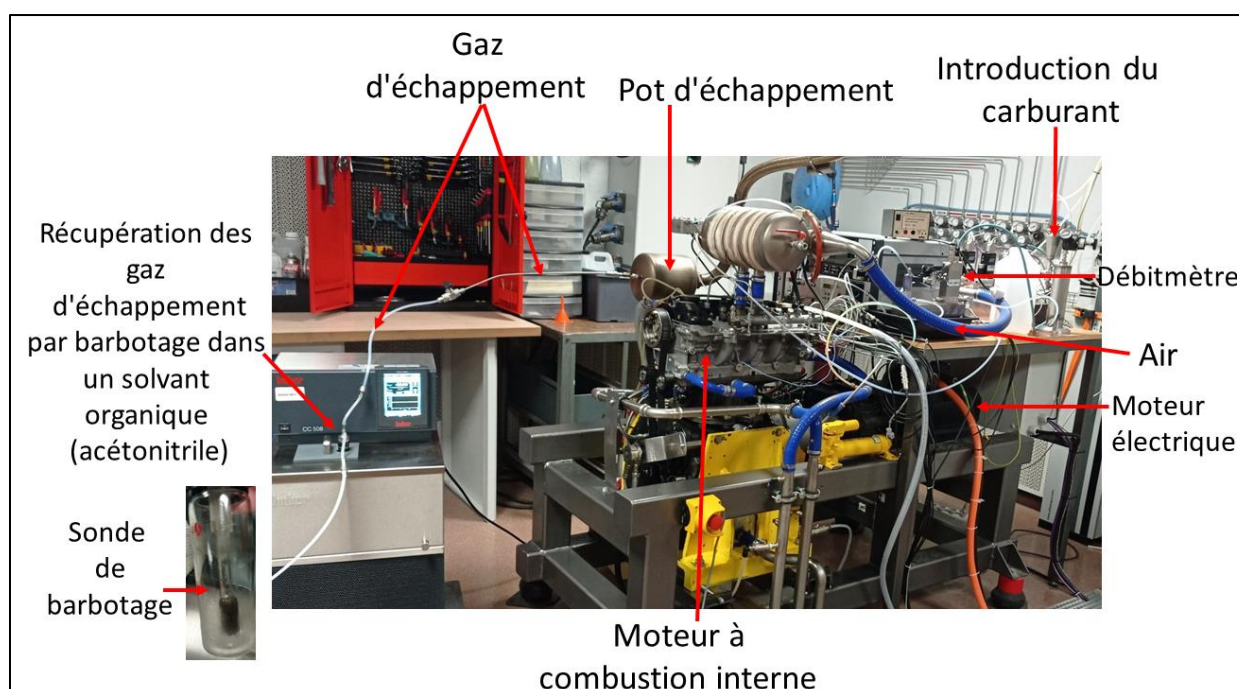


**Figure S.3. Etude de la stabilité des CHPs en fonction du temps (conservation à -15 °C). Exemple du signal UHPLC-HRMS (APCI positif) des CHPs formés lors de l'oxydation des carburants dans le JSR : éther dibutylique (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>, *m/z* 177.1121), *n*-heptane (C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>, *m/z* 147.1015), iso-octane (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>, *m/z* 161.1170), *n*-hexane C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 133.0856) et *n*-pentane (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>, *m/z* 119.0702).**

- Stabilité des intermédiaires d'oxydation jusqu'à plusieurs semaines.



**Figure S.4. Comparaison entre les intermédiaires d'oxydation (CHPs et dicétones) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR, sous différentes conditions d'oxydation : Conditions n°1 : 5000 ppm,  $\phi=0.5$ ,  $\tau=1$  s,  $P=10$  atm,  $T=530$  K et conditions n°2 : 2500 ppm,  $\phi=2$ ,  $\tau=1$  s,  $P=10$  atm,  $T=540$  K. Plus d'isomères sont détecté à 5000 ppm et  $\phi=0.5$**



**Figure S.5. Photographie du dispositif expérimental complet du moteur entraîné et de la récupération des échantillons par barbotage dans l'ACN.**

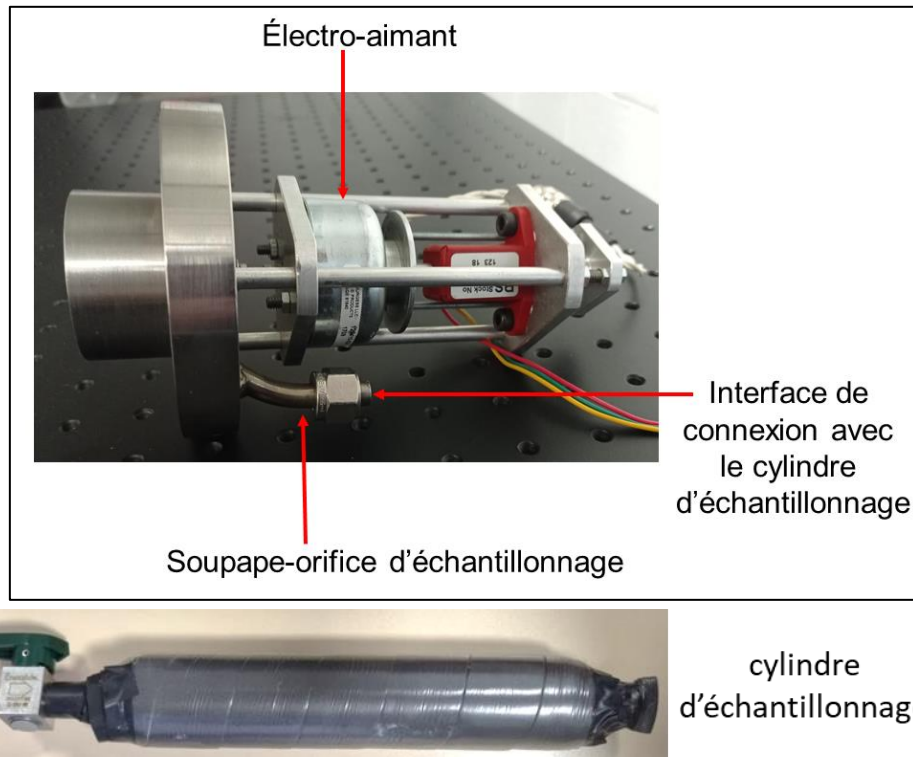


Figure S.6. Photographie du système d'échantillonnage des gaz après compression dans la MCR et du cylindre d'échantillonnage.

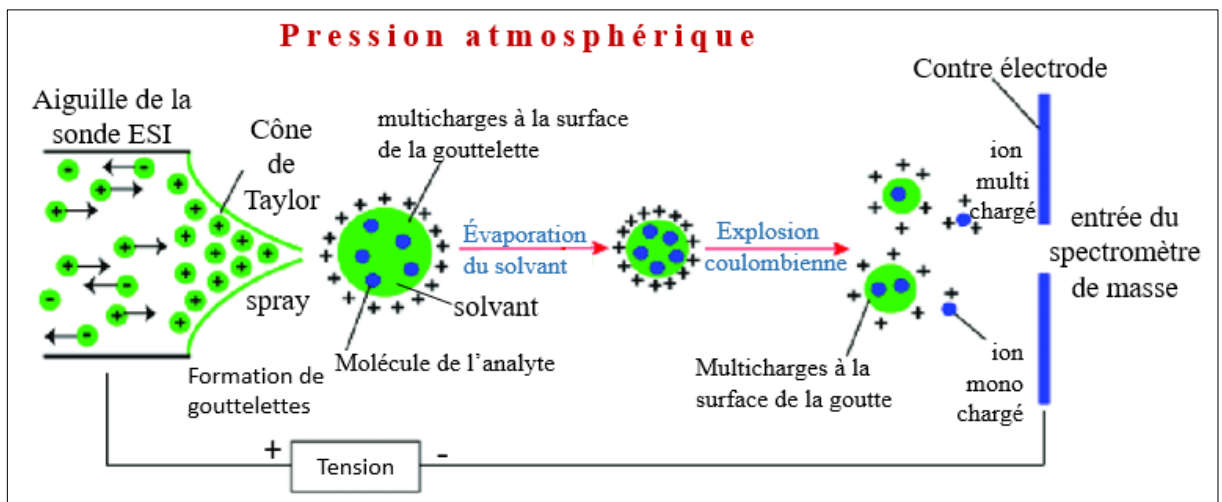
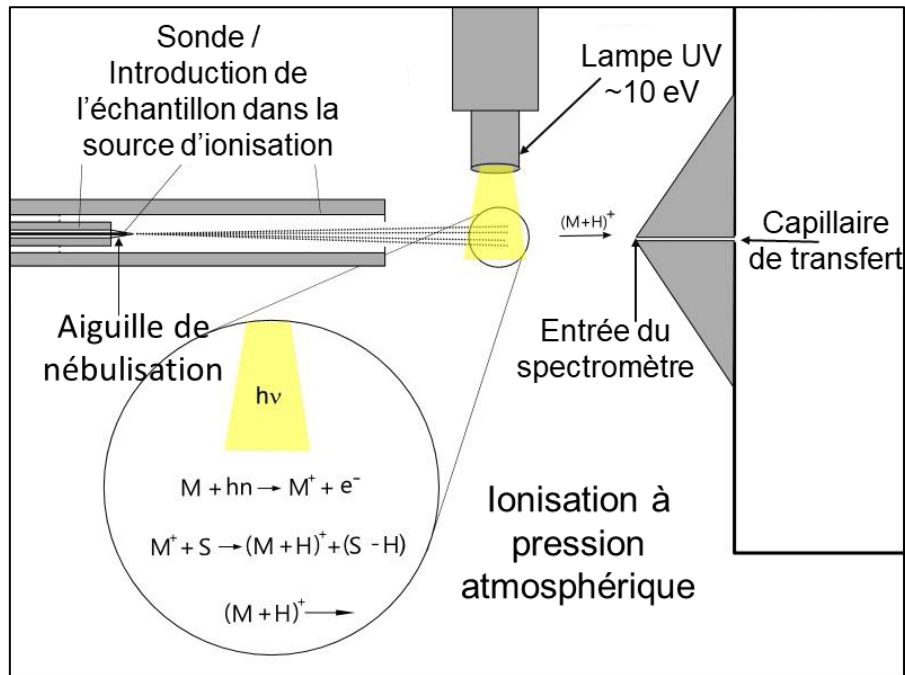


Figure S.7. Illustration descriptive de l'ionisation électrospray (ESI/HESI) : cas de l'ionisation en mode positif.

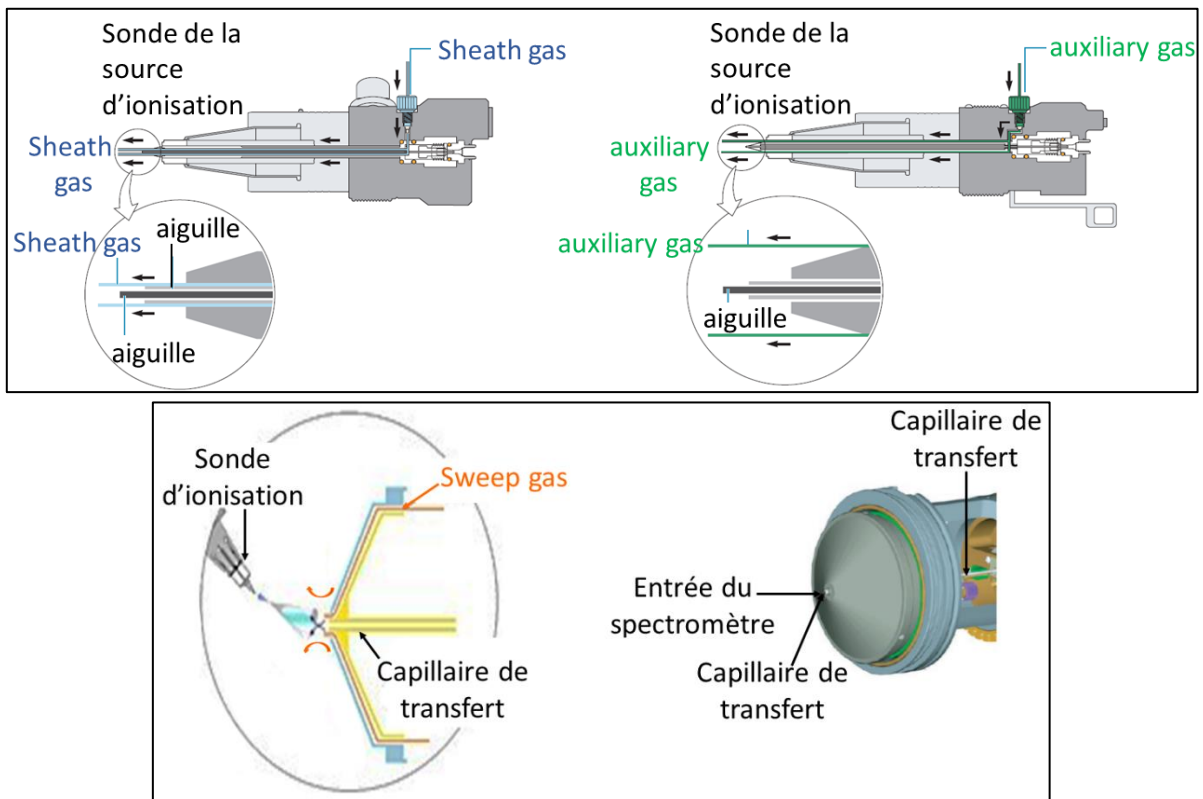
- L'ionisation électrospray est un procédé d'ionisation à pression atmosphérique basé sur le principe d'ionisation par application d'un champ électrique de potentiel élevé (3-5 kV) entre l'aiguille de la sonde d'ionisation où passe l'échantillon et le capillaire d'entrée du spectromètre de masse (appelé capillaire de transfert), ce qui confère au liquide une densité de charge importante. Sous l'effet des mouvements de ces charges et de la tension de surface, la gouttelette se déforme jusqu'à prendre la forme d'un cône, connu sous le nom de cône de Taylor. L'utilisation d'un flux gazeux de diazote ( $N_2$ ) amène à l'évaporation du solvant, la taille des gouttelettes diminue, le champ électrique à l'intérieur de la gouttelette augmente et la densité de

la charge devient suffisamment importante pour dépasser la tension de surface qui maintient les gouttelettes ensemble (limite de Rayleigh). C'est ainsi que les répulsions électrostatiques entre les charges de même signe soient telles qu'il y a explosion coulombienne des gouttelettes et éjection des ions mono ou multichargés.



**Figure S.8. Illustration descriptive de la photoionisation à pression atmosphérique (APPI) : cas de l'ionisation en mode positif.**

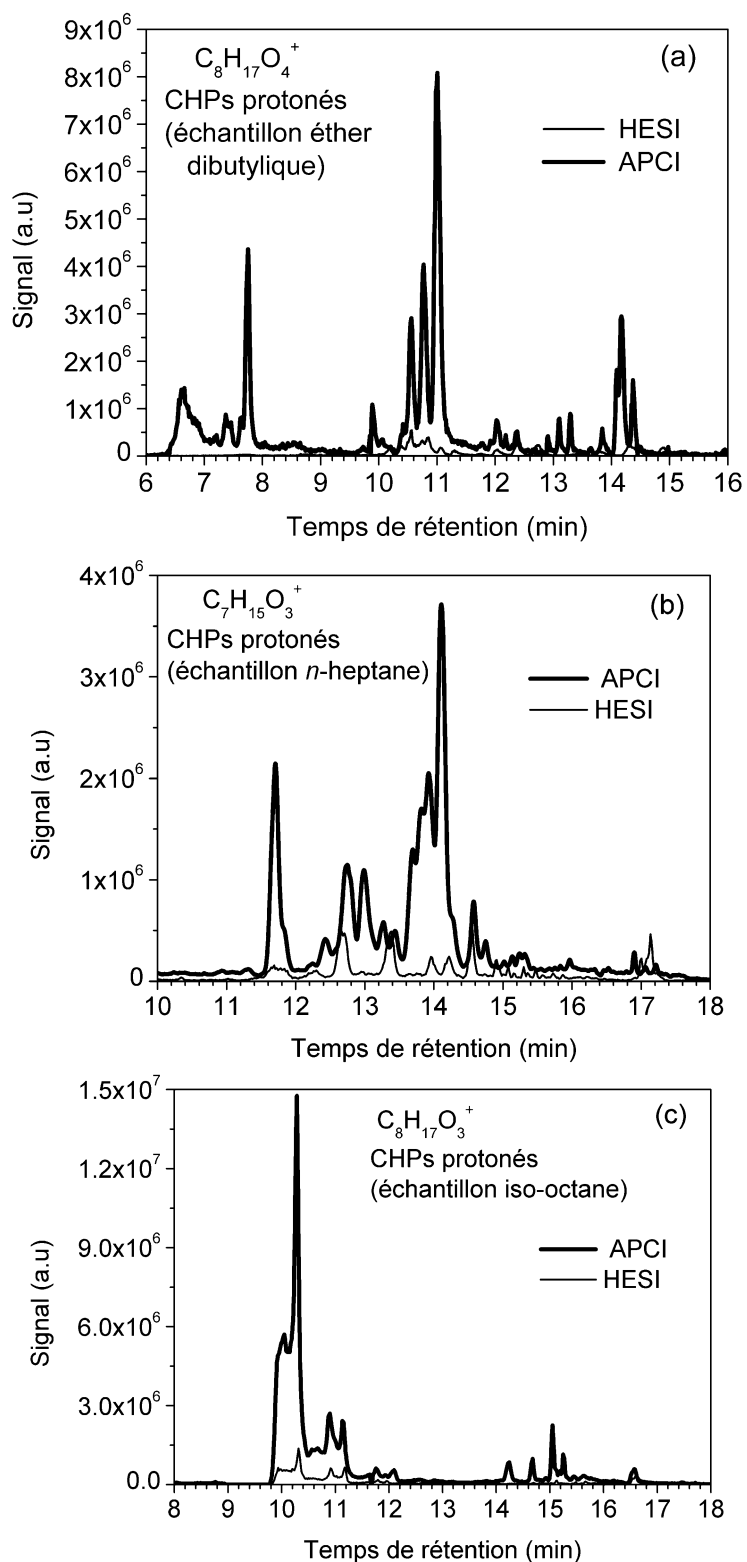
- La photoionisation à pression atmosphérique est basée sur l'interaction d'un faisceau de photons à énergie fixe (10,6 eV) irradiant dans le domaine de l'UV (lampe à Krypton) avec les analytes. L'interaction d'un photon et d'une molécule (M) conduit à son excitation ( $M + h\nu \rightarrow M^*$ ). Dans le cas d'échantillon liquide, et si l'énergie d'ionisation des analytes est plus basse que l'énergie émise par le photon, l'ionisation de la molécule excitée s'effectue par échange de proton avec les molécules du solvant ( $M^* + S \rightarrow [M+H]^+ + [S-H]$ ).



**Figure S.9. Illustration des flux de gaz dans la source d'ionisation : sheath gas, auxiliary gas (en haut) et sweep gas (en bas). Images reprises du catalogue de ThermoFisher®, et modifiées.**

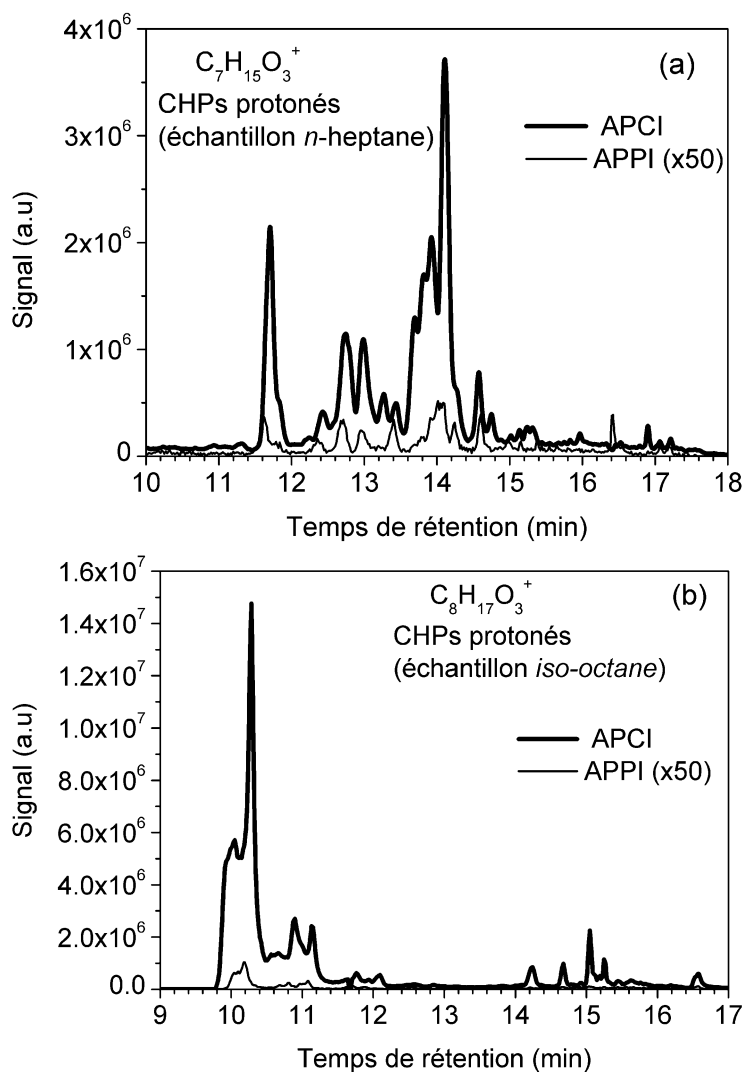
- **Sheath gas** : Flux d'azote qui est autour de l'aiguille et aide à l'évaporation du solvant et à la désolvatation de l'échantillon.
- **Auxiliaire gas** : Flux d'azote chauffé qui est à l'extérieur de l'aiguille et qui accompagne le flux de l'échantillon. Ce gaz est caractéristique de l'HESI et sa température peut être réglée par le paramètre de la source 'auxiliaire gaz temperature'.
- **Sweep gas** : Flux d'azote qui vient à contre-courant de l'échantillon et des deux gaz précédents. Ce flux de gaz aide à l'amélioration de la désolvatation et évite au solvant d'entrer dans le capillaire et dans les différentes parties du spectromètre de masse. Cependant il réduira également la quantité d'ions entrant dans le spectromètre de masse. Il est donc souhaitable de ne pas l'utiliser lors de faibles concentrations d'analyte.





**Figure S.10. Comparaison du signal UHPLC/HRMS APCI vs. HESI (en mode positif) des CHPs protonés relatifs à (a) éther dibutylique ( $C_8H_{17}O_4^+$ ,  $m/z$  177.1121) (b) *n*-heptane ( $C_7H_{15}O_3^+$ ,  $m/z$  147.1015) et (c) iso-octane ( $C_8H_{17}O_3^+$ ,  $m/z$  161.1170). L'ensemble des échantillons sont issus du JSR.**

- On observe une meilleure ionisation en APCI qu'en HESI, et ce pour l'ensemble des intermédiaires d'oxydation formés lors de l'oxydation des différents carburants étudiés dans cette thèse



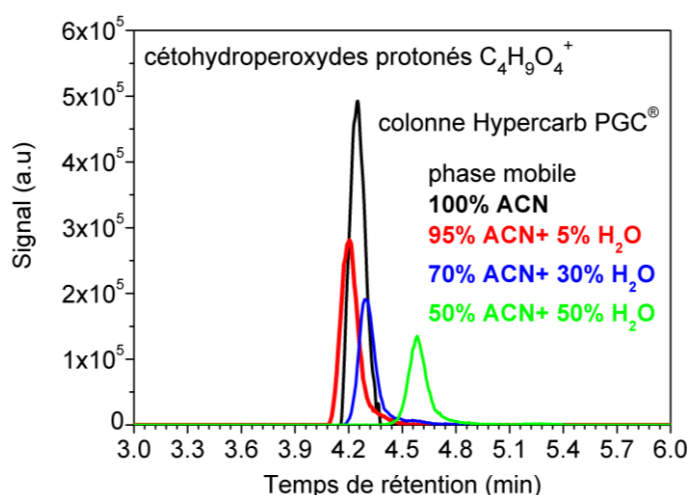
**Figure S.11. Comparaison du signal UHPLC/HRMS APCI vs. APPI (en mode positif) des CHPs protonés relatifs au (a) *n*-heptane ( $C_7H_{15}O_3^+$ ,  $m/z$  147.1015) et (b) *iso*-octane ( $C_8H_{17}O_3^+$ ,  $m/z$  161.1170). L'ensemble des échantillons sont issus du JSR.**

- On observe un meilleur signal en APCI. L'APCI est mieux adaptée à l'ionisation des intermédiaires d'oxydation des carburants étudiés pendant cette thèse, contrairement aux sources HESI et APPI.



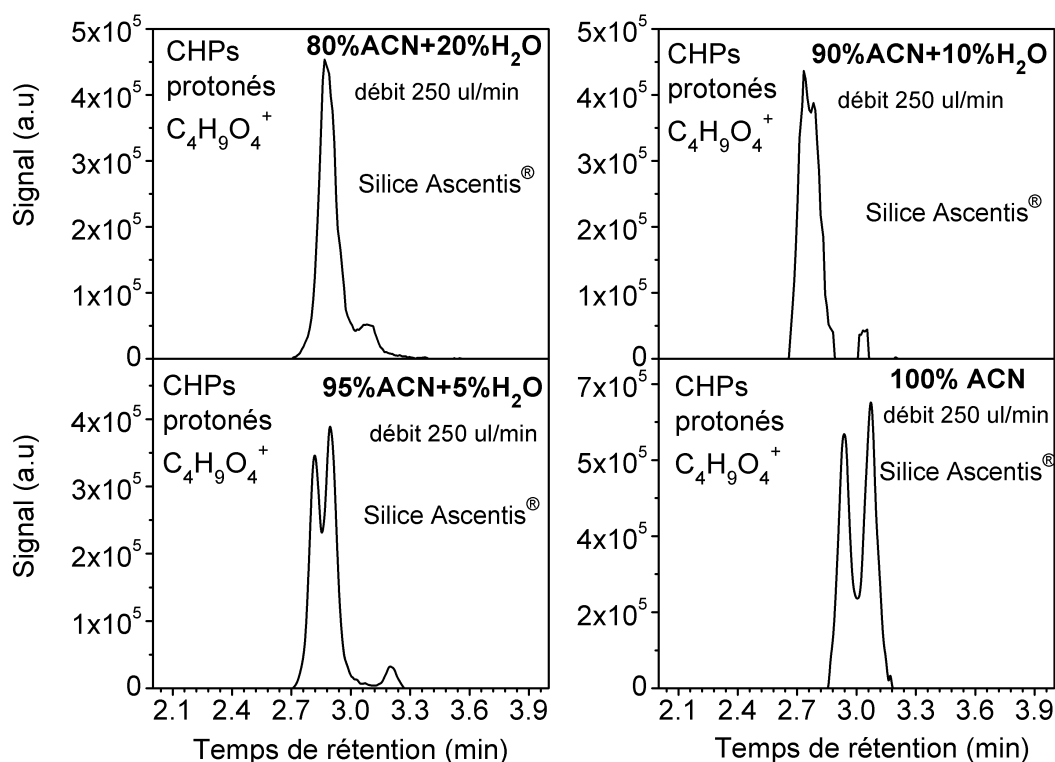
# **Annexes du Chapitre IV**

## 1. Oxydation de l'éther diéthylique



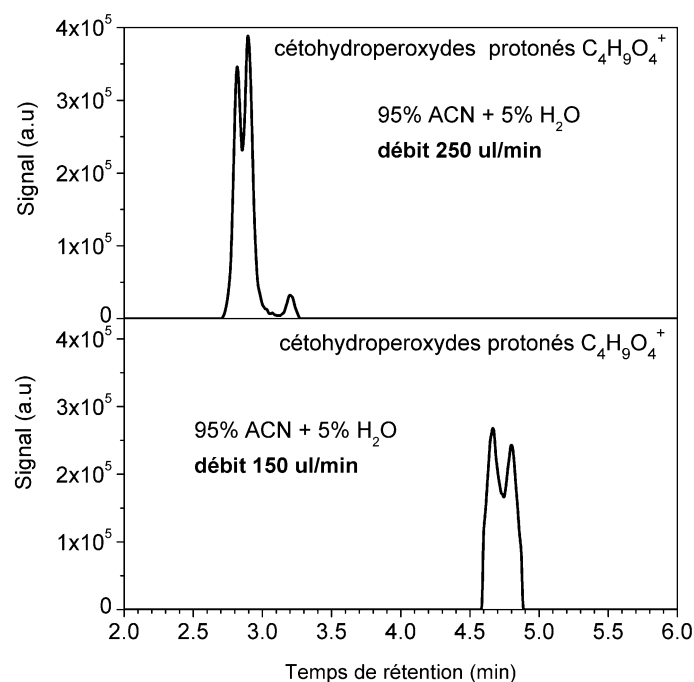
**Figure S.12.** Signal LC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_4H_9O_4^+$  ( $m/z$  121.0492) relatifs aux CHPs ( $C_4H_8O_4$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther diéthylique dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $T=530$  K,  $\phi = 1$ ,  $\tau = 1$  s). Colonne chromatographique Hypercarb PGC®, variation de la phase mobile (% d'ACN et d'H<sub>2</sub>O : 100, 95, 70 et 50% d'ACN, débit 100  $\mu$ l/min).

- La colonne chromatographique Hypercarb PGC® n'est pas adaptée à la séparation des CHPs ( $C_4H_8O_4$ ) formés par l'éther diéthylique.



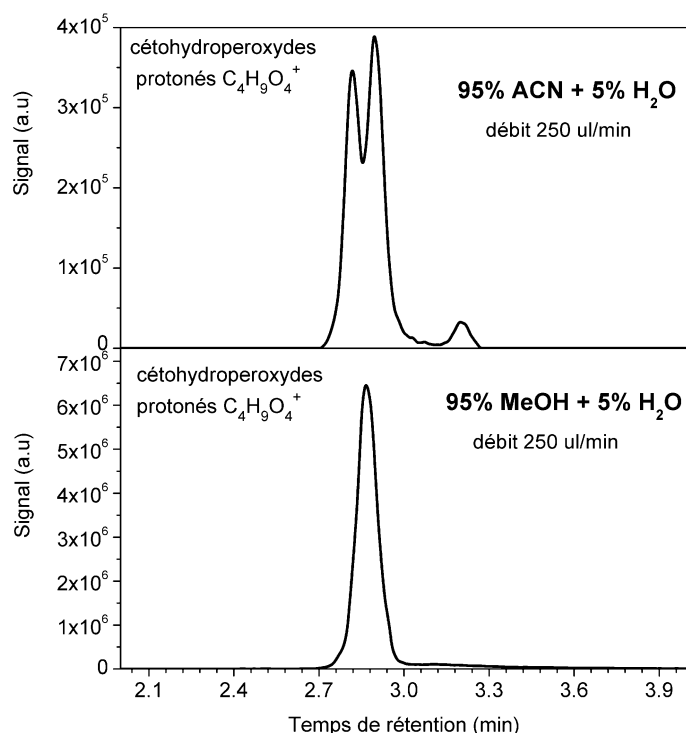
**Figure S.13.** Signal LC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_4H_9O_4^+$  ( $m/z$  121.0492) relatifs aux CHPs ( $C_4H_8O_4$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther diéthylique dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $T=530$  K,  $\phi = 1$ ,  $\tau = 1$  s). Colonne chromatographique silice Ascentis®, variation de la phase mobile (% d'ACN et d'H<sub>2</sub>O : 100, 95, 90 et 80% d'ACN, débit 250  $\mu$ l/min)

- On obtient une meilleure séparation chromatographique des CHPs ( $C_4H_8O_4$ ) formés par oxydation de l'éther diéthylique avec une colonne silice Ascentis® et une phase mobile composée de 95% d'ACN et 5% d'H<sub>2</sub>O.



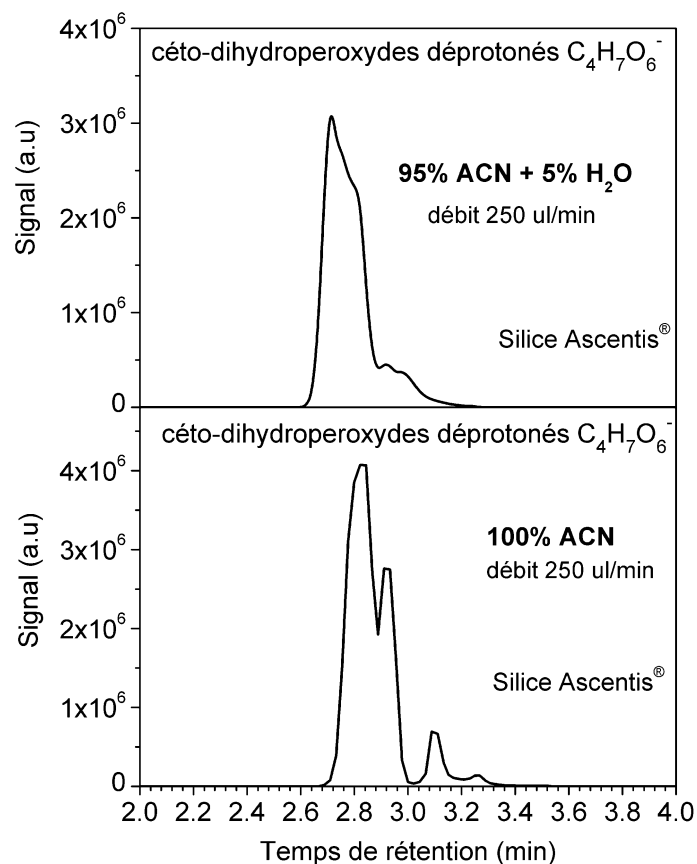
**Figure S.14. Etude de la variation du débit de la phase mobile (95 % d'ACN+ 5% d'H<sub>2</sub>O) sur la séparation chromatographique des CHPs formés par l'éther diéthylique. Comparaison entre les débits 250 et 150 µl/min. Colonne chromatographique Silice Ascentis®**

- Meilleure séparation des CHPs (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>) formés par oxydation de l'éther diéthylique avec un débit de 250 µl/min (phase mobile 95 % d'ACN+ 5% d'H<sub>2</sub>O), Colonne chromatographique Silice Ascentis®



**Figure S.15. Signal LC/HRMS (APCI positif) des isomères C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> (*m/z* 121.0492) relatifs aux CHPs (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>) formés lors de l'oxydation de l'éther diéthylique dans le JSR (5000 ppm, 10 atm, T=530 K, φ = 1, τ = 1s). Etude de la variation de la composition du solvant organique de la phase mobile : 95% d'ACN + 5% d'H<sub>2</sub>O vs. 95% de MeOH + 5% d'H<sub>2</sub>O (débit 250 µl/min). Colonne chromatographique silice Ascentis®.**

- Meilleure séparation chromatographique des CHPs ( $C_4H_8O_4$ ) formés par oxydation de l'éther diéthylique avec une phase mobile constituée d'un mélange ACN+ $H_2O$ . Le méthanol semble être un mauvais éluant, non adapté à la séparation chromatographique de nos molécules d'intérêt.



**Figure S.16. Signal LC/HRMS (APCI négatif) des isomères  $C_4H_7O_6^-$  ( $m/z$  151.0247) relatifs aux céto-dihydroperoxydes ( $C_4H_8O_6$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther diéthylique dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $T=530$  K,  $\phi = 1$ ,  $\tau = 1$ s). Colonne chromatographique silice Ascentis®, variation de la composition de la phase mobile : 95% d'ACN + 5% d' $H_2O$  et 100% d'ACN (débit 250  $\mu$ l/min).**

- Les HOMs céto-dihydroperoxydes sont mieux séparés avec une phase mobile constituée de 100% d'ACN (débit 250  $\mu$ l/min)

**Tableau S.2. Conditions chromatographiques d'analyse LC-HRMS des intermédiaires d'oxydation formés lors de l'oxydation de l'éther diéthylique à basse température.**

<b>Intermédiaire d'oxydation</b>	<b>Colonne chromatographique</b>	<b>Phase mobile et débit</b>	<b>Mode APCI et m/z</b>
Diols et hydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> )	Silice Ascentis®	95% ACN+5% H <sub>2</sub> O. 250 µl/min	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 107.0701
Diols et hydroperoxydes oléfiniques (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> )	Silice Ascentis®	95% ACN+5% H <sub>2</sub> O. 250 µl/min	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 105.0544
Dihydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> )	Silice Ascentis®	100% ACN 250 µl/min	Négatif [M-H] <sup>-</sup> m/z 137.0457
Dihydroperoxydes oléfiniques (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub> )	Silice Ascentis®	100% ACN 250 µl/min	Négatif [M-H] <sup>-</sup> m/z 135.0301
Cétohydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> )	Silice Ascentis®	95% ACN+5% H <sub>2</sub> O 250 µl/min	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 121.0492
Cétohydroperoxydes oléfiniques (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> )	Silice Ascentis®	95% ACN+5% H <sub>2</sub> O. 250 µl/min	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 119.0334
Dicétones dont anhydride acétique § (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> )	Silice Ascentis®	95% ACN+5% H <sub>2</sub> O. 250 µl/min	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 103.0386
Ethers cycliques (2-Me-1,3-dioxolane §) et cétones (éthyle acétate §) (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	Silice Ascentis®	95% ACN+5% H <sub>2</sub> O. 250 µl/min	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 89.0594
Ethers cycliques oléfiniques* (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )	Silice Ascentis®	95% ACN+5% H <sub>2</sub> O. 250 µl/min	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 87.0439
Céto-dihydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> )	Silice Ascentis®	100% ACN. 250 µl/min	Négatif [M-H] <sup>-</sup> m/z 151.0247
Dicétohydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub> )	Silice Ascentis®	100% ACN. 250 µl/min	Négatif [M-H] <sup>-</sup> m/z 133.0142
Dicéto-dihydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>7</sub> )	Silice Ascentis®	100% ACN. 250 µl/min	Négatif [M-H] <sup>-</sup> m/z 165.0041

§ : Identification par analyse des standards

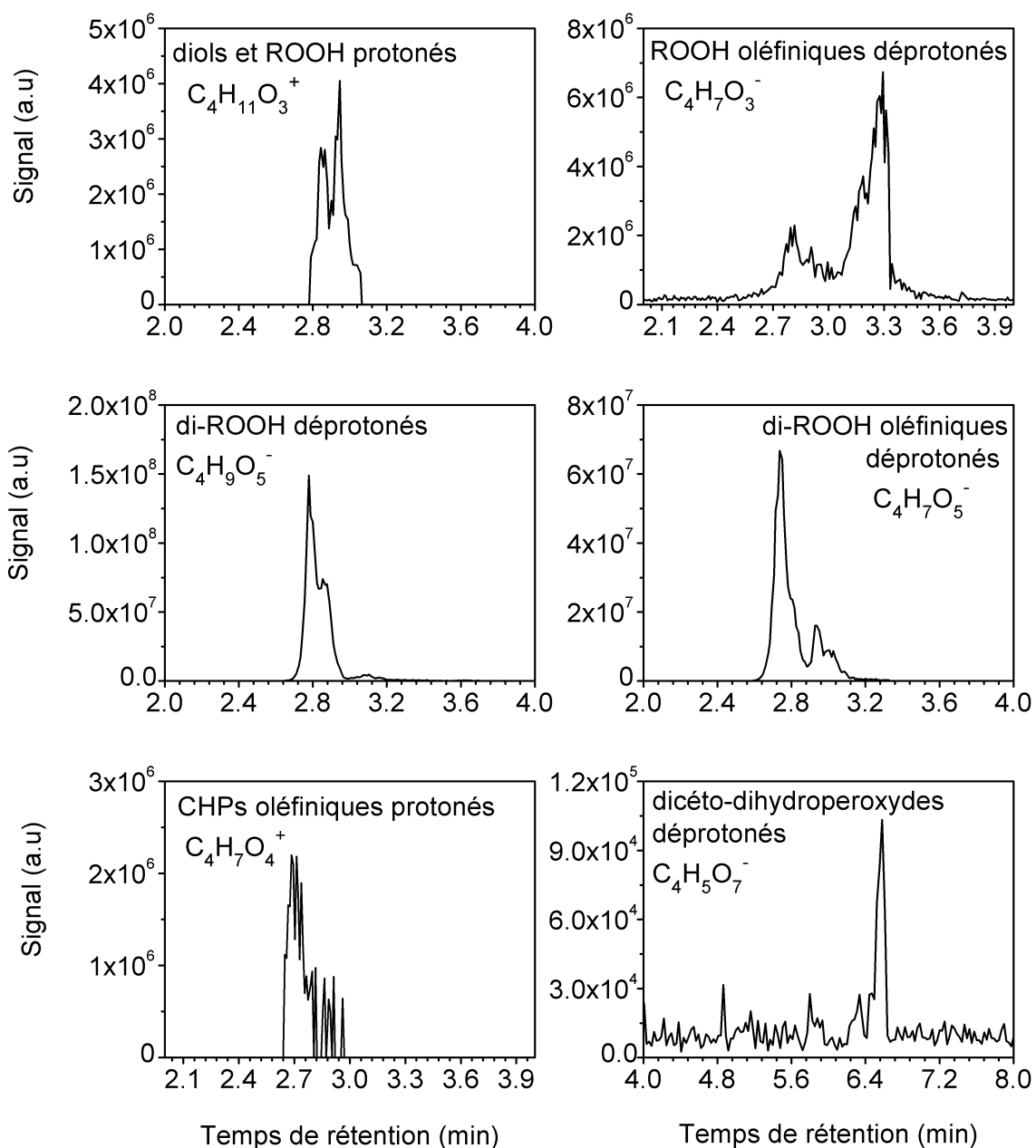
\*Exemple : 2-méthylène-1,3-dioxolane et 2-Me-1,3-dioxole. Absence de standards pour confirmation.



**Tableau S.3. Caractérisation des fonctions OOH et C=O des intermédiaires d'oxydation de l'éther diéthylique. Echanges H/D et dérivation par la 2,4-DNPH.**

<b>Intermédiaire d'oxydation</b>	<b>Echanges H/D</b> Ionisation [M+H] <sup>+</sup> ou [M-H] <sup>-</sup>	<b>Dérivation 2,4-DNPH</b> Ionisation [M-H] <sup>-</sup>
Diols et hydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> )	[(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> D <sub>1</sub> O <sub>3</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 108.0764 [(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> D <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 109.0827	/
Diols et hydroperoxydes oléfiniques (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> )	[(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> D <sub>1</sub> O <sub>3</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 106.0607 [(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> D <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 107.0671	/
Dihydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> )	[(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> D <sub>1</sub> O <sub>5</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 138.0519 [(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> D <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 139.0583	/
Dihydroperoxydes oléfiniques (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub> )	[(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> D <sub>1</sub> O <sub>5</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 136.0363 [(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> D <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 137.0457	/
Cétohydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> )	[(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> D <sub>1</sub> O <sub>4</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 122.0559	[(C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 299.0637
Cétohydroperoxydes oléfinique (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> )	[(C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> D <sub>1</sub> O <sub>4</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 120.0401	[(C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 297.0476
Dicétones (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> )	/	[(C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 281.0533
Ethers cycliques et carbonyles (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	/	[(C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 267.0737
Céto-dihydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> )	[(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> D <sub>1</sub> O <sub>6</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 152.0312 [(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> D <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 153.0375	#
Dicéto-hydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub> )	[(C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> D <sub>1</sub> O <sub>5</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 136.0353	#
Céto-trihydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>8</sub> )	[(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> D <sub>1</sub> O <sub>8</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 184.0208 [(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> D <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 185.0276 [(C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> D <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 186.0338	#
Dicéto-dihydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>7</sub> )	[(C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> D <sub>1</sub> O <sub>7</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 166.0106 [(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> D <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 167.0166	#

# Les dérivés "C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6,8</sub>+DNPH" et "C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5,7</sub>+DNPH" n'ont pas été détectés en raison de la faible quantité des espèces C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6,8</sub> et C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5,7</sub> dans les échantillons.



**Figure S.17. Signal LC/HRMS (APCI positif ou négatif) (colonne chromatographique silice Ascentis®) des intermédiaires d'oxydation formés lors de l'oxydation de l'éther diéthylique dans le JSR (5000 ppm, P=10 atm, T=530 K,  $\phi = 1$ ,  $\tau = 1$  s) :  $C_4H_7O_3^-$  ( $m/z$  103.0402),  $C_4H_9O_5^-$  ( $m/z$  137.0454),  $C_4H_7O_5^-$  ( $m/z$  135.0299),  $C_4H_5O_7^-$  ( $m/z$  165.0041) : phase mobile : 100% d'ACN, débit 250  $\mu$ l/min, et  $C_4H_{11}O_3^+$  ( $m/z$  107.0699),  $C_4H_7O_4^+$  ( $m/z$  119.0336) : phase mobile : 95% d'ACN + 5% d'H<sub>2</sub>O, débit 250  $\mu$ l/min.**

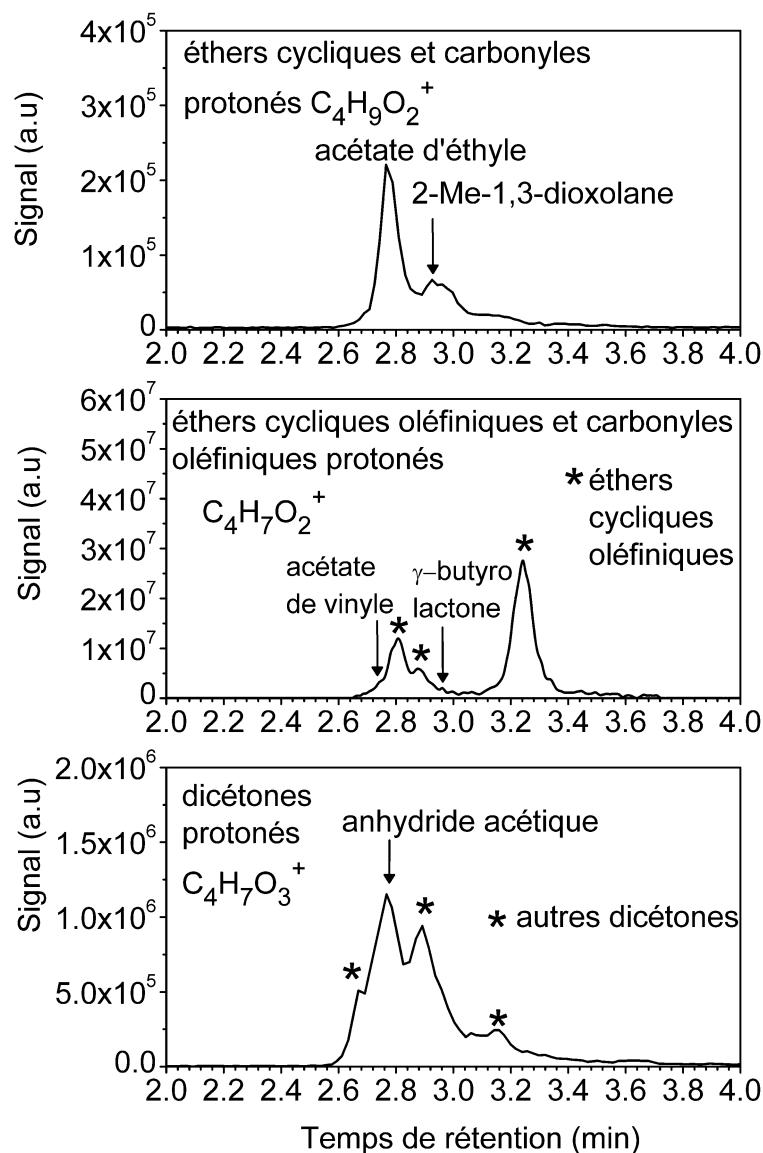
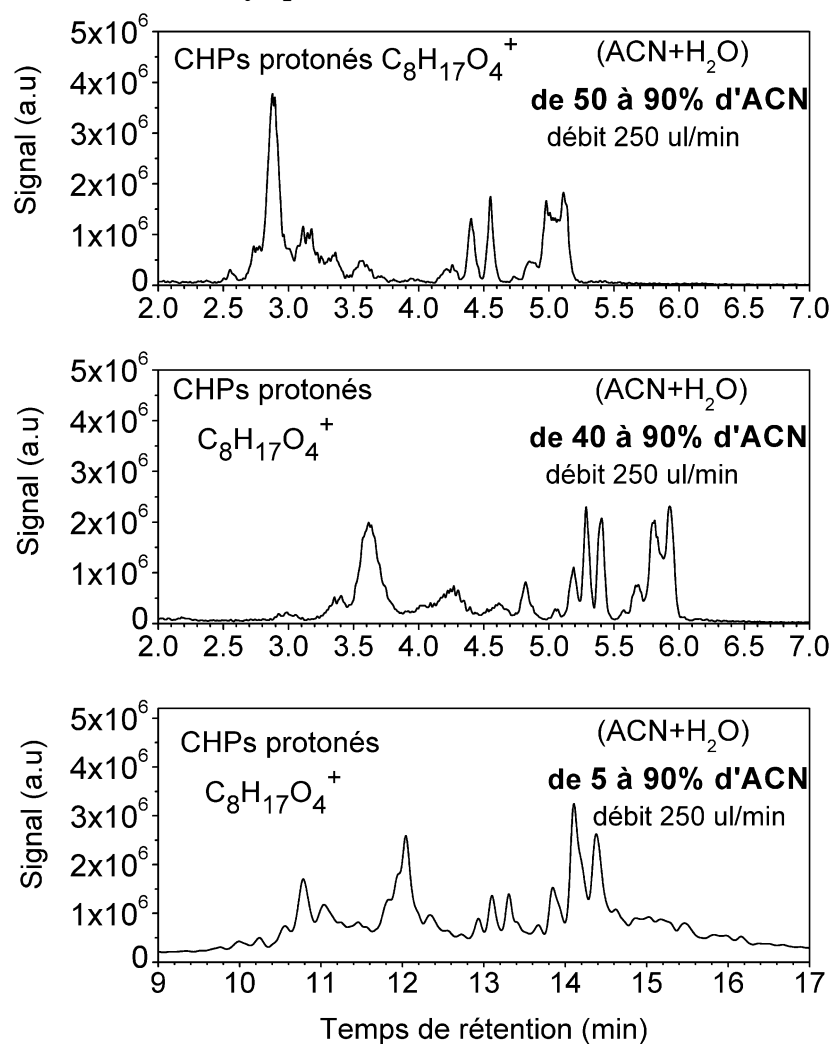


Figure S.18. Signal LC/HRMS (APCI positif) des espèces  $C_4H_9O_2^+$  ( $m/z$  89.0594) isomères carbonylés et éthers cycliques  $C_4H_8O_2$  (acétate d'éthyle ( $t_R=2.76$  min) et 2-Me-1,3-dioxolane ( $t_R=2.90$  min)).  $C_4H_7O_2^+$  ( $m/z$  87.0438) relatifs aux isomères  $C_4H_6O_2$  correspondant à l'acétate de vinyle ( $t_R=2.69$  min),  $\gamma$ -butyrolactone ( $t_R=2.97$  min) et aux éthers cycliques oléfiniques.  $C_4H_7O_3^+$  ( $m/z$  103.0386) relatifs aux isomères dicétones  $C_4H_6O_3$  (anhydride acétique ( $t_R=2.75$  min)) formés lors de l'oxydation de l'éther diéthylique dans le JSR (5000 ppm, P=10 atm, T=530 K,  $\phi=1$ ,  $\tau=1$  s).

## 2. Oxydation de l'éther dibutylique



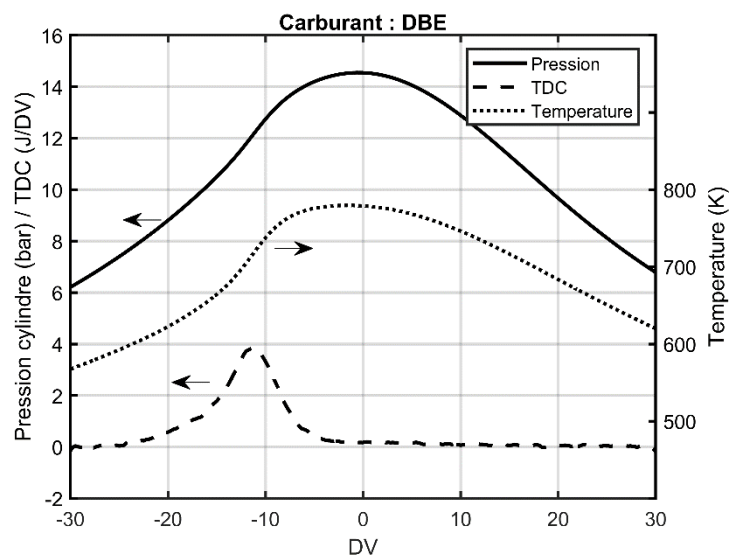
**Figure S.19. Signal LC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_8H_{17}O_4^+$  ( $m/z$  177.1121) relatifs aux CHPs ( $C_8H_{16}O_4$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $T=530$  K,  $\phi = 0.5$ ,  $\tau = 1$ s). Effet de la variation de la phase mobile (% d'ACN et d' $H_2O$ ) : de 50 à 90% d'ACN, de 40 à 90% d'ACN et de 5 à 90% d'ACN, débit 250  $\mu$ l/min). Colonne chromatographique C18 Luna Omega®.**

- Meilleure séparation chromatographique avec une phase mobile en mode gradient d'éluion : de 5 à 90 % d'ACN, débit 250  $\mu$ l/min (durée de l'analyse 20 min).

**Tableau S.4. Conditions chromatographiques d'analyse UHPLC-HRMS des intermédiaires d'oxydation formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique à basse température.**

<b>Intermédiaire d'oxydation</b>	<b>Colonne chromatographique</b>	<b>Phase mobile et débit</b>	<b>Mode APCI et m/z</b>
Diols et hydroperoxydes (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> )	C18 Luna Omega <sup>®</sup>	ACN+H <sub>2</sub> O : de 0 à 90% d'ACN. Débit 250 µl/min (20 min)	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 163.1325
Diols et hydroperoxydes oléfiniques (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> )	C18 Luna Omega <sup>®</sup>	ACN+H <sub>2</sub> O : de 0 à 90% d'ACN. Débit 250 µl/min (20 min)	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 161.1171
Dihydroperoxydes (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> )	C18 Luna Omega <sup>®</sup>	ACN+H <sub>2</sub> O : de 0 à 90% d'ACN. Débit 250 µl/min (20 min)	Négatif [M-H] <sup>-</sup> m/z 193.1081
Dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> )	C18 Luna Omega <sup>®</sup>	ACN+H <sub>2</sub> O : de 0 à 90% d'ACN. Débit 250 µl/min (20 min)	Négatif [M-H] <sup>-</sup> m/z 191.1070
Cétohydroperoxydes (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> )	C18 Luna Omega <sup>®</sup>	ACN+H <sub>2</sub> O : de 0 à 90% d'ACN. Débit 250 µl/min (20 min)	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 177.1121
Cétohydroperoxydes oléfiniques (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> )	C18 Luna Omega <sup>®</sup>	ACN+H <sub>2</sub> O : de 0 à 90% d'ACN. Débit 250 µl/min (20 min)	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 175.0961
Dicétones dont anhydride butyrique § (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> )	C18 Luna Omega <sup>®</sup>	ACN+H <sub>2</sub> O : de 0 à 90% d'ACN. Débit 250 µl/min (20 min)	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 159.1015
Dicétones oléfiniques et ROOH tri-oléfiniques § (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> )	C18 Luna Omega <sup>®</sup>	ACN+H <sub>2</sub> O : de 0 à 90% d'ACN. Débit 250 µl/min (20 min)	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 157.0858
Ethers cycliques et carbonyles dont le butanoate de butyle § C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	C18 Luna Omega <sup>®</sup>	ACN+H <sub>2</sub> O : de 0 à 90% d'ACN. Débit 250 µl/min (20 min)	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 145.1222
Ethers cycliques oléfiniques et carbonyles oléfiniques (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> )	C18 Luna Omega <sup>®</sup>	ACN+H <sub>2</sub> O : de 0 à 90% d'ACN. Débit 250 µl/min (20 min)	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 143.1065
Céto-dihydroperoxydes (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> )	C18 Luna Omega <sup>®</sup>	ACN+H <sub>2</sub> O : de 0 à 90% d'ACN. Débit 250 µl/min (20 min)	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 209.1021 Négatif [M-H] <sup>-</sup> m/z 207.0875
Dicétohydroperoxydes (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> )	C18 Luna Omega <sup>®</sup>	ACN+H <sub>2</sub> O : de 0 à 90% d'ACN. Débit 250 µl/min (20 min)	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 191.0915 Négatif [M-H] <sup>-</sup> m/z 189.0769
Tricétones et CHPs di-oléfiniques (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> )	C18 Luna Omega <sup>®</sup>	ACN+H <sub>2</sub> O : de 0 à 90% d'ACN. Débit 250 µl/min (20 min)	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 173.0803

Dicéto- dihydroperoxydes (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> )	C18 Luna Omega®	ACN+H <sub>2</sub> O : de 0 à 90% d'ACN. Débit 250 µl/min (20 min)	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 223.0798
Tricéto- hydroperoxydes (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> )	C18 Luna Omega®	ACN+H <sub>2</sub> O : de 0 à 90% d'ACN. Débit 250 µl/min (20 min)	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 205.0807
ROH (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> )	C18 Luna Omega®	ACN+H <sub>2</sub> O : de 0 à 90% d'ACN. Débit 250 µl/min (20 min)	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 147.1378



**Figure S.20. Variation de la pression dans le cylindre (axe y gauche) et de la température (axe y droite) en fonction de l'angle vilebrequin, pendant l'oxydation à basse température de l'éther dibutylique dans un moteur entraîné.**

- La pression dans le cylindre atteint un maximum de ~15 bar et une température d'environ 780 K. Le dégagement de chaleur dans la zone de la flamme froide est d'environ 4 J/DV.

**Tableau S.5. Caractérisation des fonctions OOH et C=O des intermédiaires d'oxydation de l'éther dibutylique. Echanges H/D et dérivation avec la 2,4-DNPH.**  
Echantillon issu du JSR (5000 ppm, P= 10 atm, T= 530 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1$  s)

Intermédiaire d'oxydation	Echanges H/D Ionisation $[M+H]^+$ ou $[M-H]^-$	Dérivation 2,4-DNPH Ionisation $[M-H]^-$
Diols et hydroperoxydes ( $C_8H_{18}O_3$ )	$[(C_8H_{17}D_1O_3)+H]^+$ , $m/z$ 164.1392 $[(C_8H_{16}D_2O_3)+H]^+$ , $m/z$ 165.1454	/
ROOH oléfiniques et céto- hydroxy ( $C_8H_{16}O_3$ )	$[(C_8H_{15}D_1O_3)+H]^+$ , $m/z$ 162.1235	$[(C_{14}H_{20}O_6N_4)-H]^-$ $m/z$ 339.1309
Dihydroperoxydes ( $C_8H_{18}O_5$ )	$[(C_8H_{17}D_1O_5)-H]^-$ , $m/z$ 194.1143 $[(C_8H_{16}D_2O_5)-H]^-$ , $m/z$ 195.1206	/
Dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHP ( $C_8H_{16}O_5$ )	$[(C_8H_{15}D_1O_5)+H]^+$ , $m/z$ 194.1133 $[(C_8H_{14}D_2O_5)+H]^+$ , $m/z$ 195.1195	$[(C_{14}H_{20}O_8N_4)-H]^-$ $m/z$ 371.1206
Cétohydroperoxydes ( $C_8H_{16}O_4$ )	$[(C_8H_{15}D_1O_4)+H]^+$ , $m/z$ 178.1183	$[(C_{14}H_{20}O_7N_4)-H]^-$ $m/z$ 355.1258
C <sub>6</sub> -CHPs ( $C_6H_{12}O_4$ )	$[(C_6H_{11}D_1O_4)+H]^+$ , $m/z$ 150.0869	$[(C_{12}H_{16}O_7N_4)-H]^-$ $m/z$ 327.0945
C <sub>5</sub> -CHPs ( $C_5H_{10}O_4$ )	$[(C_5H_9D_1O_4)+H]^+$ , $m/z$ 136.0715	$[(C_{11}H_{14}O_7N_4)-H]^-$ $m/z$ 313.0786
C <sub>4</sub> -CHPs ( $C_4H_8O_3$ )	$[(C_4H_7D_1O_3)+H]^+$ , $m/z$ 106.0609	$[(C_{10}H_{12}O_6N_4)-H]^-$ $m/z$ 283.0686
C <sub>3</sub> -CHPs ( $C_3H_6O_3$ )	$[(C_3H_5D_1O_3)+H]^+$ , $m/z$ 92.0452	$[(C_9H_{10}O_6N_4)-H]^-$ $m/z$ 269.0525
Cétohydroperoxydes oléfiniques ( $C_8H_{14}O_4$ )	$[(C_8H_{13}D_1O_4)+H]^+$ , $m/z$ 176.1026	$[(C_{14}H_{18}O_7N_4)-H]^-$ $m/z$ 353.1101
Ethers cycliques, butanoate de butyle \$ et autres carbonyles ( $C_8H_{16}O_2$ )	/	$[(C_{14}H_{20}O_5N_4)-H]^-$ $m/z$ 323.1358
Ethers cycliques oléfiniques et carbonyles oléfiniques ( $C_8H_{14}O_2$ )	/	$[(C_{14}H_{18}O_5N_4)-H]^-$ $m/z$ 321.1201
Dicétones dont anhydride butyrique \$ ( $C_8H_{14}O_3$ )	/	$[(C_{14}H_{18}O_6N_4)-H]^-$ $m/z$ 337.1155
Dicétones oléfiniques et ROOH tri-oléfiniques ( $C_8H_{12}O_3$ )	$[(C_8H_{11}D_1O_3)+H]^+$ , $m/z$ 158.0922	$[(C_{14}H_{16}O_6N_4)-H]^-$ $m/z$ 335.0999
Tricétones et CHPs di- oléfiniques ( $C_8H_{12}O_4$ )	$[(C_8H_{11}D_1O_4)+H]^+$ , $m/z$ 174.0869	$[(C_{14}H_{16}O_7N_4)-H]^-$ $m/z$ 351.0945
Céto-dihydroperoxydes ( $C_8H_{16}O_6$ )	$[(C_8H_{15}D_1O_6)-H]^-$ , $m/z$ 210.1082 $[(C_8H_{14}D_2O_6)-H]^-$ , $m/z$ 211.1145	#
Dicéto-hydroperoxydes ( $C_8H_{14}O_5$ )	$[(C_8H_{13}D_1O_5)+H]^+$ , $m/z$ 192.0976	#
Céto-triOOH ( $C_8H_{16}O_8$ )	¥	#
Dicéto-dihydroperoxydes ( $C_8H_{14}O_7$ )	$[(C_8H_{13}D_1O_7)+H]^+$ , $m/z$ 224.0875 $[(C_8H_{12}D_2O_7)+H]^+$ , $m/z$ 225.0937	#

Céto-trihydroperoxydes (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> )	¥	[(C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>11</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 423.0416
ROH (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> )	[(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> D <sub>1</sub> O <sub>2</sub> )+H] <sup>+</sup> , m/z 147.1441	/

\$ : identification par analyse des standards

¥: signal en dessous de la limite de détection

# Les dérivés "C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6,8</sub>+DNPH" et "C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5,7</sub>+DNPH" n'ont pas été détectés en raison de la faible quantité des espèces C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6,8</sub> et C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5,7</sub> dans les échantillons.

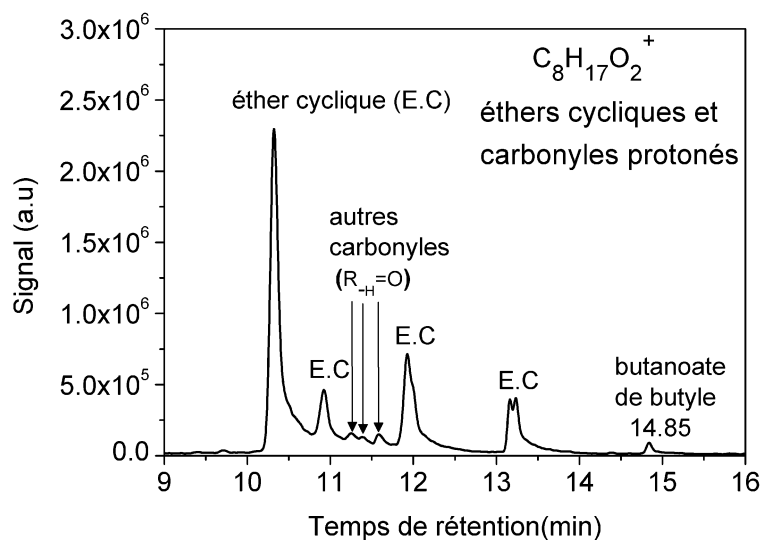
**Tableau S.6. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS des isomères dihydroperoxydes (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>) issus de l'éther dibutylique**

Fragments	Exemple d'isomères dihydroperoxydes C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> m/z 105.0556	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sup>-</sup> m/z 73.0658	

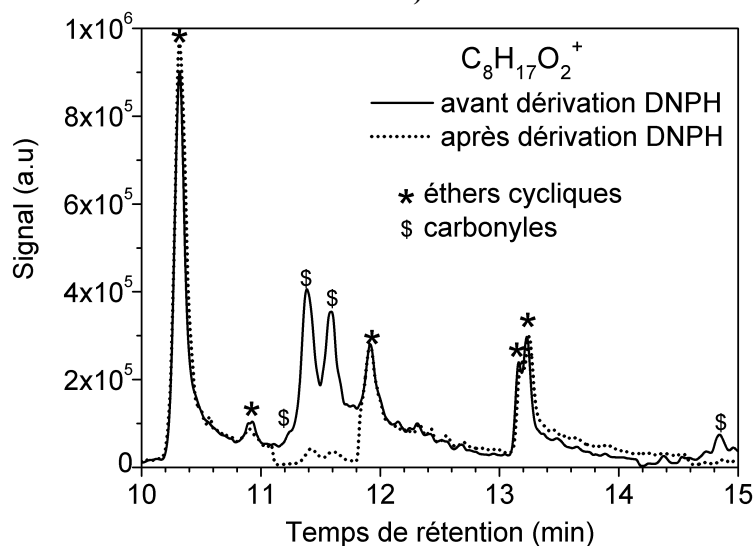
**Tableau S.7. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS des isomères dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>) issus de l'éther dibutylique**

Fragments	Dihydroperoxydes oléfiniques			Hydroxy-CHPs		
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup> m/z 121.0496	/		/	/	/	/
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup> m/z 119.0338	/	/		/	/	
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> m/z 103.0389	/	/	/		/	/
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> m/z 89.0594		/	/	/		/
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> m/z 87.0437		/	/	/		/
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup> m/z 73.0644	/	/	/		/	/
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup> m/z 57.0698	/	/		/	/	
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> m/z 55.0543	/		/	/	/	/

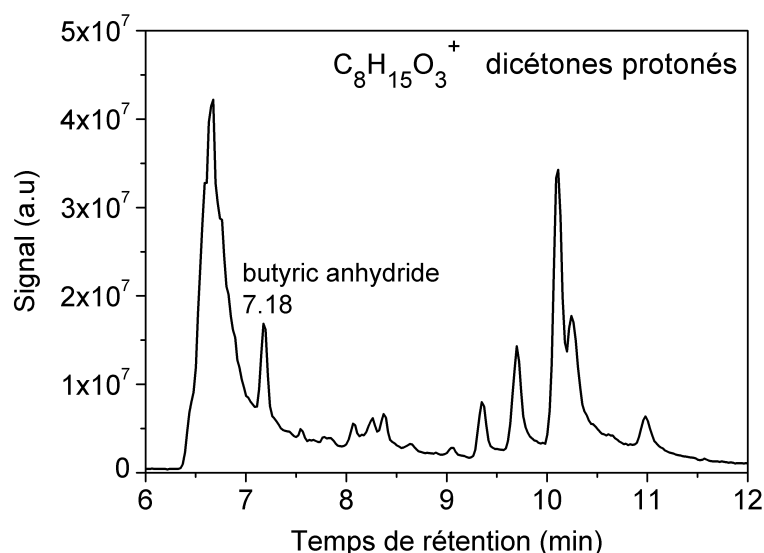




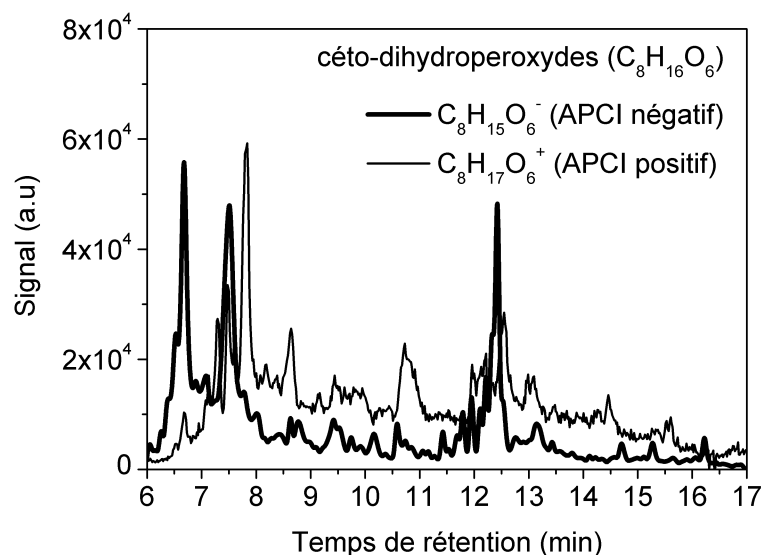
**Figure S.21.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des espèces  $C_8H_{17}O_2^+$  ( $m/z$  145.1222) relatives aux isomères éthers cycliques et carbonyles ( $C_8H_{16}O_2$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm,  $P= 10$  atm,  $T= 530$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1$  s).



**Figure S.22.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des espèces  $C_8H_{17}O_2^+$  ( $m/z$  145.1222) relatives aux isomères éthers cycliques et carbonyles ( $C_8H_{16}O_2$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm,  $P= 10$  atm,  $T= 520$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1$  s).

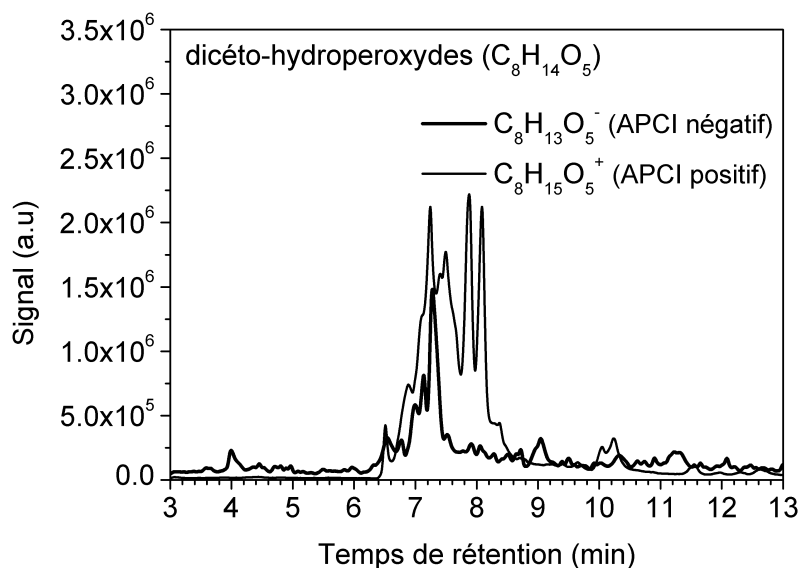


**Figure S.23.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des espèces  $C_8H_{15}O_3^+$  ( $m/z$  159.1015) relatives aux dicétones ( $C_8H_{14}O_3$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm,  $P= 10$  atm,  $T= 530$  K,  $\varphi=0.5$  et  $\tau= 1$  s).

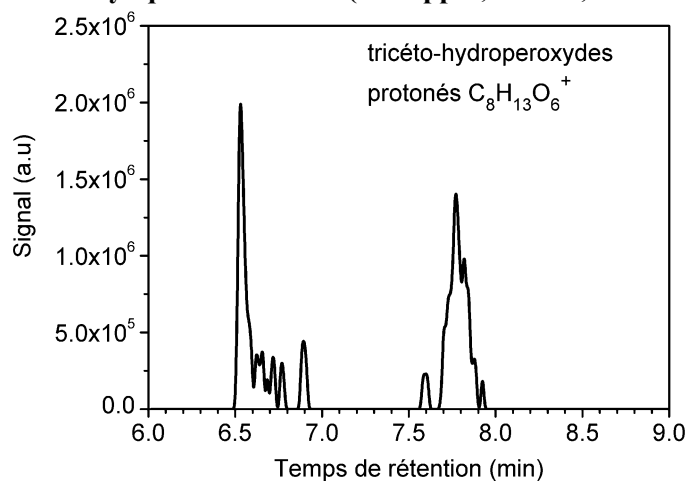


**Figure S.24.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif et négatif) des isomères  $C_8H_{17}O_6^+$  ( $m/z$  209.1021) et  $C_8H_{15}O_6^-$  ( $m/z$  207.0875) relatifs aux céto-dihydroperoxydes ( $C_8H_{16}O_6$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $T= 530$  K,  $\varphi=0.5$  et  $\tau= 1$  s)

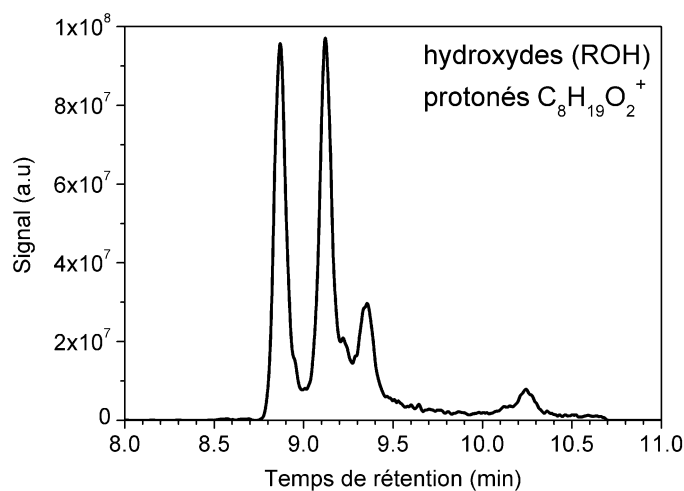
- Les mêmes pics chromatographiques sont présents en APCI positive et négative, ce qui démontre la présence d'isomères identiques.



**Figure S.25.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif et négatif) des isomères  $C_8H_{15}O_5^+$  ( $m/z$  191.0915) et  $C_8H_{13}O_5^-$  ( $m/z$  189.0769) relatifs aux dicéto-hydroperoxydes ( $C_8H_{14}O_5$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $T=530$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau=1$  s)



**Figure S.26.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des espèces  $C_8H_{13}O_6^+$  ( $m/z$  205.0807) relatifs aux isomères tricéto-hydroperoxydes ( $C_8H_{12}O_6$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm,  $P=10$  atm,  $T=530$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau=1$  s)



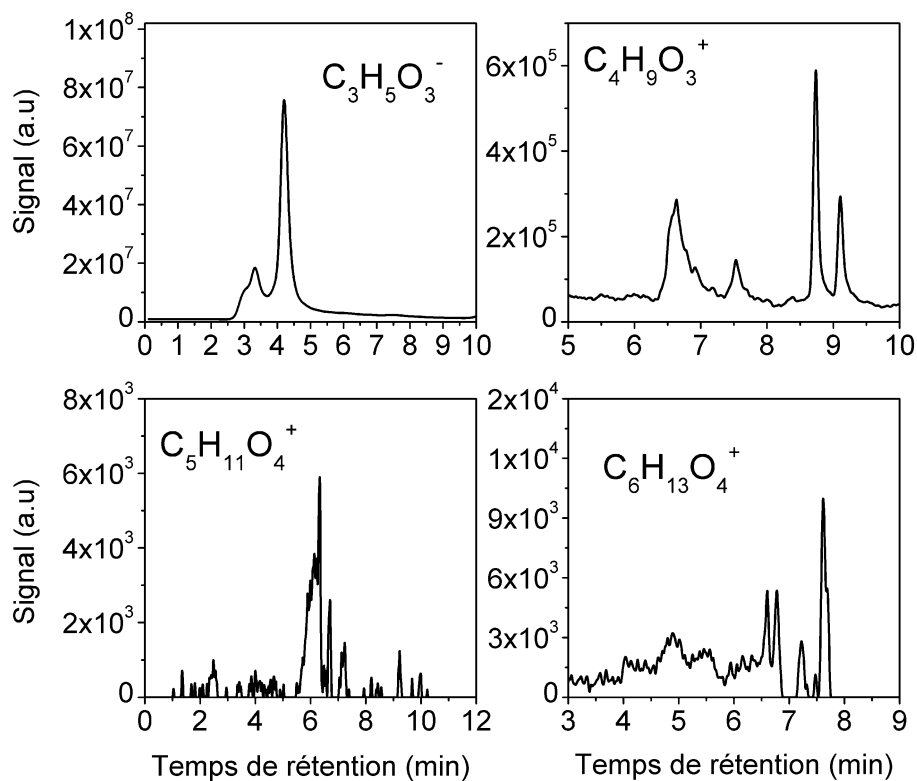
**Figure S.27. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des hydroxydes (ROH) ( $C_8H_{19}O_2^+$ ,  $m/z$  147.1378) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm,  $P= 10$  atm,  $T= 530$  K,  $\phi= 0.5$  et  $\tau= 1$  s).**

**Tableau S.8a Condition d'analyses FTIR des intermédiaires d'oxydation formés par l'éther dibutylique dans le JSR**

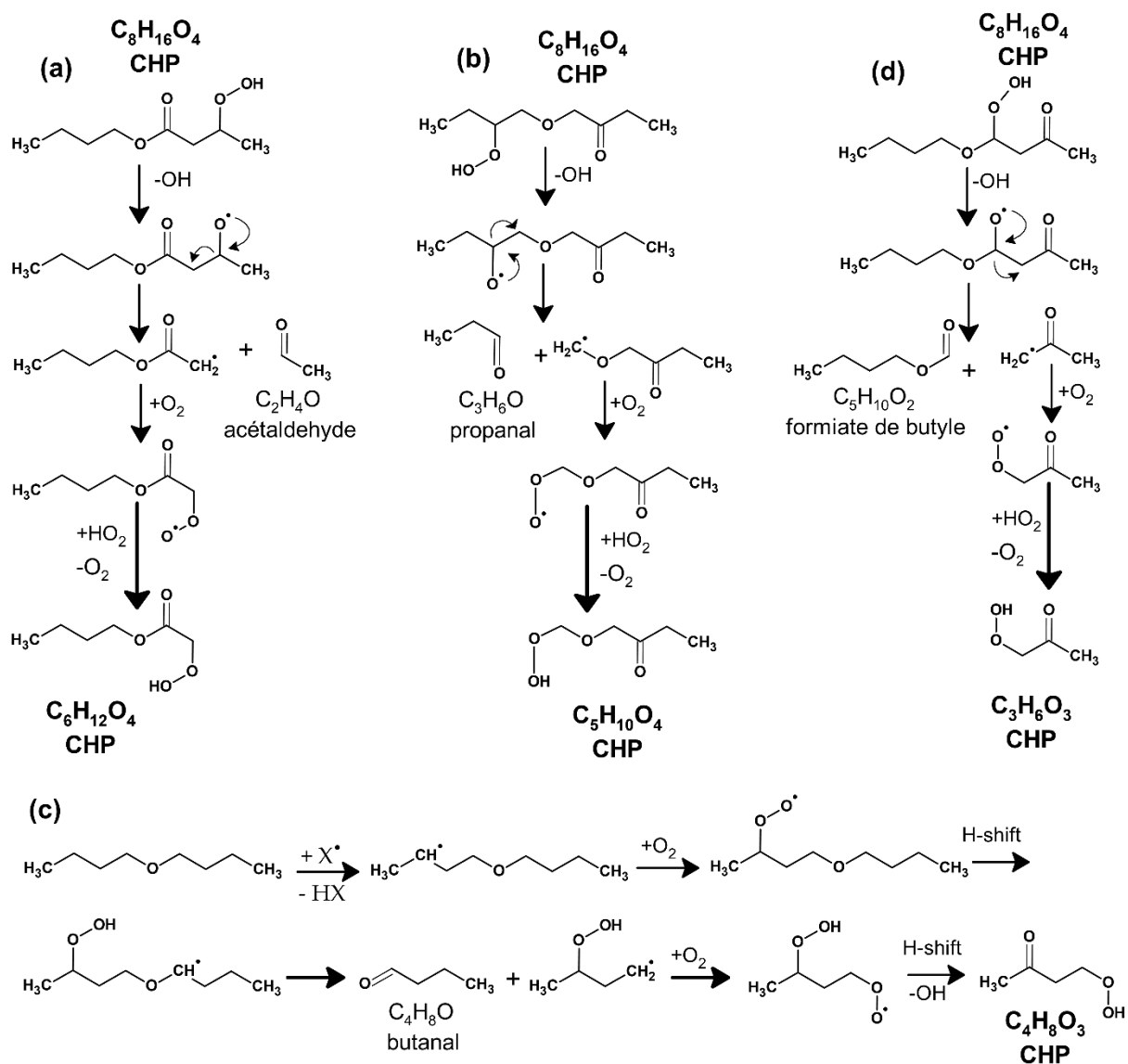
Longueur de la cellule	10 m
Pression	200 mbar
Température	145 °C

**Tableau S.8b Condition d'analyses GC des intermédiaires d'oxydation formés par l'éther dibutylique dans le JSR**

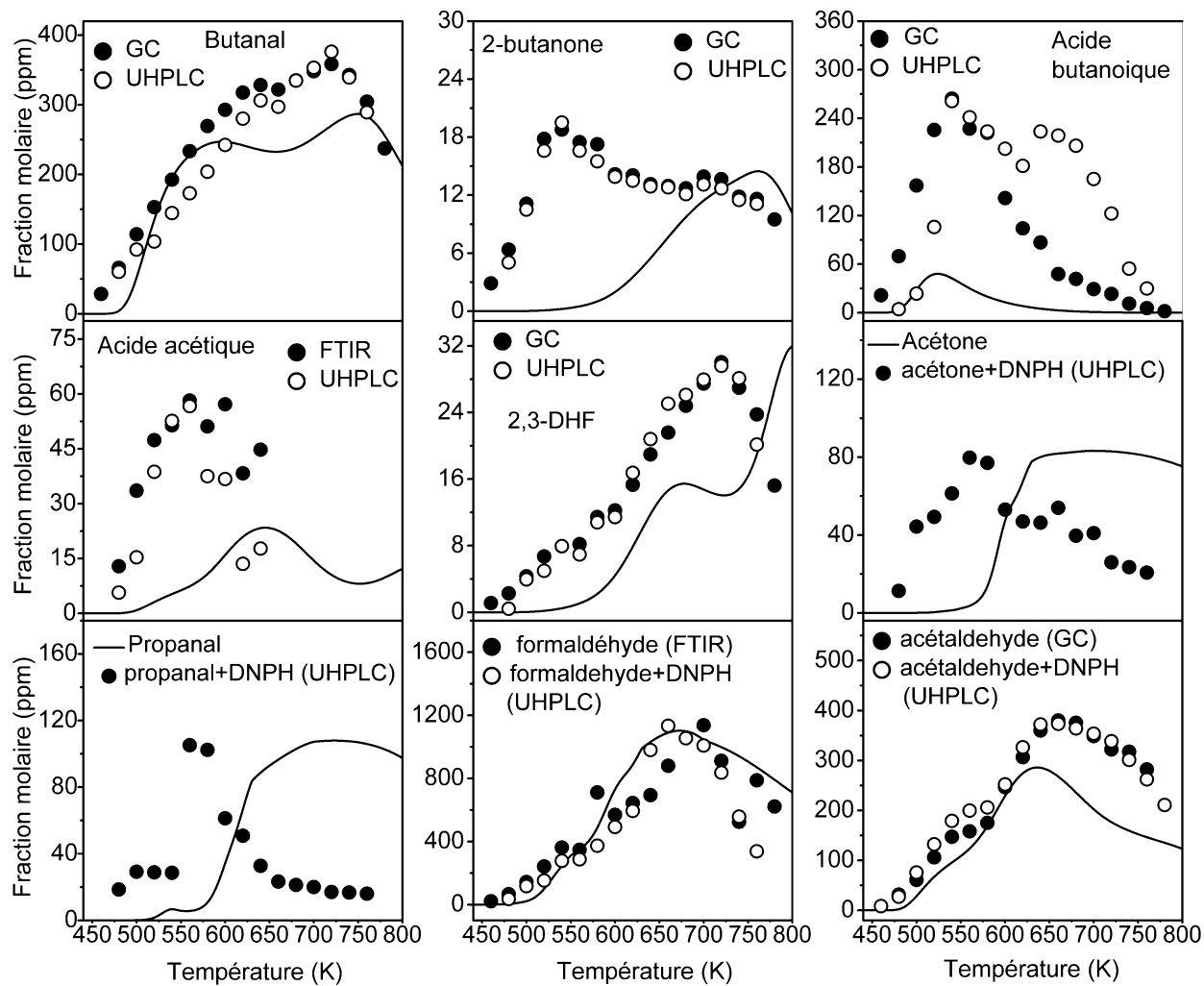
Colonne	(a) Couplage de deux colonnes capillaires : CP-Sil 5CB (1.2 $\mu$ m, 0.32 mm, 25m) et DB-1 (3 $\mu$ m, 0.53 mm, L= 30m). (b) CP- $Al_2O_3/KCl$ (0.32 mm, 5 $\mu$ m, L= 50m) (c) CP-Carboplot (0.53 mm, 50 $\mu$ m, L= 25m)
Gaz vecteur	(a) Helium, débit 0.7 ml/min (b) ) Helium, débit 1.5 ml/min (c) Azote ( $N_2$ ), débit 15 ml/min.
Température du four	(a) Constante à 35°C pendant 10 min, augmenter de 4°C/min jusqu'à 110°C, augmenter de 10°C/min jusqu'à 200°C. Durée de l'analyse : 39.75min (b) $T_0=70$ °C, $DT= 10^\circ/min$ , $T_f=200^\circ C$ , maintenir 200°C pendant 10 min (c) $T_0=50^\circ C$ , maintenir 50°C pendant 5 min
Détecteur	(a) FID (b) MS (quadripole) (ionisation EI 70 eV) (c) TCD
Espèces	(a) Hydrocarbures et molécules oxygénées (b) Hydrocarbures (c) $O_2$ et $H_2$



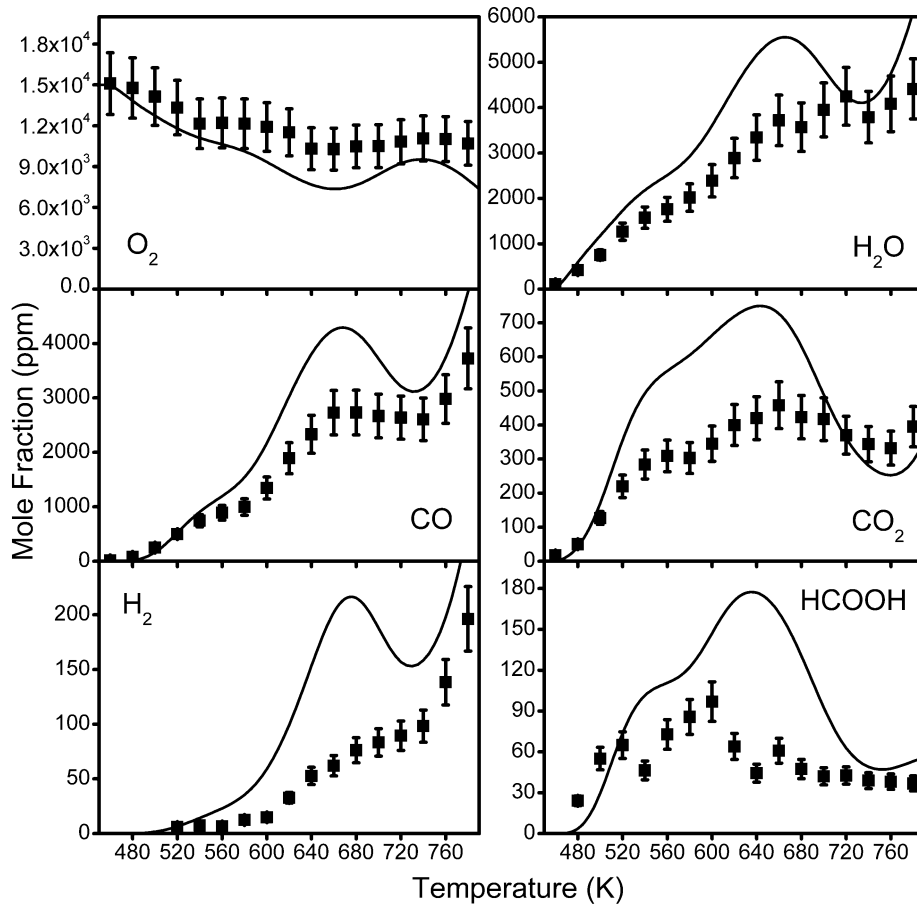
**Figure S.28. Signal LC-HRMS des espèces  $C_3H_5O_3^-$  ( $m/z$ ),  $C_4H_9O_3^+$  ( $m/z$ ),  $C_5H_{11}O_4^+$  ( $m/z$ ) et  $C_6H_{13}O_4^+$  ( $m/z$ ) relatifs aux CHPs de faibles masses ( $C_3H_6O_3$ ,  $C_4H_8O_3$ ,  $C_5H_{10}O_4$  et  $C_6H_{12}O_4$ ) formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (5000 ppm, P= 10 atm, T= 530 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1$  s).**



**Schéma S.1. Voies réactionnelles de formation des CHPs de faibles masses (a)  $C_6H_{12}O_4$ , (b)  $C_5H_{10}O_4$ , (c)  $C_4H_8O_3$  et (d)  $C_3H_6O_3$  par décomposition des CHPs  $C_8H_{16}O_4$  formés lors de l'oxydation de l'éther dibutylique.**

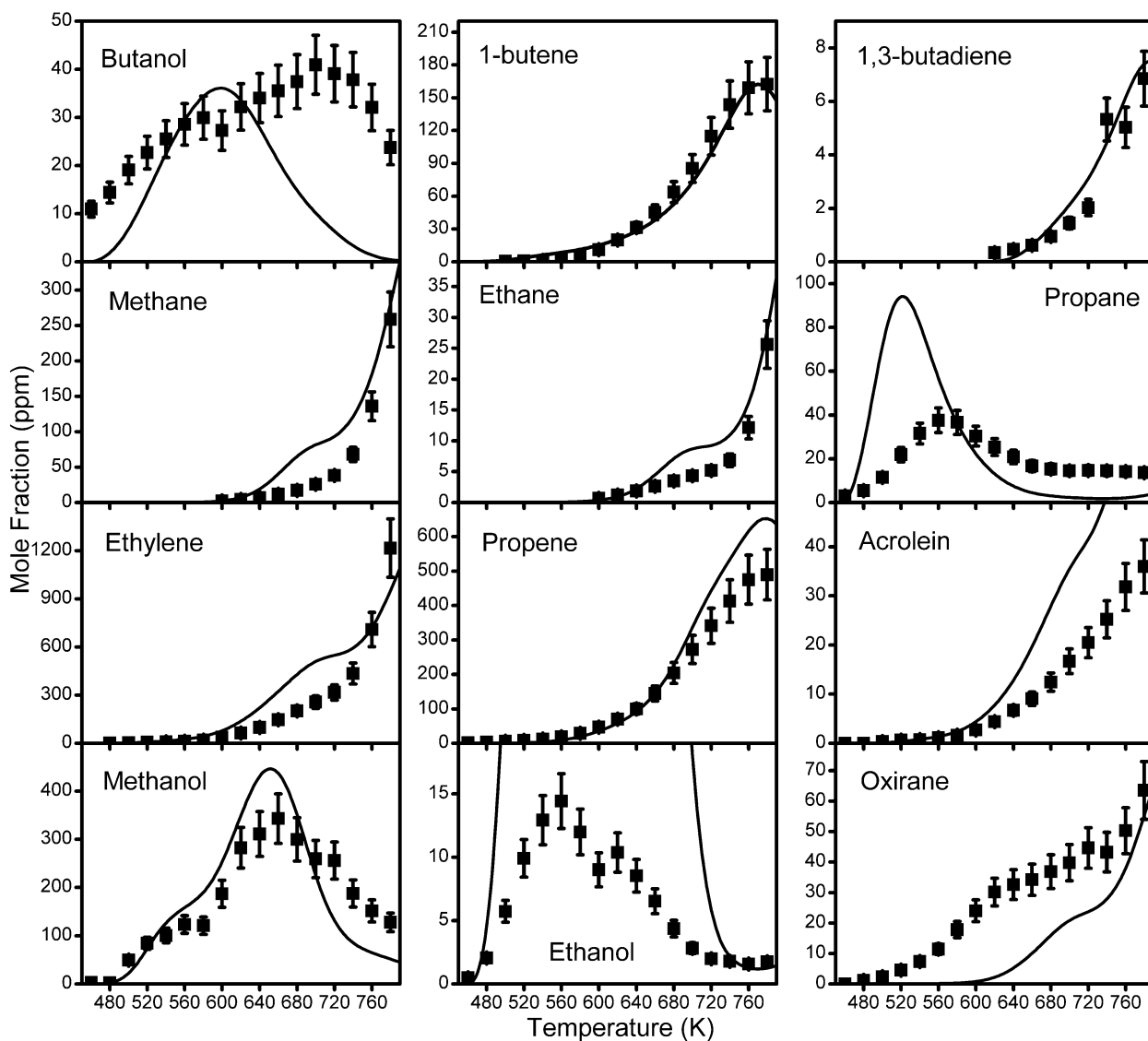


**Figure S.29. Comparaison entre les fractions molaires expérimentales GC/MS, FTIR et LC/HRMS (symboles) et le modèle [Thion et al. 10.1016/j.combustflame.2017.06.019] de quelques espèces formées lors de l'oxydation de l'éther dibutyle dans le JSR (2500 ppm, 10 atm, 460-780 K,  $\phi = 2$  et  $\tau=1$  s).**



**Figure S.30. Comparaison entre les fractions molaires expérimentales (symboles) et le modèle [Thion et al. 10.1016/j.combustflame.2017.06.019] de quelques espèces formées lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (2500 ppm, 10 atm, 460-780 K,  $\phi = 2$  et  $\tau=1$  s). GC-TCD : O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> FTIR : CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O et acide formique.**





**Figure S.31.** Comparaison entre les fractions molaires expérimentales (GC-MS) (symboles) et le modèle [Thion et al. 10.1016/j.combustflame.2017.06.019] de quelques espèces organiques formées lors de l'oxydation de l'éther dibutylique dans le JSR (2500 ppm, 10 atm, 460-780 K,  $\phi = 2$  et  $\tau=1$  s).

### 3. Oxydation du THF

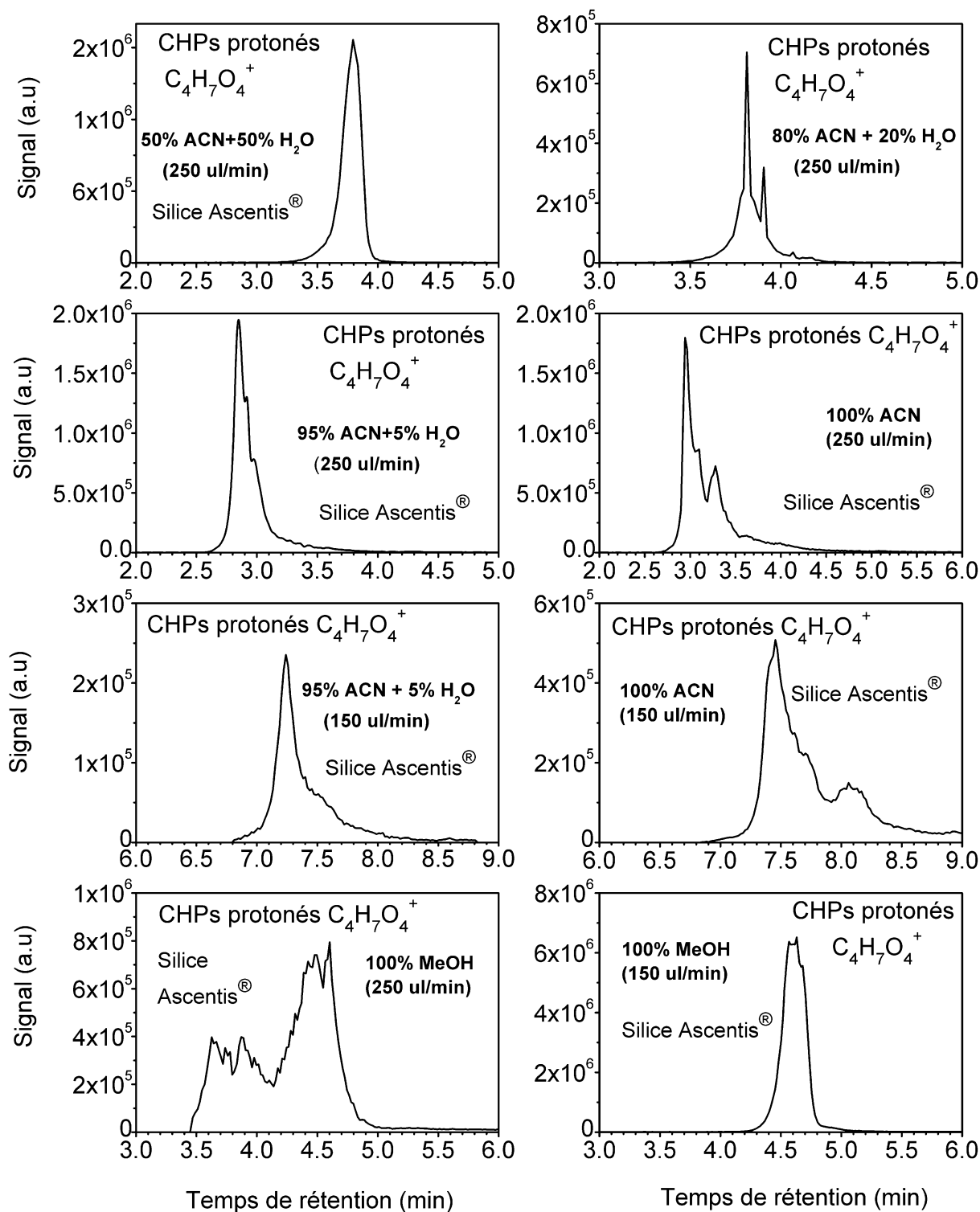
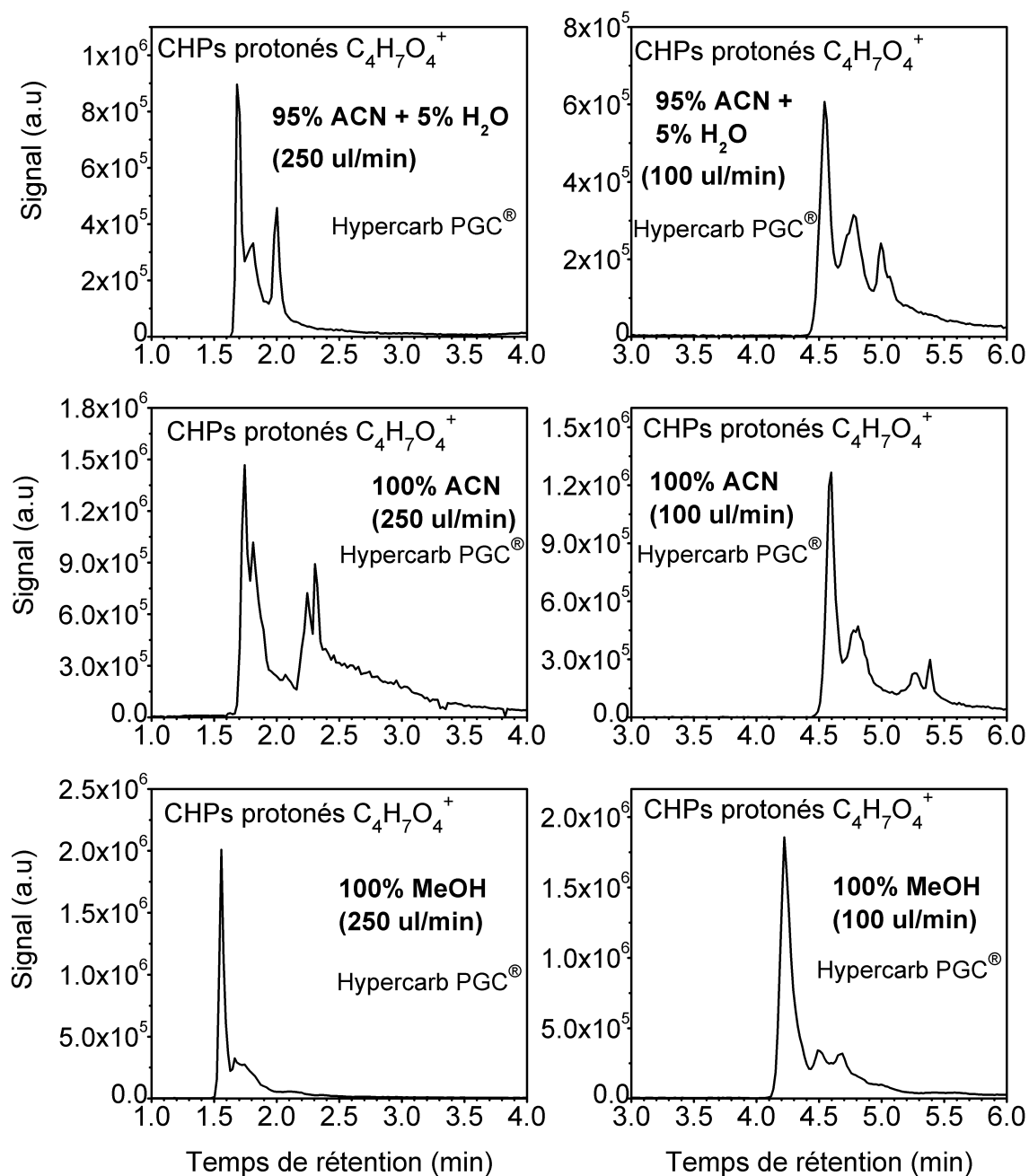
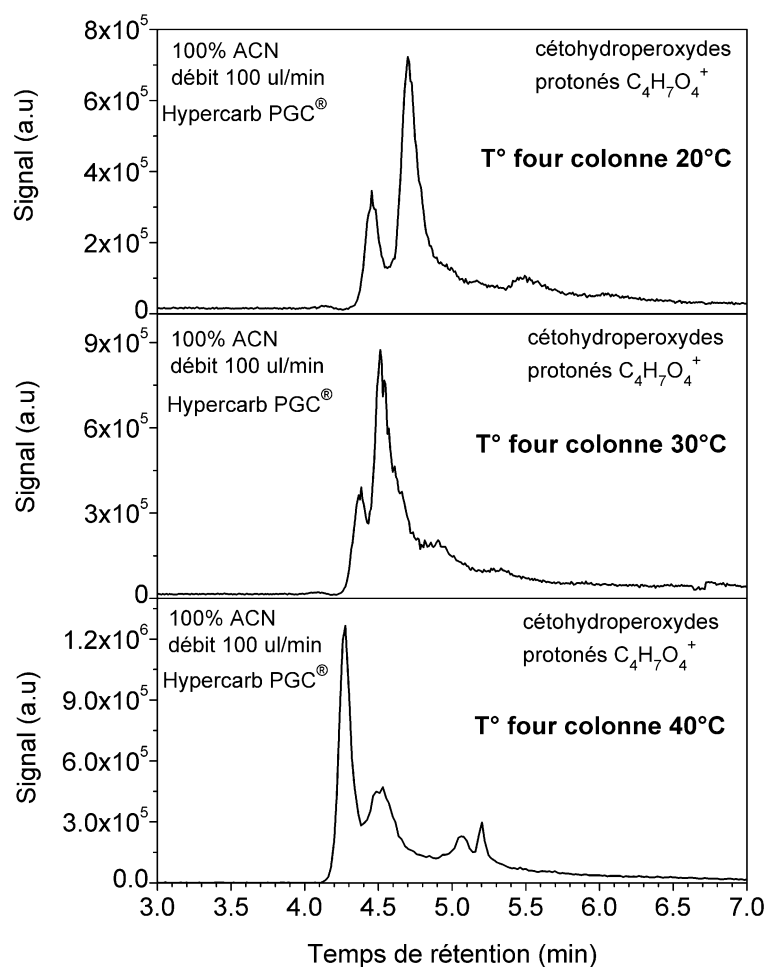


Figure S.32. Signal HPLC/HRMS des isomères  $C_4H_7O_4^+$  ( $m/z$  119.0338) relatifs aux CHPs ( $C_4H_6O_4$ ) formés lors de l'oxydation du THF dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $T = 590$  K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 2$  s). Etude de l'effet de variation de la composition et du débit de la phase mobile (ACN+ $H_2O$  : 50, 80, 95 et 100% d'ACN, et 100 % de MeOH) (débits 150 et 250  $\mu$ l/min). Colonne chromatographique Silice Ascentis®.



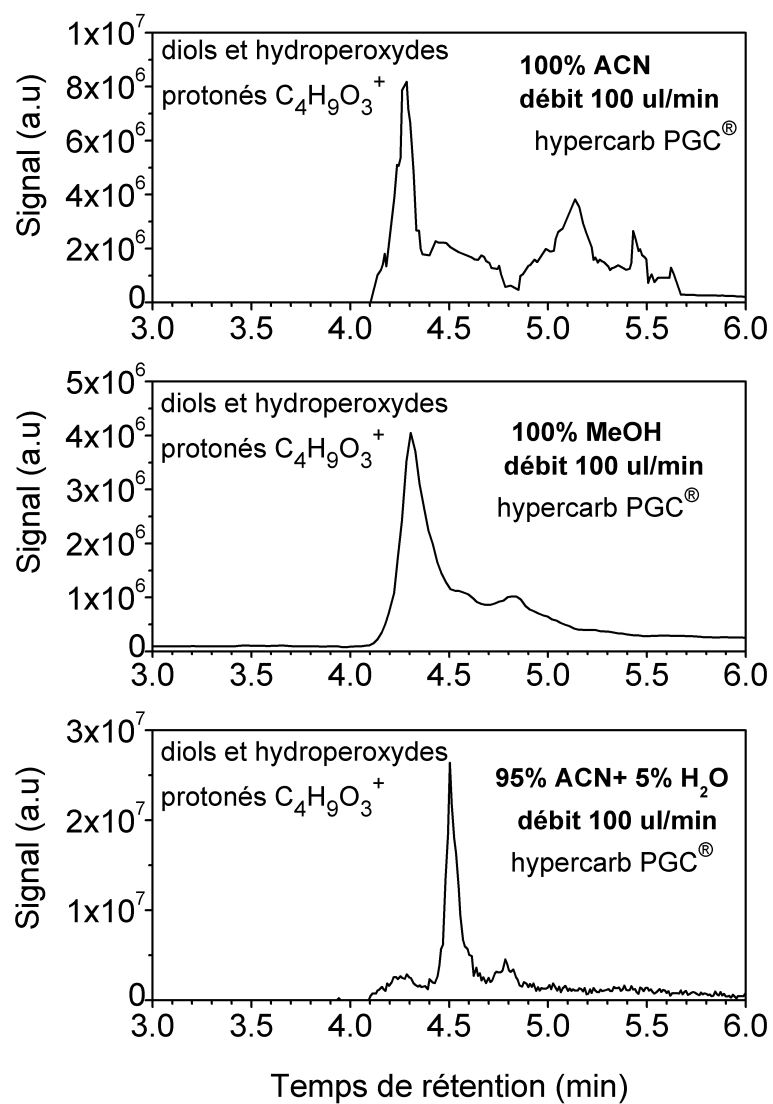
**Figure S.33.** Signal HPLC/HRMS des isomères  $C_4H_7O_4^+$  ( $m/z$  119.0338) relatifs aux CHPs ( $C_4H_6O_4$ ) formés lors de l'oxydation du THF dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $T = 590$  K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 2$  s). Etude de l'effet de variation de la composition et du débit de la phase mobile (95% ACN+5% H<sub>2</sub>O, 100% ACN et 100% MeOH, débits 100 et 250  $\mu$ l/min). Colonne chromatographique Hypercarb PGC<sup>®</sup>.

- La colonne chromatographique Hypercarb PGC<sup>®</sup> et la phase mobile 100% ACN (débit 100  $\mu$ l/min) sont des conditions analytiques adaptées à la séparation des isomères CHPs formés lors de l'oxydation du THF.



**Figure S.34. Signal LC/HRMS du  $C_4H_7O_4^+$  ( $m/z$  119.0338). Effet de la variation de la température (20°C vs. 30°C vs. 40°C) de la colonne chromatographique Hypercarb PGC® sur la séparation des isomères  $C_4H_7O_4^+$  relatifs aux CHPs ( $C_4H_6O_4$ ) formés lors de l'oxydation du THF dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $T = 590$  K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 2$  s)**

- Une meilleure séparation chromatographique est obtenue avec une température de colonne de 40 °C.



**Figure S.35. Signal HPLC/HRMS des isomères C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 105.0545) relatifs aux isomères diols et ROOH (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) formés lors de l'oxydation du THF dans le JSR (5000 ppm, 10 atm, T= 590 K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 2$ s). Etude de l'effet de variation de la composition de la phase mobile (100% ACN, 100% MeOH et 95% ACN+5% H<sub>2</sub>O, débits 100 µl/min). Colonne chromatographique Hypercarb PGC®.**

**Tableau S.9 : Conditions chromatographiques d'analyse LC-HRMS des intermédiaires d'oxydation du THF à basse température.**

Intermédiaire d'oxydation	Colonne chromatographique	Phase mobile et débit	Mode APCI et m/z
Diols et hydroperoxydes C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Hypercarb	100% ACN, 100 µl/min	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 105.0545
Hydroperoxydes oléfiniques C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	Hypercarb	100% ACN, 100 µl/min	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 103.0388
Cétohydroperoxydes C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	Hypercarb	100% ACN, 100 µl/min	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 119.0338
Dicétones C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>18</sub>	100% H <sub>2</sub> O, 100 µl/min	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 101.0232
Dihydrofuranes (2,3- et 3,5-DHF \$) et autres isomères C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>18</sub>	100% H <sub>2</sub> O, 100 µl/min	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 71.0491
γ-butyrolactone \$, DHF-3-one \$ et autre isomères C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18</sub>	100% H <sub>2</sub> O, 100 µl/min	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 87.0440

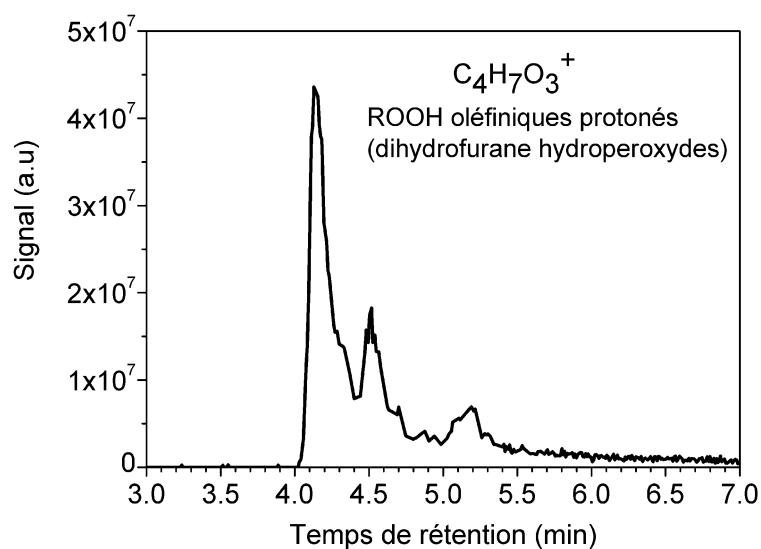
\$ : identification par analyse des standards

**Tableau S.10. Caractérisation des fonctions OOH et C=O des intermédiaires d'oxydation du THF. Echanges H/D et dérivation 2,4-DNPH.**

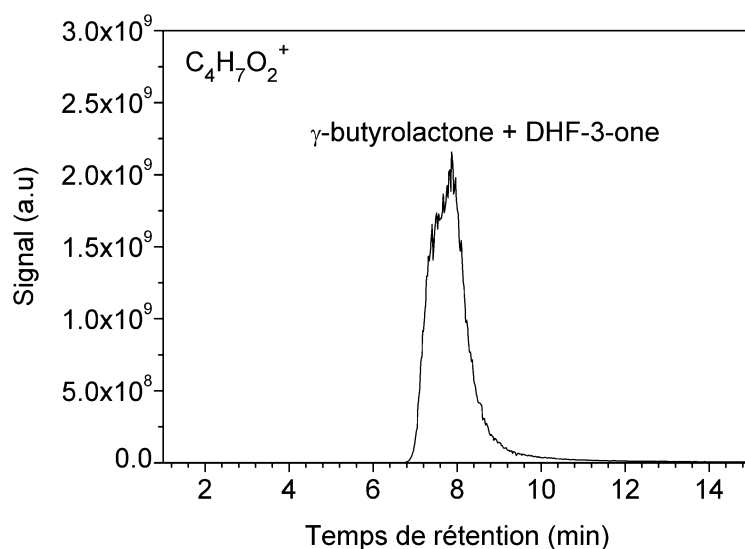
Intermédiaire d'oxydation	Echanges H/D Ionisation [M+H] <sup>+</sup> ou [M-H] <sup>-</sup>	Dérivation 2,4-DNPH Ionisation [M-H] <sup>-</sup>
Diols et hydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> )	[(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> D <sub>1</sub> O <sub>3</sub> )+H] <sup>+</sup> , m/z 106.0608 [(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> D <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )+H] <sup>+</sup> , m/z 107.0671	/
ROOH oléfiniques et hydroxy-carbonyles (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> )	[(C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> D <sub>1</sub> O <sub>3</sub> )+H] <sup>+</sup> , m/z 104.0446 Absence de 2 échanges H/D *	[(C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 281.0532
Dihydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub> )	[(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> D <sub>1</sub> O <sub>5</sub> )-H] <sup>-</sup> , m/z 136.0363 [(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> D <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )-H] <sup>-</sup> , m/z 137.0427	/
Cétohydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> )	[(C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> D <sub>1</sub> O <sub>4</sub> )+H] <sup>+</sup> , m/z 120.0401	[(C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 297.0478
Cétohydroperoxydes oléfinique (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )	[(C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> D <sub>1</sub> O <sub>4</sub> )+H] <sup>+</sup> , m/z 118.0242	[(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 295.0323
Dicétones (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> )	/	[(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 279.0373
Céto-dihydroperoxydes (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> )	[(C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> D <sub>1</sub> O <sub>6</sub> )+H] <sup>+</sup> , m/z 150.0154 [(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> D <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )+H] <sup>+</sup> , m/z 151.0218	[(C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>9</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 239.0380
2,3-DHF \$, 3,5-DHF \$ et isomères (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O)	/	[(C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 249.0634
γ-butyrolactone \$, DHF-3-one \$ et isomères (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )	/	[(C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 265.0581

\* l'absence de deux échanges H/D pour le composé C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> indique l'absence de diols insaturés.

\$ : identification par analyse des standards

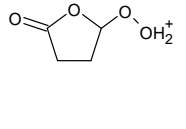
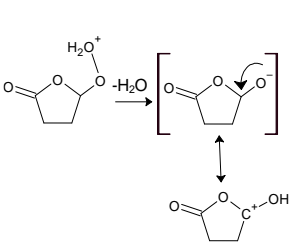
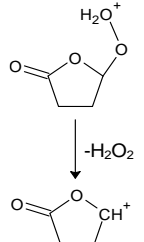
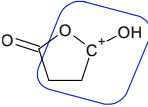
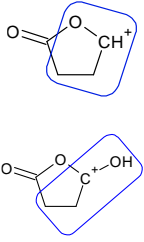
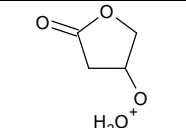
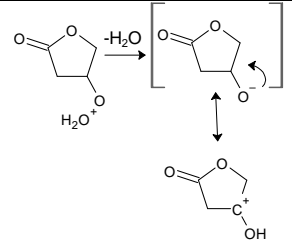
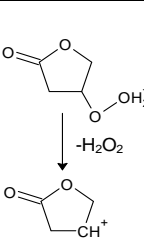
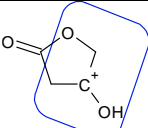
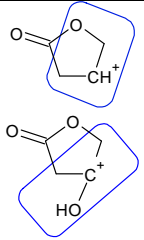
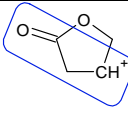
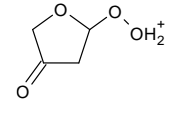
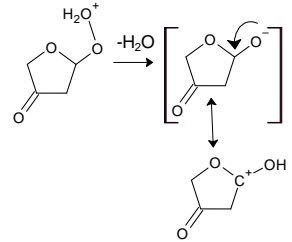
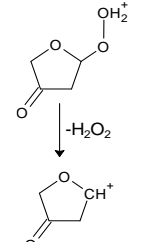
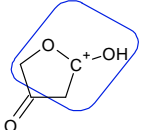
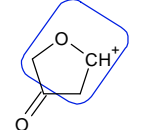
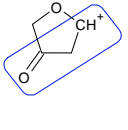
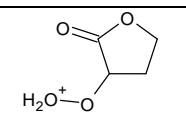
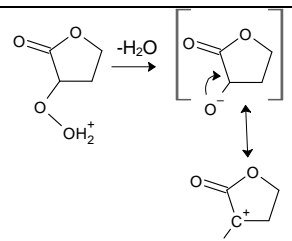
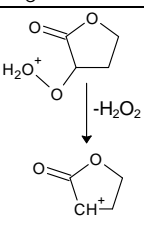
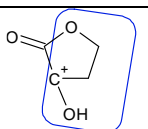
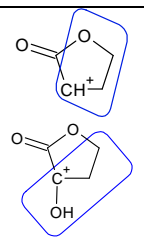
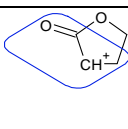
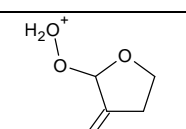
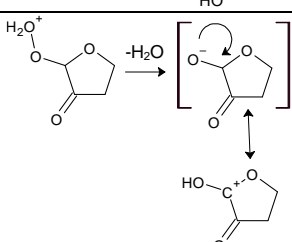
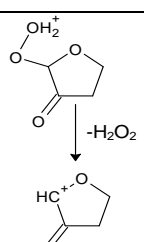
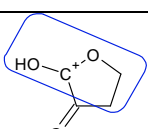
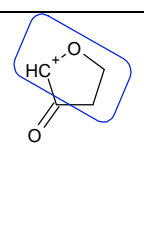
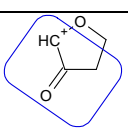
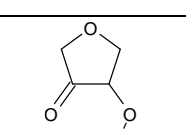
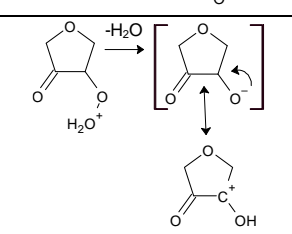
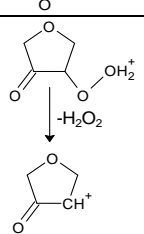
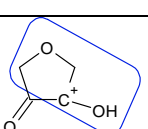
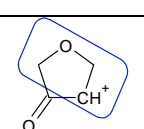
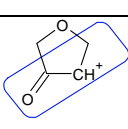


**Figure S.36. Signal LC/HRMS des isomères  $C_4H_7O_3^+$  ( $m/z$  103.0377) relatifs aux di-ROOH oléfiniques ( $C_4H_6O_3$ ) formés lors de l'oxydation du THF dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $T=590$  K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 2s$ ). Colonne Hypercarb PGC<sup>®</sup>, phase mobile 100% ACN (débit 100  $\mu$ l/min).**

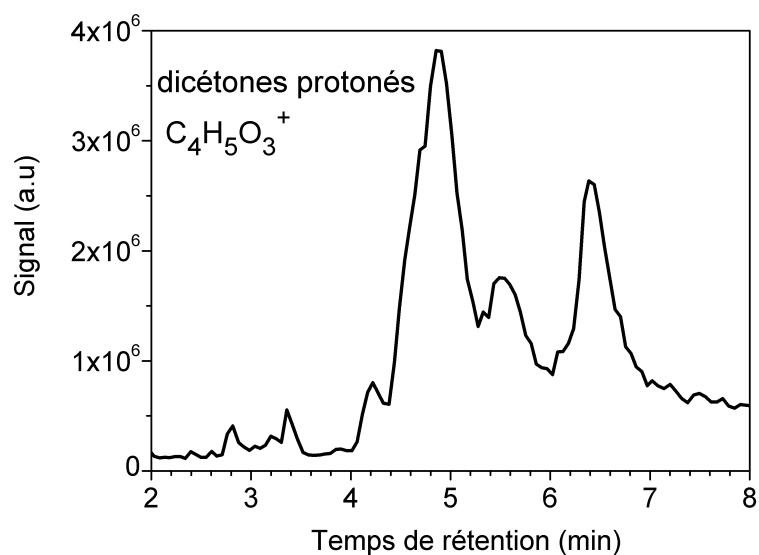


**Figure S.37. Signal LC/HRMS des isomères  $C_4H_7O_2^+$  ( $m/z$  87.0438) relatifs aux isomères  $C_4H_6O_2$  formés lors de l'oxydation du THF dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $T=590$  K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 2s$ ). Colonne C18 Luna Omega<sup>®</sup>, phase mobile 100%  $H_2O$  (débit 100  $\mu$ l/min).**

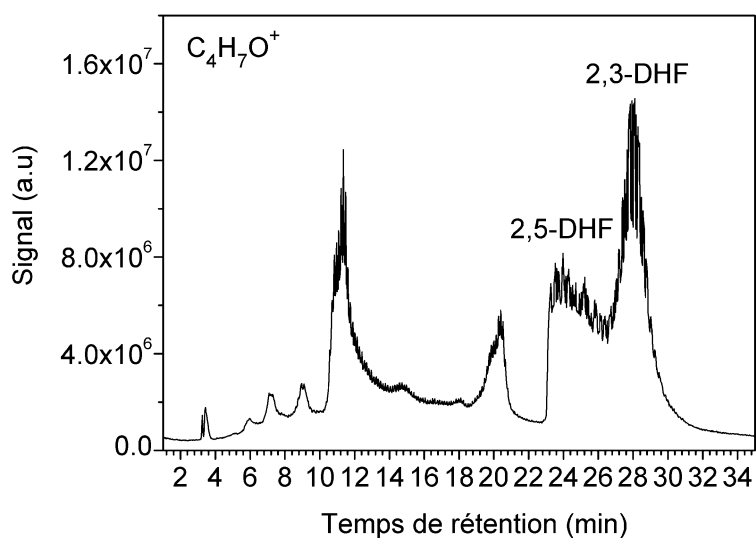
**Tableau S.11. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des CHPs (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>) issus de l'oxydation du THF**

Isomères CHPs protonés (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 119.0338) et fragments	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> <i>m/z</i> 101.0230  (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup> - H <sub>2</sub> O)	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> <i>m/z</i> 85.0281  (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> <i>m/z</i> 73.0282  (C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> - CO)	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup> <i>m/z</i> 57.0335  (C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> - CO) et (C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> - CO <sub>2</sub> )	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> <i>m/z</i> 55,0179  (C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> - CH <sub>2</sub> O)
					/
					
					
					
					
					





**Figure S.38.** Signal LC/HRMS des isomères  $C_4H_5O_3^+$  ( $m/z$  101.0230) relatifs aux dicétones ( $C_4H_4O_3$ ) formés lors de l'oxydation du THF dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $T = 590$  K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 2$  s). Colonne Hypercarb PGC<sup>®</sup>, phase mobile 100% ACN (débit 100  $\mu$ l/min).



**Figure S.39.** Signal LC/HRMS des isomères  $C_4H_7O^+$  ( $m/z$  71.0490) relatifs aux isomères  $C_4H_6O$  formés lors de l'oxydation du THF dans le JSR (5000 ppm, 10 atm,  $T = 590$  K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 2$  s). Colonne C18 Luna Omega<sup>®</sup>, phase mobile 100%  $H_2O$  (débit 100  $\mu$ l/min).

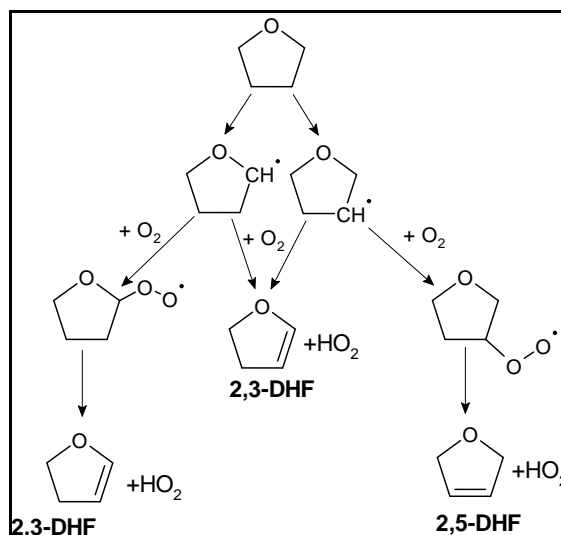


Schéma S.2. Voies de formation du 2,3-DHF et du 2,5-DHF lors de l'oxydation du THF à basse température (5000 ppm, 10 atm, T= 590 K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 2s$ ).

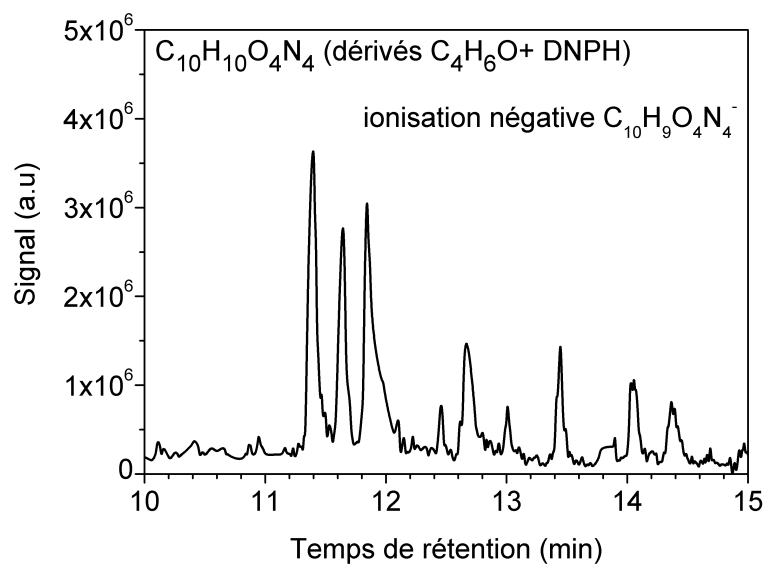
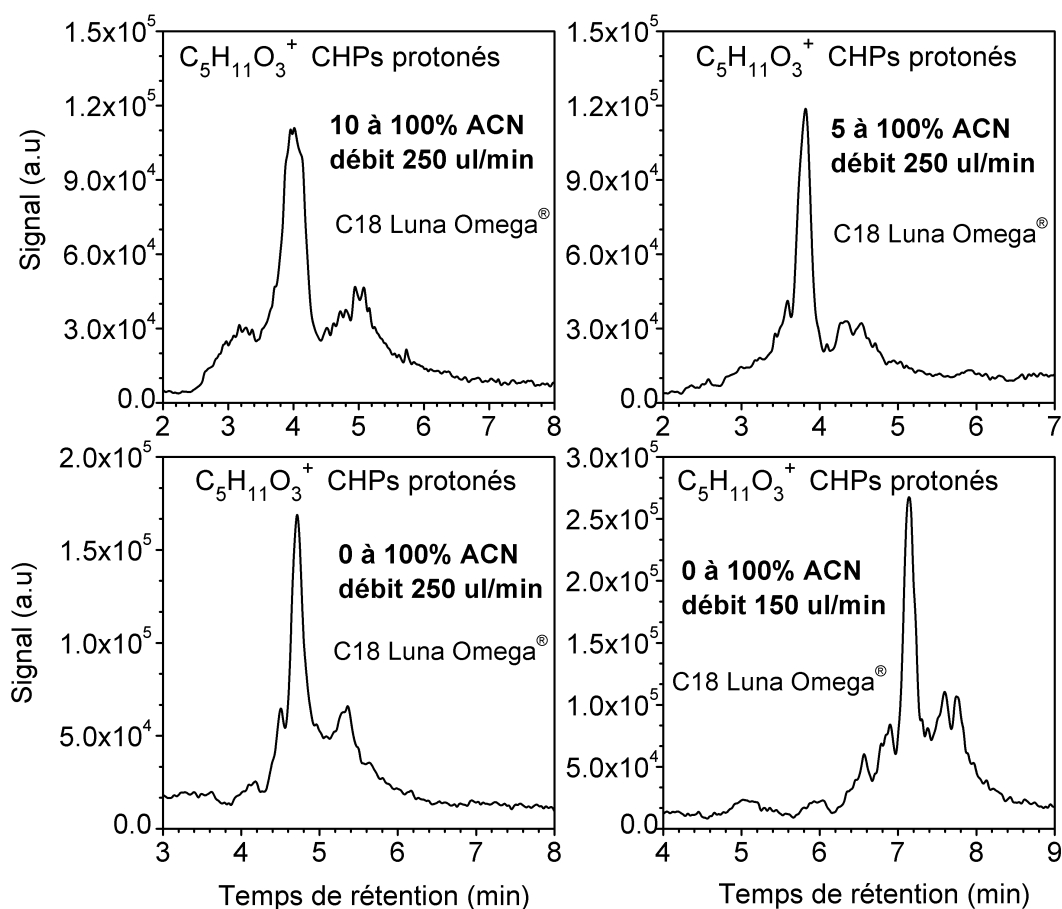


Figure S.40. Signal LC/HRMS des isomères  $C_{10}H_9O_4N_4^-$  ( $m/z$  249.0634) relatifs aux dérivés  $C_4H_6O+DNPH$ . Colonne C18 Luna Omega<sup>®</sup>, phase mobile 100% H<sub>2</sub>O (débit 100  $\mu$ l/min).



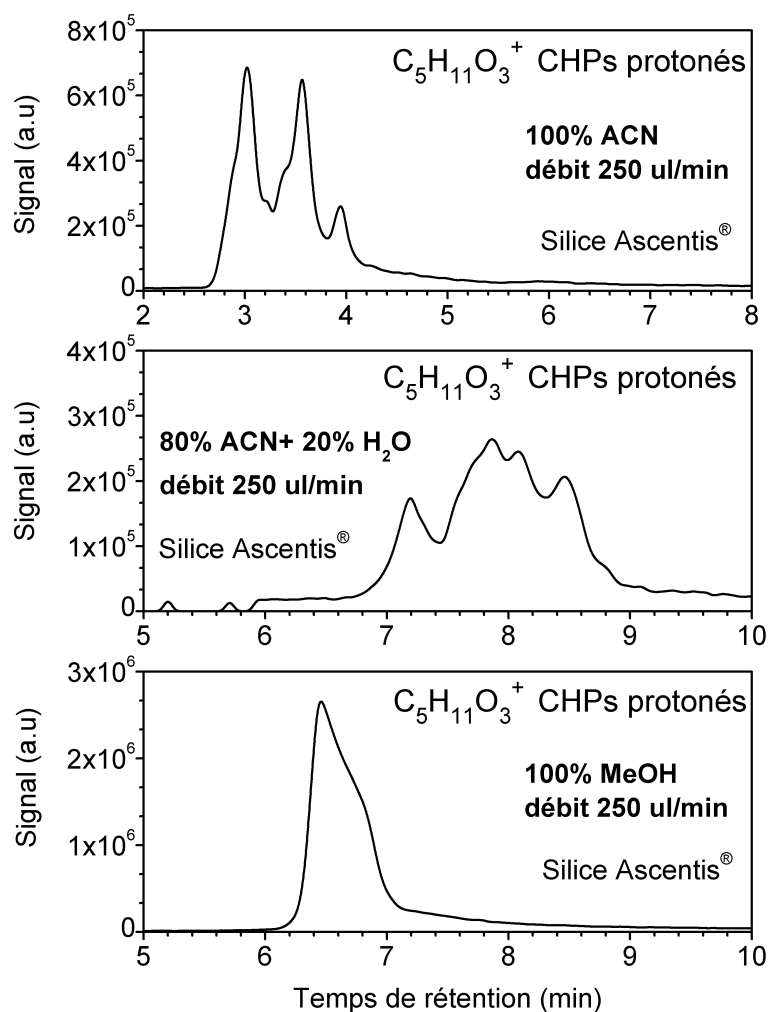
# **Annexes du Chapitre V**

## 1. Oxydation du *n*-pentane



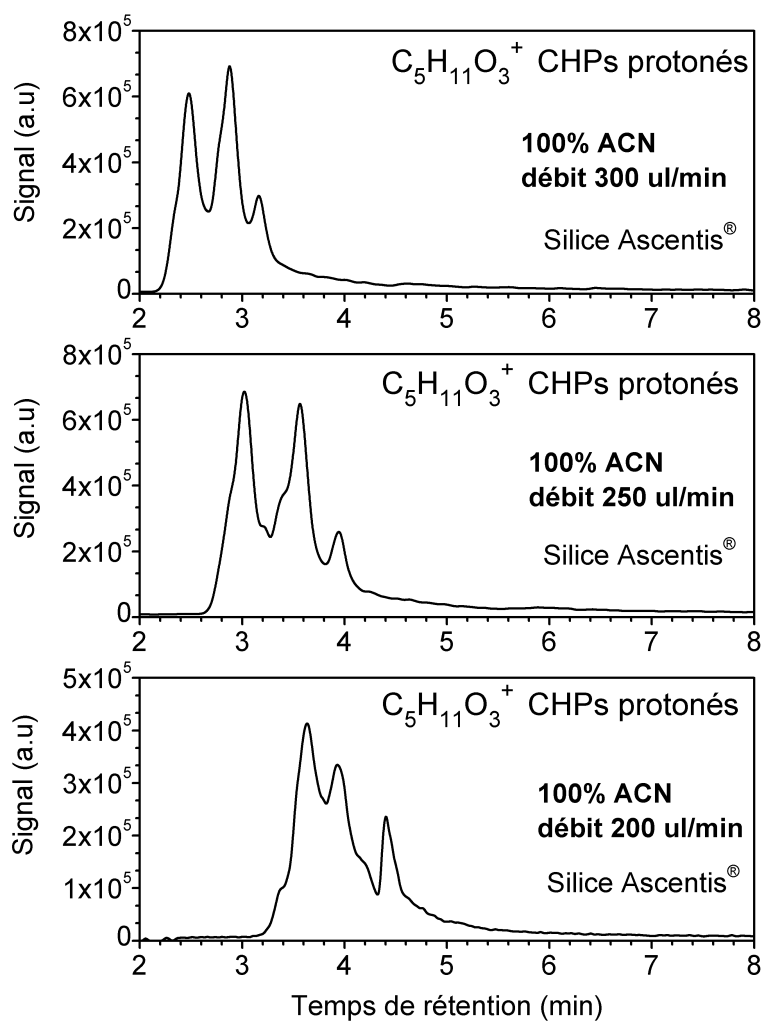
**Figure S.41.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_5H_{11}O_3^+$  ( $m/z$  119.0702) relatifs aux CHPs ( $C_5H_{10}O_3$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600K$ ,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1.5s$ ). Etude de l'effet de variation de la composition et du débit de la phase mobile ( $H_2O+ACN$ ). Colonne chromatographique C18 Luna Omega®.

- La colonne C18 Luna Omega® n'est pas adaptée à la séparation chromatographique des intermédiaires d'oxydation poly-oxygénés du *n*-pentane.



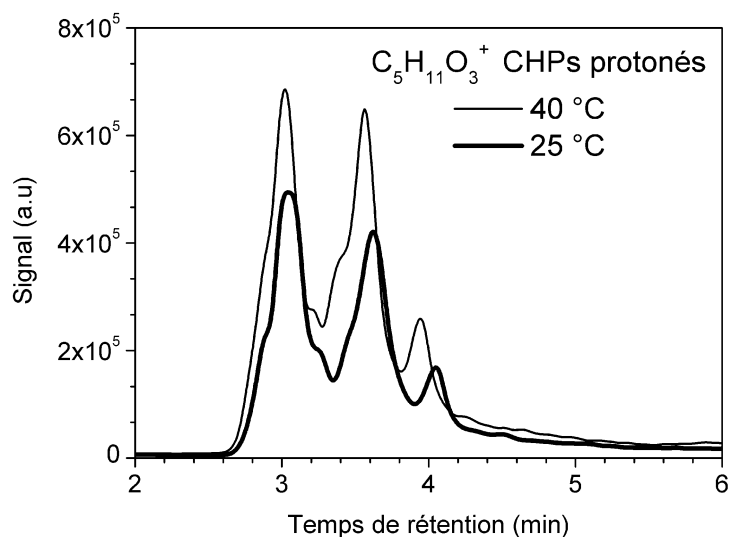
**Figure S.42. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_5H_{11}O_3^+$  ( $m/z$  119.0702) relatifs aux CHPs ( $C_5H_{10}O_3$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600K$ ,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1.5s$ ). Étude de l'effet de variation de la composition de la phase mobile ( $H_2O$ , ACN et MeOH). Colonne chromatographique Silice Ascentis®.**

- Une meilleure séparation chromatographique est obtenue avec une phase mobile constituée de 100 % d'ACN (colonne Silice Ascentis®).



**Figure S.43. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_5H_{11}O_3^+$  ( $m/z$  119.0702) relatifs aux CHPs ( $C_5H_{10}O_3$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600\text{K}$ ,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1.5\text{s}$ ). Etude de l'effet de variation du débit (300, 250 et 200  $\mu\text{l}/\text{min}$ ) de la phase mobile (100 % ACN). Colonne chromatographique Silice Ascentis®.**

- Une meilleure séparation chromatographique est obtenue avec une phase mobile constituée de 100 % d'ACN et un débit de 250  $\mu\text{l}/\text{min}$  (colonne Silice Ascentis®).



**Figure S.44. Effet de la variation de la température (25°C vs. 40°C) de la colonne chromatographique Silice Ascentis® (phase mobile 100% ACN, débit 250 µl/min) sur la séparation des isomères  $C_5H_{11}O_3^+$  ( $m/z$  119.0702) relatifs aux CHPs ( $C_5H_{10}O_3$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600K$ ,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1.5s$ ).**

- Une température de colonne de 40°C est plus adaptée à la séparation chromatographique des CHPs ( $C_5H_{10}O_3$ ) formés par oxydation du *n*-pentane.



**Tableau S.12. Conditions chromatographiques d'analyse LC-HRMS des intermédiaires d'oxydation formés par le *n*-pentane à basse température.**

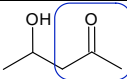
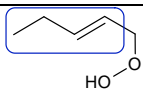
<b>Intermédiaire d'oxydation</b>	<b>Colonne chromatographique</b>	<b>Phase mobile et débit</b>	<b>Mode APCI et <i>m/z</i></b>
C <sub>3</sub> -cétohydroperoxydes C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	Silice	100% ACN, 250 µl/min	Négatif [M-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 89.0241
C <sub>4</sub> -cétohydroperoxydes C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Silice	100% ACN, 250 µl/min	Négatif [M-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 103.0395
C <sub>5</sub> -cétohydroperoxydes C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	Silice	100% ACN, 250 µl/min	Positif et négatif [M+H] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 119.0702 [M-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 117.0556
C <sub>5</sub> -CHPs oléfiniques C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Silice	100% ACN, 250 µl/min	Positif [M+H] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 117.0546
Diols et hydroperoxydes C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> Luna Omega®	ACN+H <sub>2</sub> O : de 0 à 100% d'ACN, débit 150 µl/min (Durée de l'analyse 25min)	Positif [M+H] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 105.0906
C <sub>5</sub> -hydroperoxydes oléfiniques et hydroxy- carbonyles C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> Luna Omega®	H <sub>2</sub> O + ACN : 0 à 100 % d'ACN, 150 µl/min (Durée de l'analyse 25min)	Positif et négatif [M+H] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 103.0750 [M-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 101.0608
Dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy- CHPs C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	Silice	100% ACN, 250 µl/min	Négatif [M-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 133.0506
Ethers cycliques et carbonyles C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	C <sub>18</sub> Luna Omega®	H <sub>2</sub> O + ACN : 0 à 100 % d'ACN, 150 µl/(Durée de l'analyse 25min)	Positif et négatif [M+H] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 87.0802 [M-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 85.0658
Éthers cycliques oléfiniques et carbonyles oléfiniques C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>18</sub> Luna Omega®	H <sub>2</sub> O + ACN : 0 à 100 % d'ACN, 150 µl/min (Durée de l'analyse 25min)	Positif [M+H] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 85.0645
Dicétones C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> Luna Omega®	ACN+H <sub>2</sub> O : de 0 à 100% d'ACN, débit 150 µl/min (Durée de l'analyse 25min).	Positif [M+H] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 101.0593
Céto-dihydroperoxydes C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	Silice	100% ACN, 250 µl/min	Négatif [M-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 149.0455
Dicéto-hydroperoxydes C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	Silice	100% ACN, 250 µl/min	Positif [M+H] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 133.0490
2,5-DHF, MVC et autres isomères C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>18</sub> Luna Omega®	ACN+H <sub>2</sub> O : de 0 à 100% d'ACN, débit 150 µl/min (Durée de l'analyse 25min).	Positif [M+H] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 71.0490
2-butanone et autres isomères C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>18</sub> Luna Omega®	ACN+H <sub>2</sub> O : de 0 à 100% d'ACN, débit 150 µl/min (Durée de l'analyse 25min).	Positif [M+H] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 73.0647

**Tableau S.13. Caractérisation des fonctions OOH et C=O des intermédiaires d'oxydation du *n*-pentane. Echanges H/D et dérivation 2,4-DNPH.**

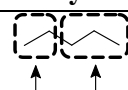
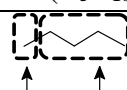
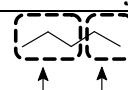
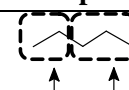
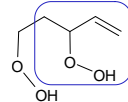
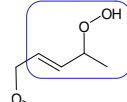
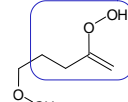
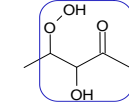
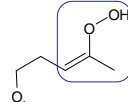
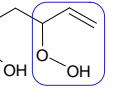
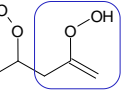
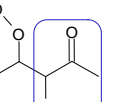
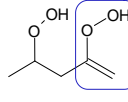
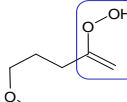
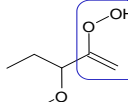
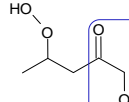
<b>Intermédiaires d'oxydation</b>	<b>Echanges H/D Ionisation [M+H]<sup>+</sup> ou [M-H]<sup>-</sup></b>	<b>Dérivation 2,4-DNPH Ionisation [M-H]<sup>-</sup></b>
Diols et hydroperoxydes C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	[(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> D <sub>1</sub> O <sub>2</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 106.0970 [(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 107.1032	/
Hydroperoxydes oléfiniques. Hydroxy-carbonyles et acide pentanoïque \$ C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	[(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> D <sub>1</sub> O <sub>2</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 104.0814 [(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 105.0876	[(C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 281.0891
Dihydroperoxydes C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	[(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> D <sub>1</sub> O <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 136.0720 [(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> D <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 137.0787	/
Dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	[(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> D <sub>1</sub> O <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 134.0568 [(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> D <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 135.0631	[(C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 313.0788
C <sub>2</sub> -hydroperoxydes oléfiniques C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	[(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> D <sub>1</sub> O <sub>2</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 62.0346	/
C <sub>3</sub> -hydroperoxydes oléfiniques C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	[(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> D <sub>1</sub> O <sub>2</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 76.0503	/
C <sub>4</sub> -hydroperoxydes oléfiniques C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	[(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> D <sub>1</sub> O <sub>2</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 90.0659	/
C <sub>3</sub> -cétohydroperoxydes C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	[(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> D <sub>1</sub> O <sub>3</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 92.0451	[(C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 269.0523
C <sub>4</sub> -cétohydroperoxydes C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	[(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> D <sub>1</sub> O <sub>3</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 106.0605	[(C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 283.0683
C <sub>5</sub> -cétohydroperoxydes C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	[(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> D <sub>1</sub> O <sub>3</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 120.0761	[(C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 297.0840
C <sub>3</sub> -cétohydroperoxydes oléfiniques C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	[(C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> D <sub>1</sub> O <sub>3</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 88.0151	[(C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 267.0365
C <sub>4</sub> -cétohydroperoxydes oléfiniques C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	[(C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> D <sub>1</sub> O <sub>3</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 104.0449	[(C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 281.0522
C <sub>5</sub> -cétohydroperoxydes oléfiniques C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	[(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> D <sub>1</sub> O <sub>3</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 118.0605	[(C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 295.0683
Céto-dihydroperoxydes C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	[(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> D <sub>1</sub> O <sub>5</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 150.0518 [(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> D <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 151.0580	[(C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 329.0738
Dicéto-hydroperoxydes C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	[(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> D <sub>1</sub> O <sub>4</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 134.0557	[(C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 311.0632

\$ : identification par analyse d'un standard

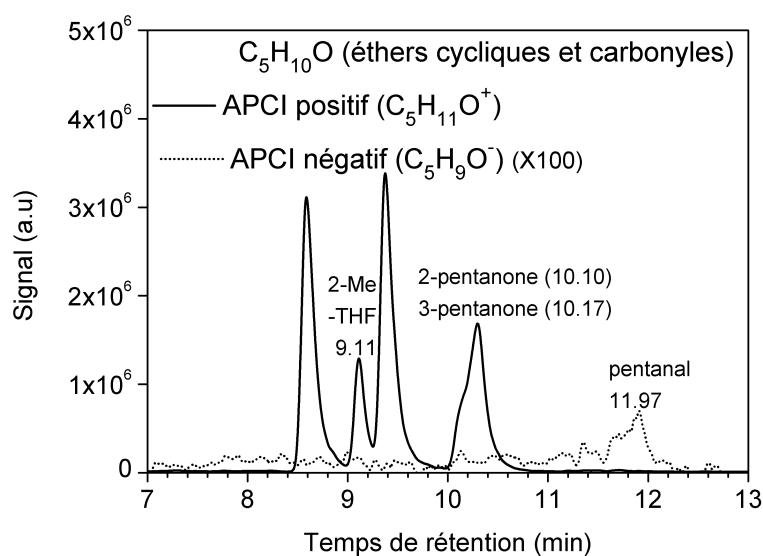
**Tableau S.14. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des ROOH oléfiniques et hydroxy-carbonyles (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>) issus de l'oxydation du *n*-pentane**

Fragments	t <sub>R</sub> (min)	Exemples d'isomères ROOH oléfiniques	Exemples d'isomères hydroxy-carbonyles
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup> <i>m/z</i> 85.0647	Tous les pics	Perte d'H <sub>2</sub> O à partir du C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> ( <i>m/z</i> 103.0750)	
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup> <i>m/z</i> 57.0335	5.88, 6.60, 7.28, 7.90	/	
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> <i>m/z</i> 55.0543	6.07, 7.28, 7.04		/

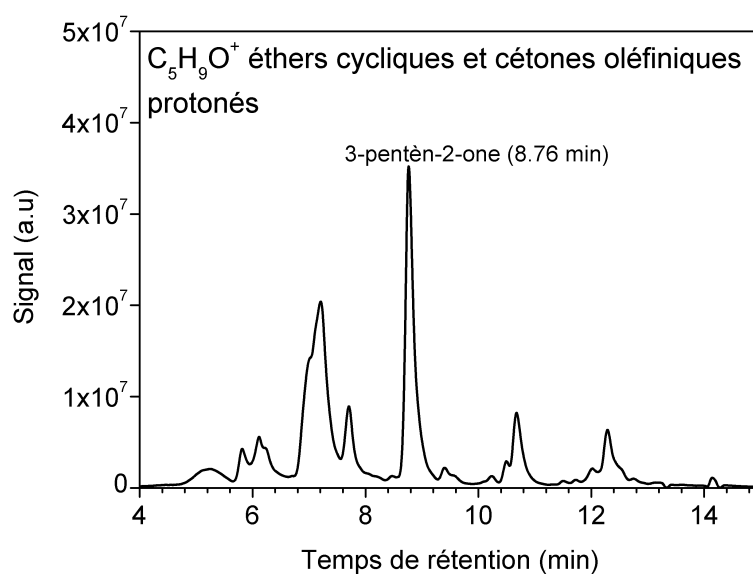
**Tableau S.15. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des di-ROOH oléfiniques et hydroxy-CHPs (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>) issus de l'oxydation du *n*-pentane**

Fragments	t <sub>R</sub> (min)	Exemples d'isomères dihydroperoxydes oléfiniques C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> , 2.50 < t <sub>R</sub> < 3.30 min			Hydroxy-CHPs 3.30 < t <sub>R</sub> < 3.60
					
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup> <i>m/z</i> 87.0452	2.81, 3.03, 3.21 3.37				
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup> <i>m/z</i> 73.0295	2.81, 2.98, 3.37, 3.43, 3.49				
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup> <i>m/z</i> 59.0138	2.81, 3.12, 3.37, 3.49				

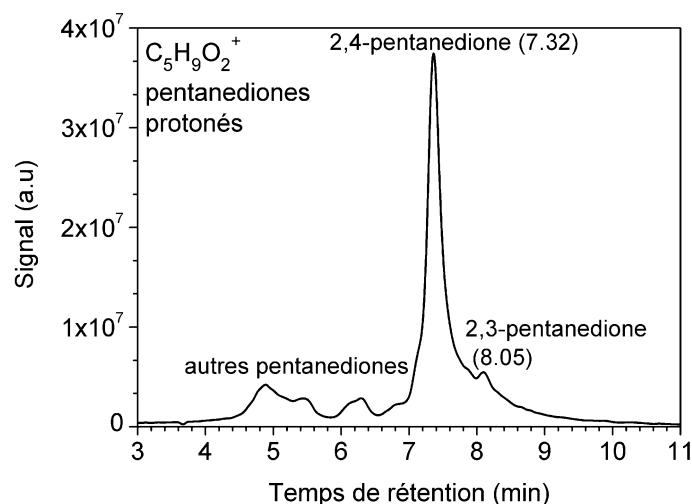
➤ Les analyses MS/MS des isomères dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs ne permettent pas de les distinguer des fragments ayant une masse identique y sont formés.



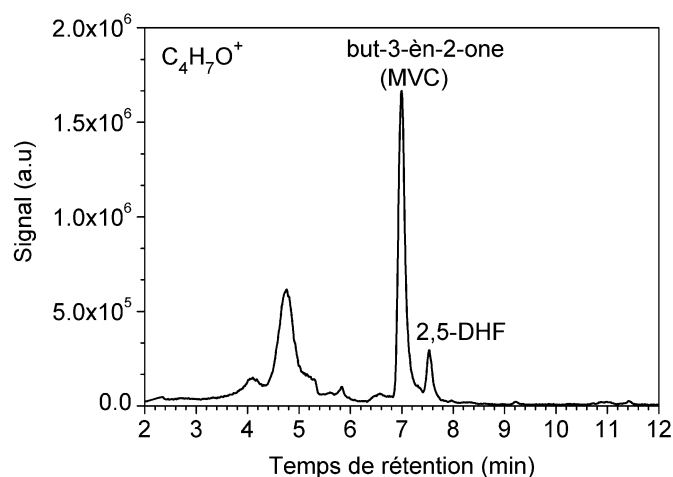
**Figure S.45. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif et négatif) (colonne  $C_{18}$  Luna Omega<sup>®</sup>) des molécules  $C_5H_{11}O^+$  ( $m/z$  87.0802) et  $C_5H_9O^-$  ( $m/z$  85.0658) relatives aux isomères éthers cycliques et carbonylés ( $C_5H_{10}O$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=720$  K,  $\varphi = 0,5$ ,  $\tau = 1.5$  s).**



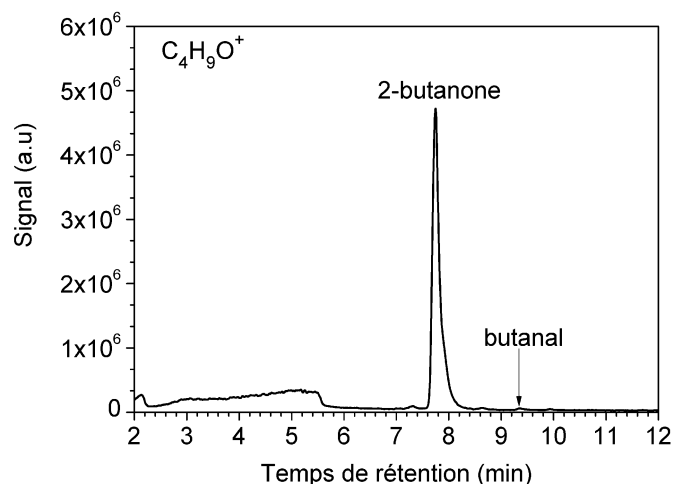
**Figure S.46. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des molécules  $C_5H_9O^+$  ( $m/z$  85.0645) relatifs aux isomères éthers cycliques et carbonylés oléfiniques ( $C_5H_8O$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600$  K,  $\varphi = 0,5$ ,  $\tau = 1.5$  s).**



**Figure S.47. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_5H_9O_2^+$  ( $m/z$  101.0593) correspondant aux pentanediones ( $C_5H_8O_2$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600$  K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1.5$  s).**



**Figure S.48. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_4H_7O^+$  ( $m/z$  71.0490) relatifs aux intermédiaires  $C_4H_6O$  formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600$  K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1.5$  s).**



**Figure S.49. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_4H_9O^+$  ( $m/z$  73.0647) relatifs aux intermédiaires  $C_4H_8O$  formés lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600$  K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1.5$  s).**



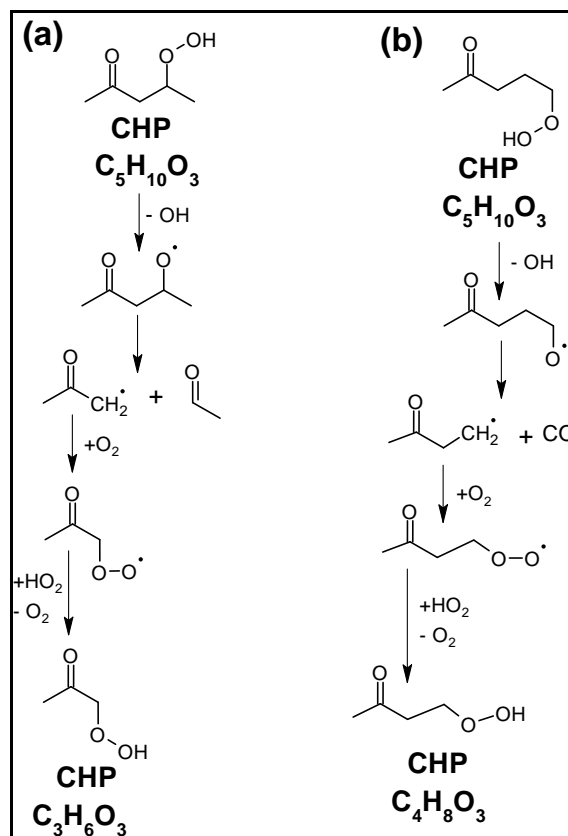
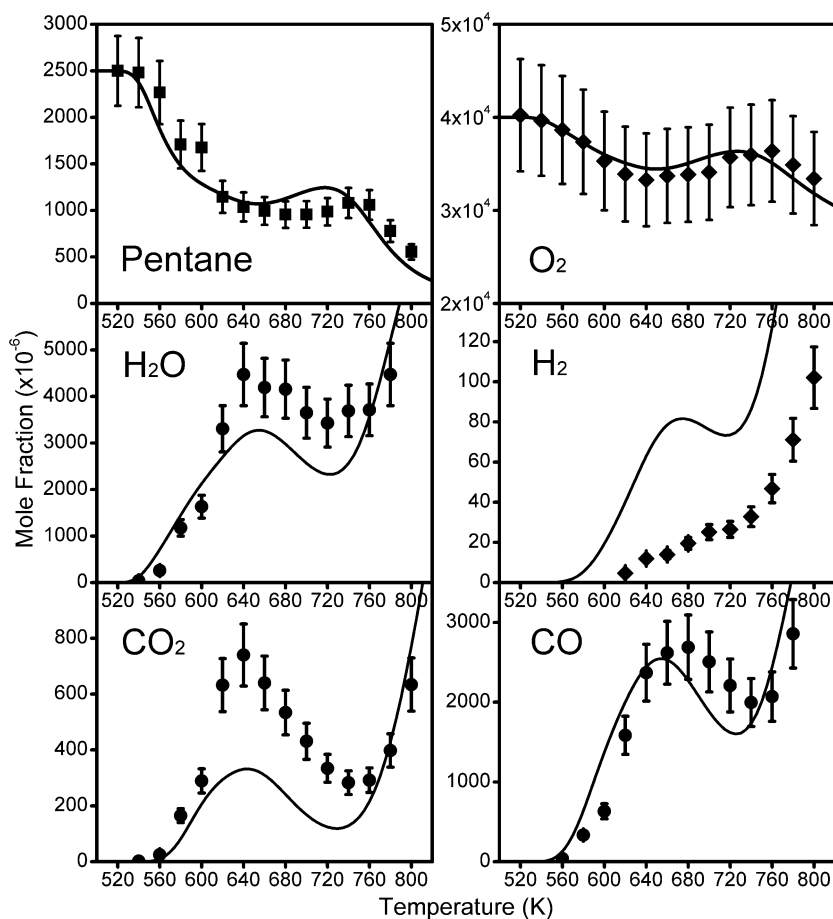


Schéma S.4. Voies réactionnelles de formation des CHPs  $C_3H_6O_3$  et  $C_4H_8O_3$  par décomposition de deux CHPs  $C_5H_{10}O_3$

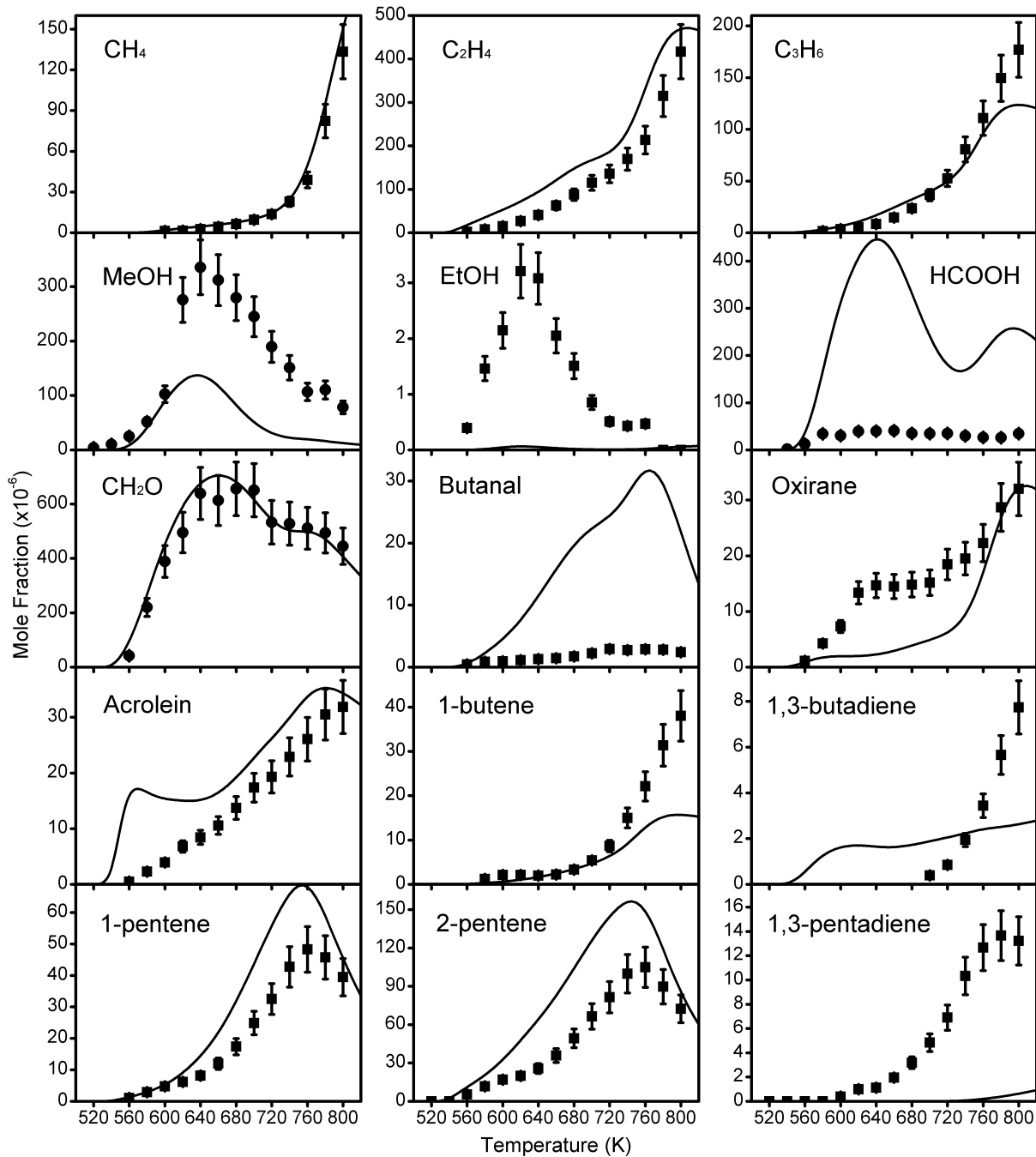
Tableau S.16. Condition d'analyses GC des intermédiaires d'oxydation formés par le *n*-pentane dans le JSR

Colonne	(a) Couplage de deux colonnes capillaires : CP-Sil 5CB (1.2 $\mu$ m, 0.32 mm, 25m) et DB-1 (3 $\mu$ m, 0.53 mm, L=30m). (b) CP- $Al_2O_3/KCl$ (0.32 mm, 5 $\mu$ m, L= 50m) (c) CP-Carboplot (0.53 mm, 50 $\mu$ m, L= 25m)
Gaz vecteur	(a) Helium, débit 0.7 ml/min (b) Helium, débit 1.5 ml/min (c) Azote ( $N_2$ ), débit 15 ml/min.
Température du four	(a) Constante à 35°C pendant 30 min, augmenter de 1°C/min jusqu'à 60°C, augmenter de 15°C/min jusqu'à 200°C. Durée de l'analyse : 64 min (b) $T_0=70$ °C, $DT= 10^\circ/min$ , $T_f=200^\circ C$ , maintenir 200°C pendant 30 min (c) $T_0=50^\circ C$ , maintenir à 50°C pendant 2 min
Détecteur	(a) FID (b) MS (quadripole) (ionisation EI 70 eV) (c) TCD
Espèces	(a) Hydrocarbures et molécules oxygénées (b) Hydrocarbures (c) $O_2$ et $H_2$



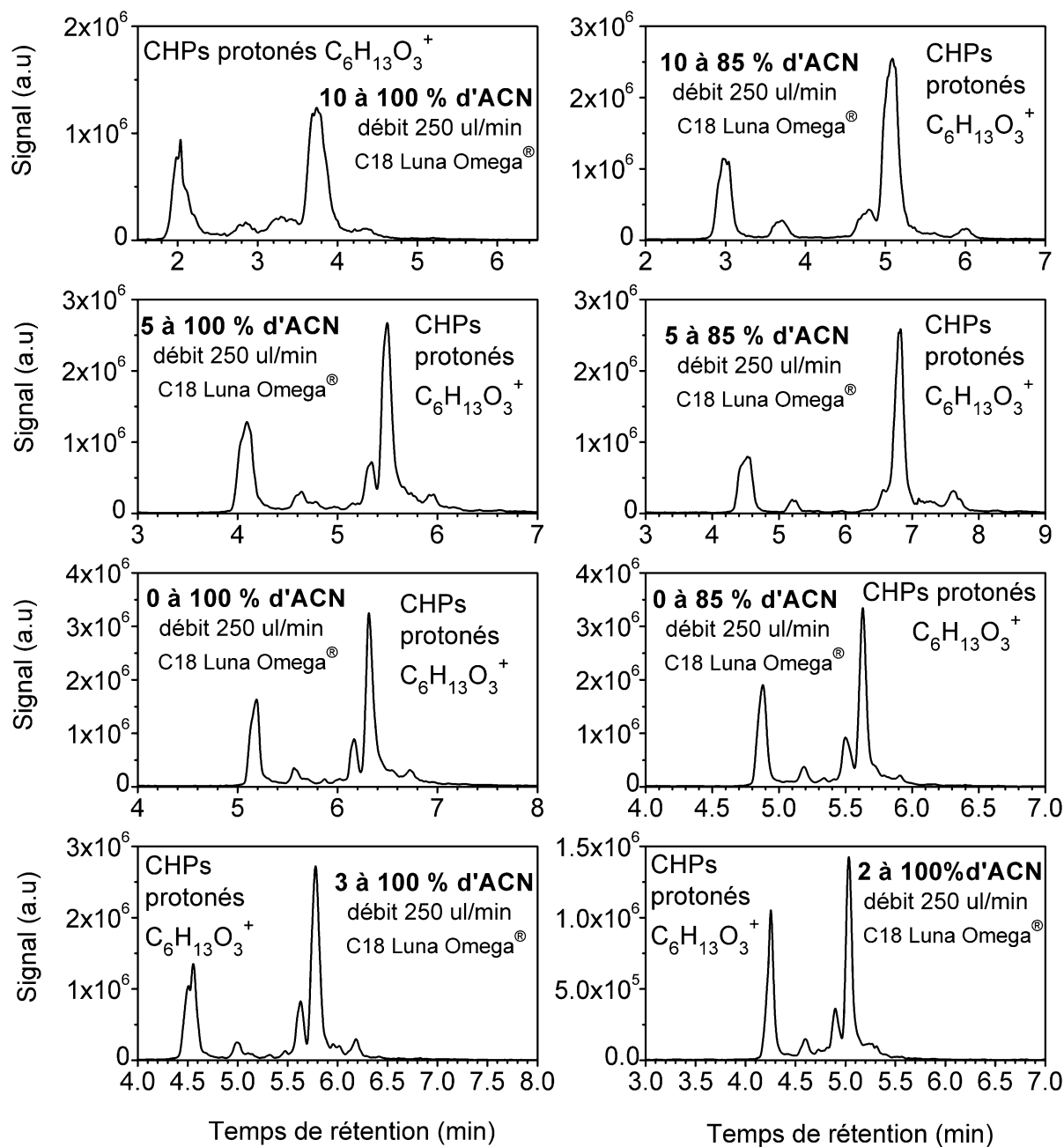
**Figure S.50. Comparaison entre les fractions molaires expérimentales (symboles) et le modèle [Wang et Sarathy. doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.12.020] de quelques espèces formées lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR agité (2500 ppm, 10 atm,  $T=520-800$  K,  $\phi = 0,5$  et  $\tau = 1.5$  s). GC-TCD : O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>, FTIR : CO<sub>2</sub>, CO et H<sub>2</sub>O**





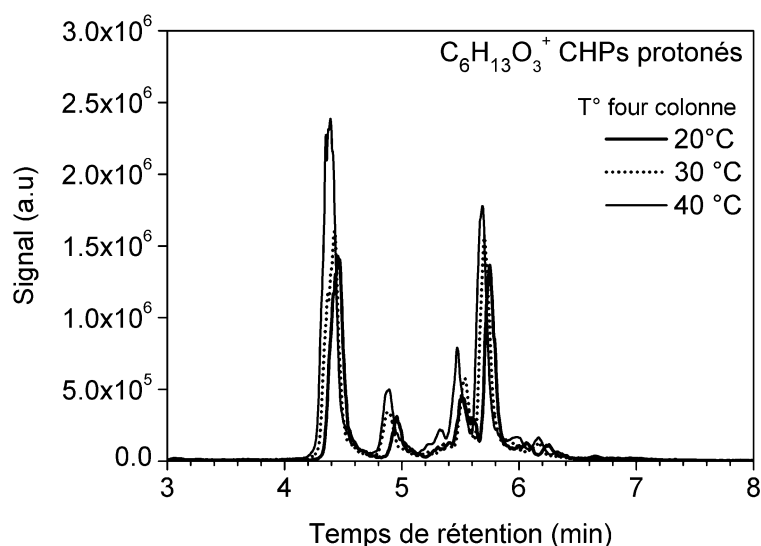
**Figure S.51. Comparaison entre les fractions molaires expérimentales (symboles) et le modèle [Wang et Sarathy. doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.12.020] de quelques espèces formées lors de l'oxydation du *n*-pentane dans le JSR agité (2500 ppm, 10 atm, T=520-800 K,  $\phi = 0,5$  et  $\tau = 1.5$  s). GC (TCD/MS) (carrés) et FTIR (cercles).**

## 2. Annexes section *n*-hexane



**Figure S.52. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) d'optimisation de séparation chromatographique des CHPs. Variation de la composition de la phase mobile (ACN+H<sub>2</sub>O).**

- Une meilleure séparation chromatographique des CHPs (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>) formés par l'oxydation du *n*-hexane, est obtenue avec la phase mobile 3 à 100% d'ACN, débit 250 µl/min.



**Figure S.53. Effet de la variation de la température (20, 30 et 40 °C) de la colonne chromatographique C18 Luna Omega® sur la séparation des isomères  $C_6H_{13}O_3^+$  ( $m/z$  133.0856) relatifs aux CHPs ( $C_6H_{12}O_3$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm, T= 600 K,  $\phi=0,5$ ,  $\tau=1,5$  s).**

- Une meilleure séparation chromatographique des CHPs ( $C_6H_{12}O_3$ ) formés par le *n*-hexane est obtenue avec une température de la colonne de 40 °C.

**Tableau S.17. Conditions chromatographiques d'analyse LC-HRMS des intermédiaires d'oxydation du *n*-hexane à basse température.**

Intermédiaire d'oxydation	Colonne chromatographique	Phase mobile et débit	Mode APCI et $m/z$
Diols et hydroperoxydes $C_6H_{14}O_2$	C <sub>18</sub> Luna Omega®	Eau + ACN : 3 à 100 % d'ACN. 250 µl/min pendant 18 min	Positif [M+H] <sup>+</sup> $m/z$ 119.1063 Négatif [M-H] <sup>-</sup> $m/z$ 117.0923
Hydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-carbonyles $C_6H_{12}O_2$	C <sub>18</sub> Luna Omega®	Eau + ACN : 3 à 100 % d'ACN. 250 µl/min pendant 18 min	Positif [M+H] <sup>+</sup> $m/z$ 117.0908 Négatif [M-H] <sup>-</sup> $m/z$ 115.0765
Dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs $C_6H_{12}O_4$	C <sub>18</sub> Luna Omega®	Eau + ACN : 3 à 100 % d'ACN. 250 µl/min pendant 18 min	Négatif [M-H] <sup>-</sup> $m/z$ 147.0662
Cétohydroperoxydes $C_6H_{12}O_3$	C <sub>18</sub> Luna Omega®	Eau + ACN : 3 à 100 % d'ACN. 250 µl/min pendant 18 min	Positif [M+H] <sup>+</sup> $m/z$ 133.0856
CHPs oléfiniques $C_6H_{12}O_3$	C <sub>18</sub> Luna Omega®	Eau + ACN : 3 à 100 % d'ACN. 250 µl/min pendant 18 min	Positif [M+H] <sup>+</sup> $m/z$ 131.0701
C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> -cétohydroperoxydes $C_3H_6O_3$ $C_4H_8O_3$ $C_5H_{10}O_3$	C <sub>18</sub> Luna Omega®	Eau + ACN : 3 à 100 % d'ACN. 250 µl/min pendant 18 min	Positif [M+H] <sup>+</sup> $m/z$ $m/z$ $m/z$

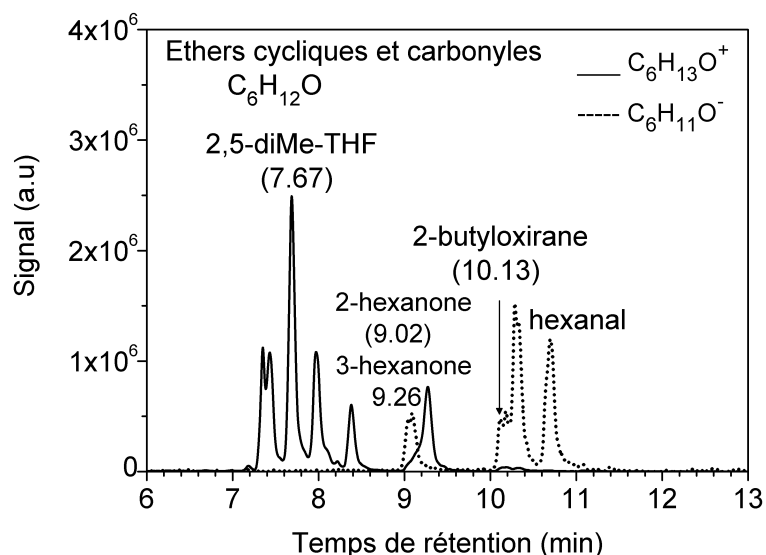
Hexanones et éthers cycliques C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	C <sub>18</sub> Luna Omega®	Eau + ACN : 3 à 100 % d'ACN. 250 µl/min pendant 18 min	Positif [M+H] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 101.0960
Carbonyles oléfiniques et éthers cycliques oléfiniques C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	C <sub>18</sub> Luna Omega®	Eau + ACN : 3 à 100 % d'ACN. 250 µl/min pendant 18 min	Positif [M+H] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 99.0802
Carbonyles di-oléfiniques et éthers cycliques di-oléfiniques C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>18</sub> Luna Omega®	Eau + ACN : 3 à 100 % d'ACN. 250 µl/min pendant 18 min	Positif [M+H] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 97.0646
Dicétones C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> Luna Omega®	Eau + ACN : 3 à 100 % d'ACN. 250 µl/min pendant 18 min	Positif [M+H] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 115.0757
Dicéto-hydroperoxydes C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> Luna Omega®	Eau + ACN : 3 à 100 % d'ACN. 250 µl/min pendant 18 min	Positif [M+H] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 147.0648
Céto-dihydroperoxydes C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>18</sub> Luna Omega®	Eau + ACN : 3 à 100 % d'ACN. 250 µl/min pendant 18 min	Négatif [M-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 163.0616

**Tableau S.18. Caractérisation des fonctions OOH et C=O des intermédiaires d'oxydation du *n*-hexane. Echanges H/D et dérivation à la 2,4-DNPH.**

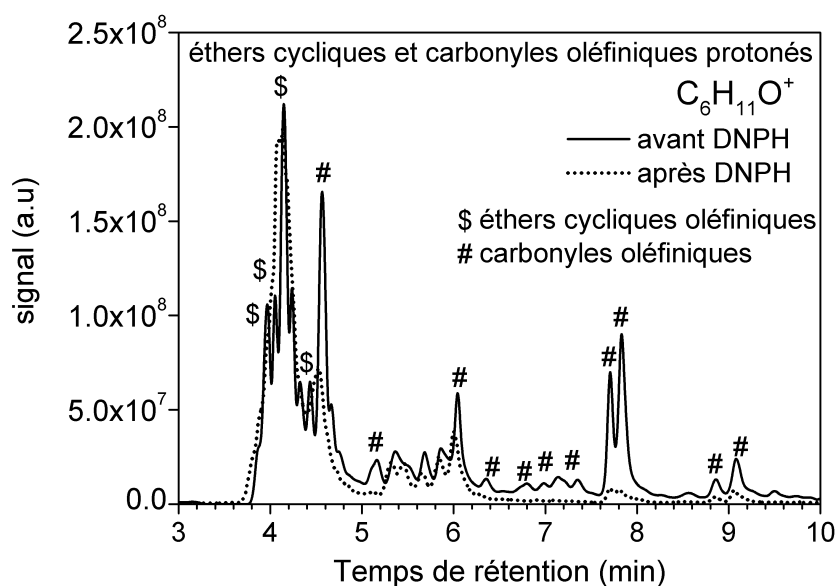
<b>Intermédiaires d'oxydation</b>	<b>Echanges H/D Ionisation [M+H]<sup>+</sup> ou [M-H]<sup>-</sup></b>	<b>Dérivation 2,4-DNPH Ionisation [M-H]<sup>-</sup></b>
Diols et hydroperoxydes C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	[(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> D <sub>1</sub> O <sub>2</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 120.1126 [(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 121.1188	/
Hydroperoxydes oléfiniques. Hydroxy-cétones et acide hexanoïque \$ C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	[(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> D <sub>1</sub> O <sub>2</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 118.0968	[(C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 295.1042
Dihydroperoxydes C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	[(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> D <sub>1</sub> O <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 150.0884 [(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> D <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 151.0944	/
Dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-cétohydroperoxydes C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	[(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> D <sub>1</sub> O <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 148.0725 [(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> D <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 149.0782	[(C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 327.0936
C <sub>3</sub> -cétohydroperoxydes C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	[(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> D <sub>1</sub> O <sub>3</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 92.0451	[(C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 269.0523
C <sub>4</sub> -cétohydroperoxydes C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	[(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> D <sub>1</sub> O <sub>3</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 106.0605	[(C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 283.0683
C <sub>5</sub> -cétohydroperoxydes C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	[(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> D <sub>1</sub> O <sub>3</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 120.0761	[(C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 297.0840
C <sub>6</sub> -cétohydroperoxydes C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	[(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> D <sub>1</sub> O <sub>3</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 134.0921	[(C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 311.0997
C <sub>6</sub> -cétohydroperoxydes oléfiniques C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	[(C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> D <sub>1</sub> O <sub>3</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 132.0764	[(C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 309.0842
Dicéto-hydroperoxydes C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	[(C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> D <sub>1</sub> O <sub>4</sub> )+H] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 148.0711	[(C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 325.0782
Céto-dihydroperoxydes C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	[(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> D <sub>1</sub> O <sub>5</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 164.0675 [(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> D <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )-H] <sup>-</sup> , <i>m/z</i> 165.0740	¥
Dicétones oléfiniques C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	/	[(C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 277.0938
Dicétones di-oléfiniques C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	/	[(C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> <i>m/z</i> 275.0784

\$ : identification par analyse d'un standard

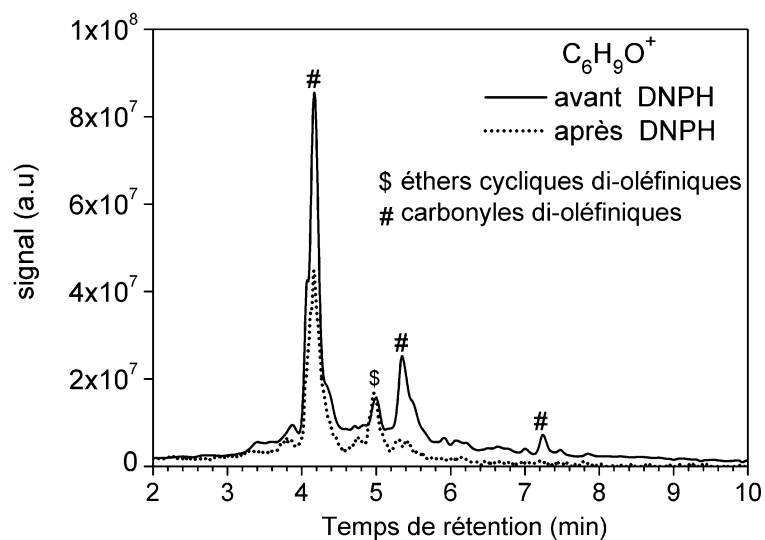
¥ : Signal en dessous de la limite de détection



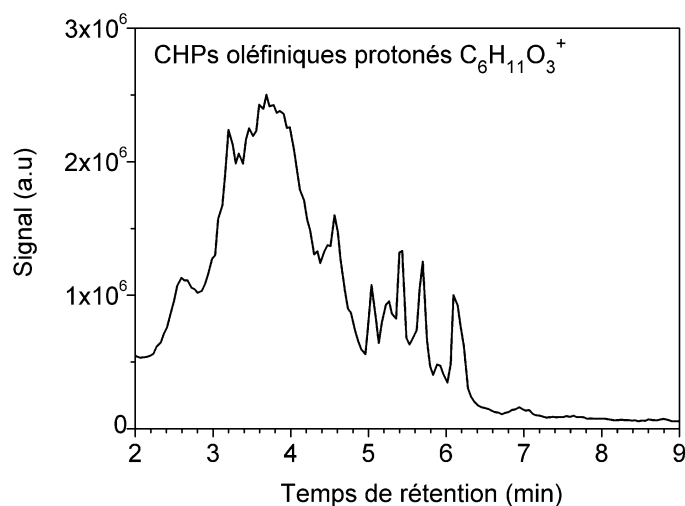
**Figure S.54.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif et négatif) des espèces  $C_6H_{13}O^+$  ( $m/z$  101.0960) et  $C_6H_{11}O^-$  ( $m/z$  99.0816) relatives aux isomères éthers cycliques et carbonyles ( $C_6H_{12}O$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=720$  K,  $\phi=0,5$ ,  $\tau=1,5$  s).



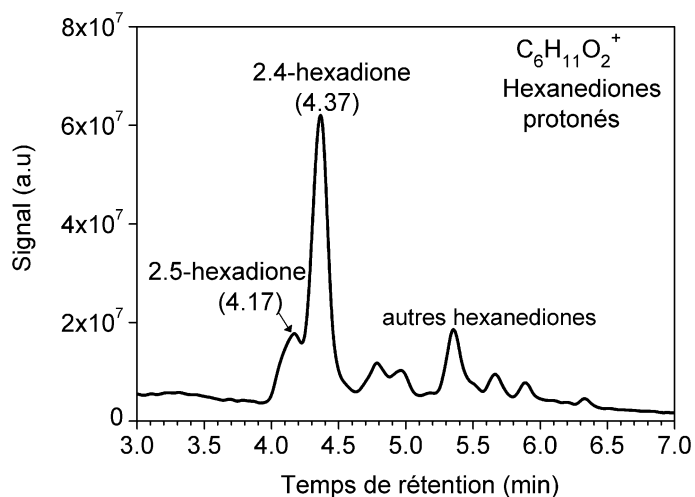
**Figure S.55.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des molécules  $C_6H_{11}O^+$  ( $m/z$  99.0802) relatifs aux isomères éthers cycliques oléfiniques et carbonyles oléfiniques ( $C_6H_{10}O$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T=600$  K,  $\phi=0,5$ ,  $\tau=1,5$  s). Comparaison du signal avant et après dérivation à la DNPH.



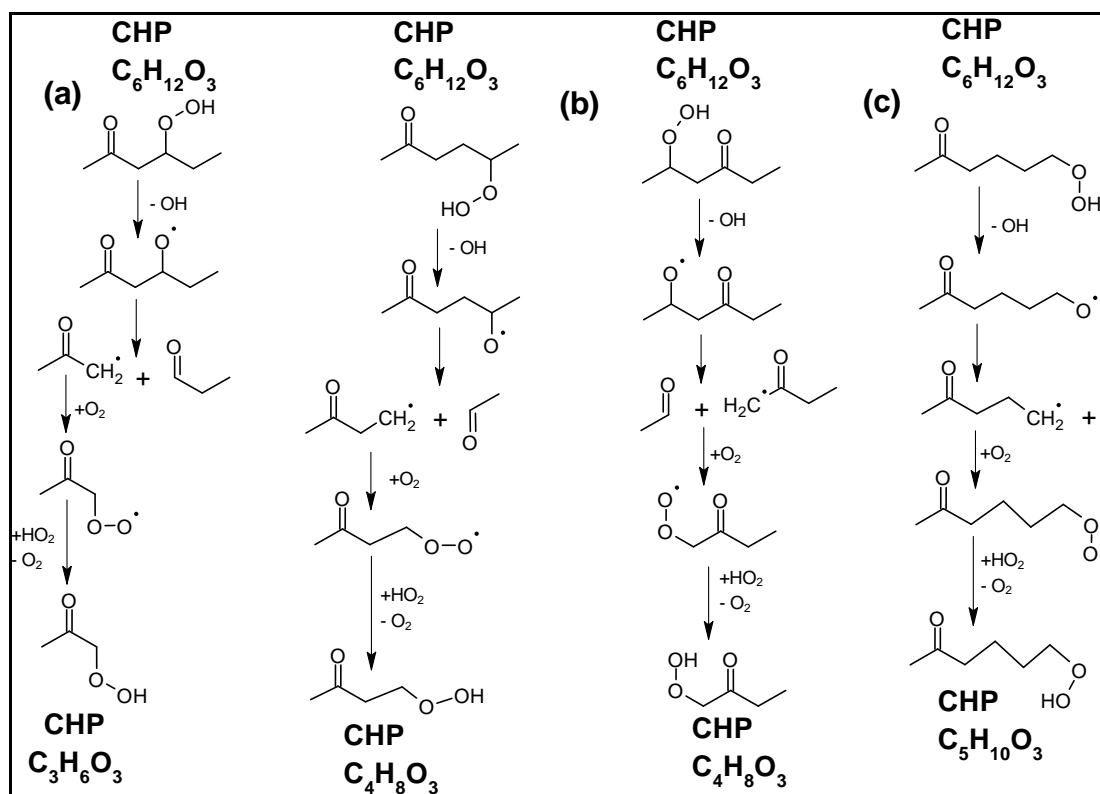
**Figure S.56. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des molécules  $C_6H_9O^+$  ( $m/z$  97.0646) relatifs aux isomères éthers cycliques et carbonyles di-oléfiniques ( $C_6H_8O$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T= 600$  K,  $\phi= 0,5$ ,  $\tau= 1,5$  s). Comparaison du signal avant et après dérivation à la DNPH.**



**Figure S.57. Signal HPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_6H_{11}O_3^+$  ( $m/z$  131.0701) correspondant aux CHPs oléfiniques ( $C_6H_{10}O_3$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T= 600$ ,  $\phi= 0,5$ ,  $\tau= 1,5$  s).**



**Figure S.58.** Signal HPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_6H_{11}O_2^+$  ( $m/z$  115.0753) correspondant aux hexanediones ( $C_6H_{10}O_2$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR (2500 ppm, 10 atm,  $T = 600$  K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1,5$  s).



**Schéma S.5.** Voies réactionnelles de formation des CHPs de faibles masses (a)  $C_3H_6O_3$ , (b)  $C_4H_8O_3$  et (c)  $C_5H_{10}O_3$  par décomposition des CHPs  $C_6H_{12}O_3$  formés lors de l'oxydation du *n*-hexane



**Tableau S.19. Condition d'analyses GC des intermédiaires d'oxydation formés par le *n*-hexane dans le JSR**

Colonne	(a) Couplage de deux colonnes capillaires : CP-Sil 5CB (1.2 $\mu$ m, 0.32 mm, 25m) et DB-1 (3 $\mu$ m, 0.53 mm, L= 30m). (b) CP-AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KCl (0.32 mm, 5 $\mu$ m, L= 50m) (c) CP-Carboplot (0.53 mm, 50 $\mu$ m, L= 25m)
Gaz vecteur	(a) Helium, débit 1.5 ml/min (b) Helium, débit 1.5 ml/min (c) Azote (N <sub>2</sub> ), débit 15 ml/min.
Température du four	(a) Constante à 35°C pendant 30 min, augmenter de 1°C/min jusqu'à 60°C, augmenter de 10°C/min jusqu'à 200°C et maintenir pendant 1 min. Durée de l'analyse 70 min. (b) T <sub>0</sub> =70 °C, DT= 10°/min, T <sub>f</sub> =200°C, maintenir 200°C pendant 10 min (c) T <sub>0</sub> =50°C, maintenir 50°C pendant 1,5 min
Détecteur	(a) FID (b) MS (quadripole) (ionisation EI 70 eV) (c) TCD
Espèces	(a) Hydrocarbures et molécules oxygénées (b) Hydrocarbures (c) O <sub>2</sub> et H <sub>2</sub>

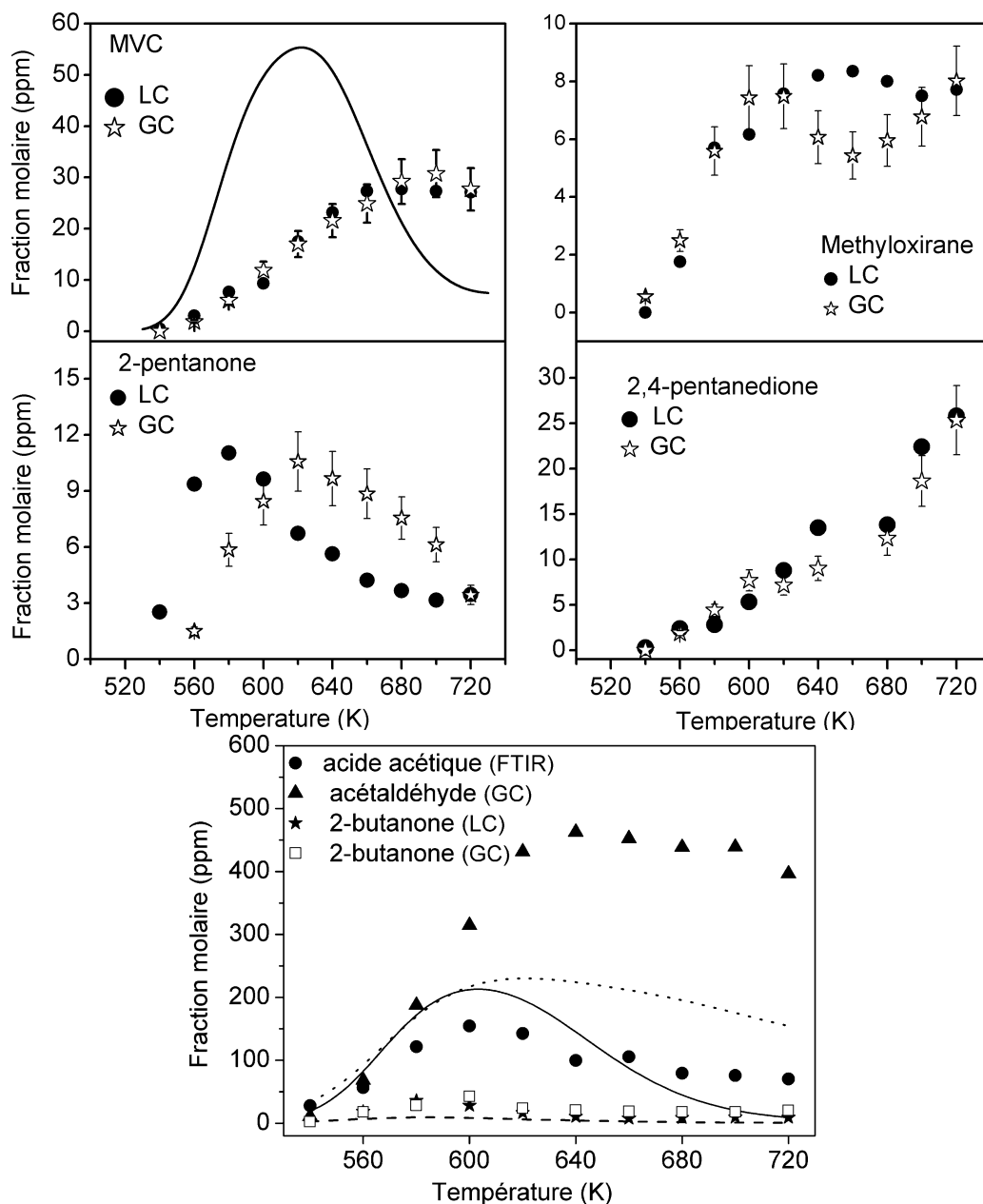
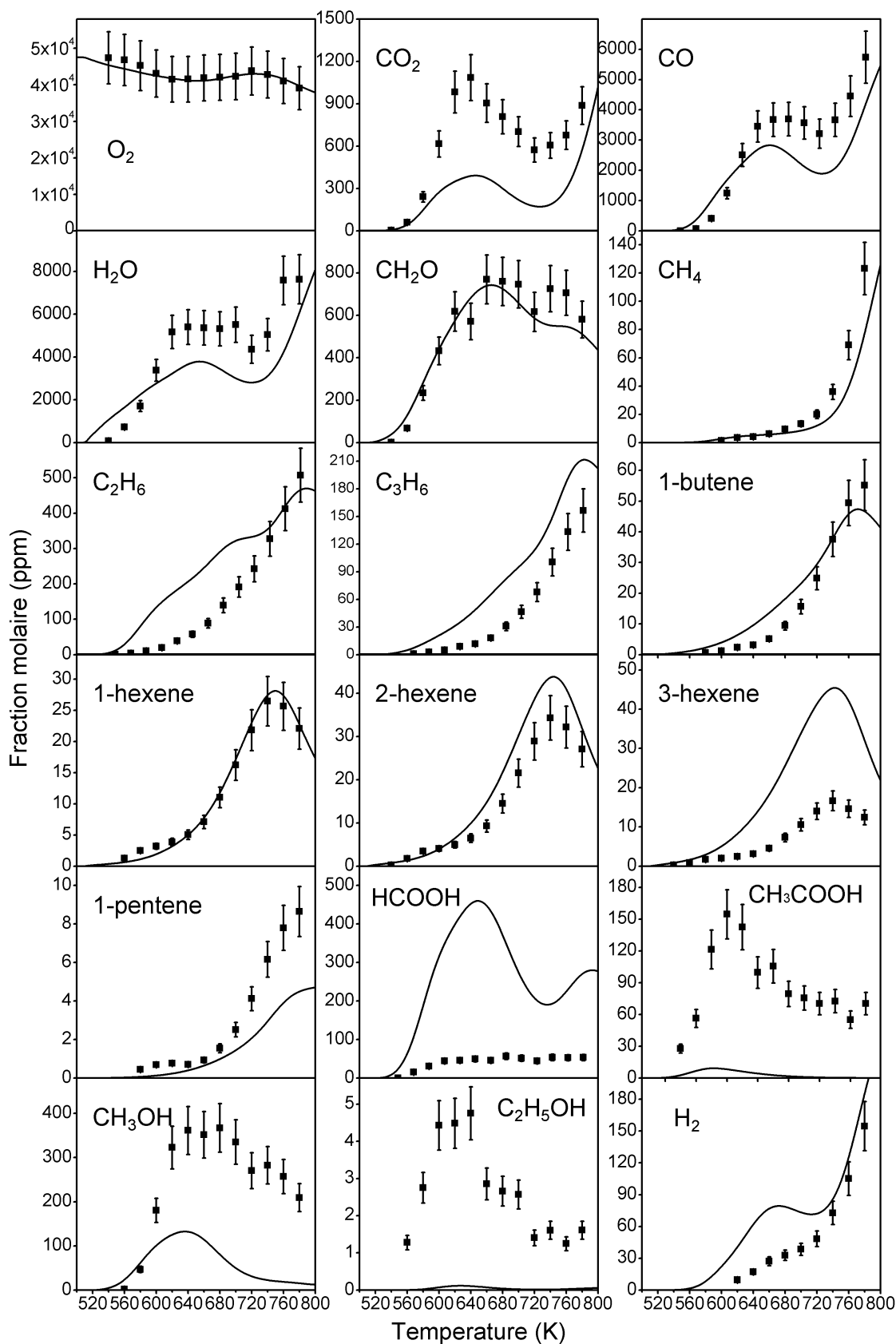
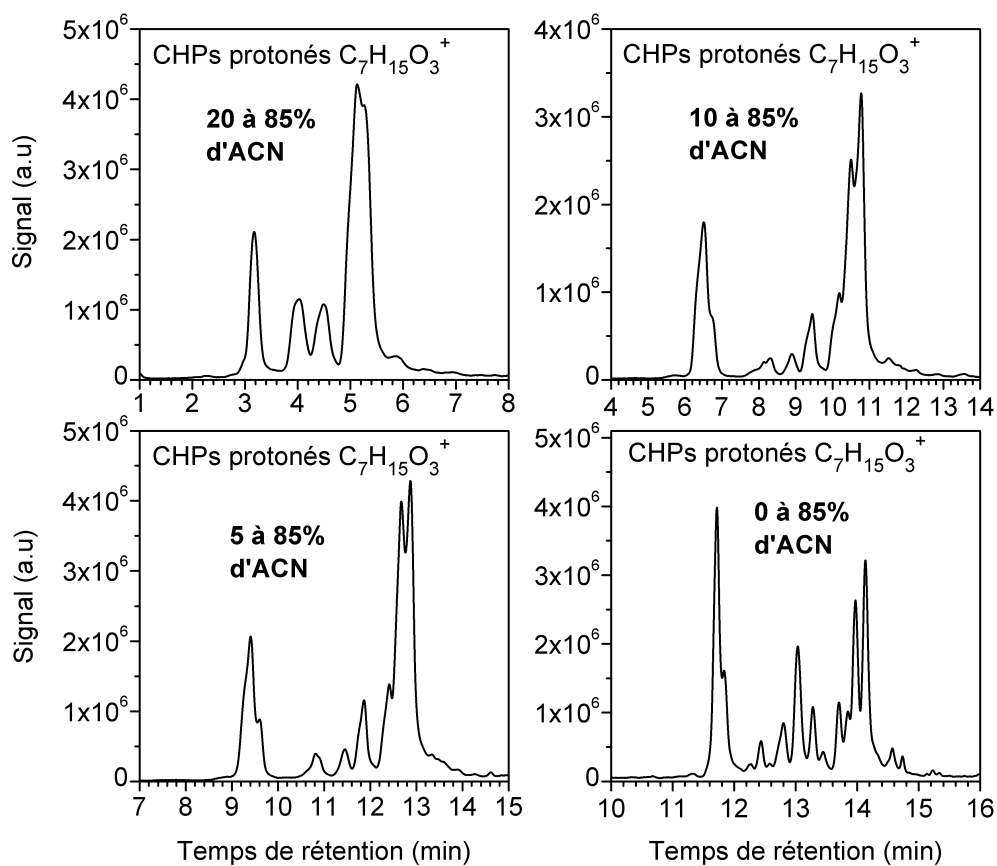


Figure S.59. Comparaison entre les fractions molaires expérimentales (GC/MS, FTIR et LC/HRMS, symboles) et le modèle [Wang et Sarathy] pour quelques espèces formées lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR agité (2500 ppm, 10 atm,  $T=540-720$  K,  $\phi=0,5$ ,  $\tau=1,5$  s).



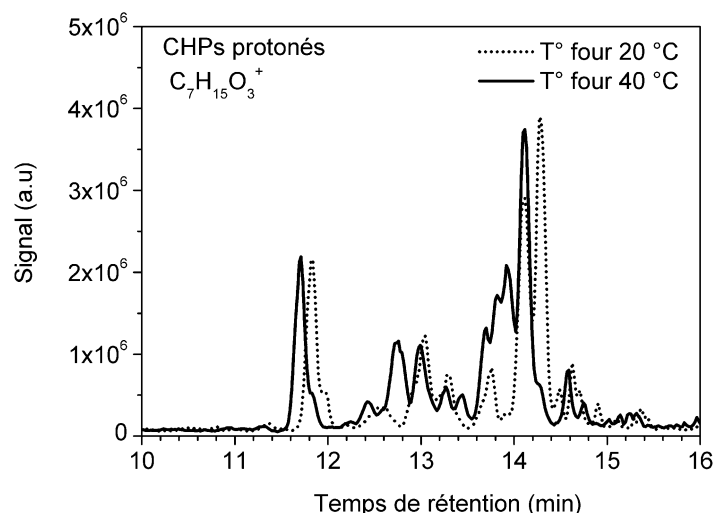
**Figure S.60. Comparaison entre les fractions molaires expérimentales (symboles) et le modèle [Wang et Sarathy] de quelques espèces formées lors de l'oxydation du *n*-hexane dans le JSR agité (2500 ppm, 10 atm,  $T = 540\text{--}720$  K,  $\phi = 0,5$ ,  $\tau = 1,5$  s). GC-TCD :  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2$ , FTIR :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HCOOH}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , GC/MS : hydrocarbures.**

### 3. Oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane

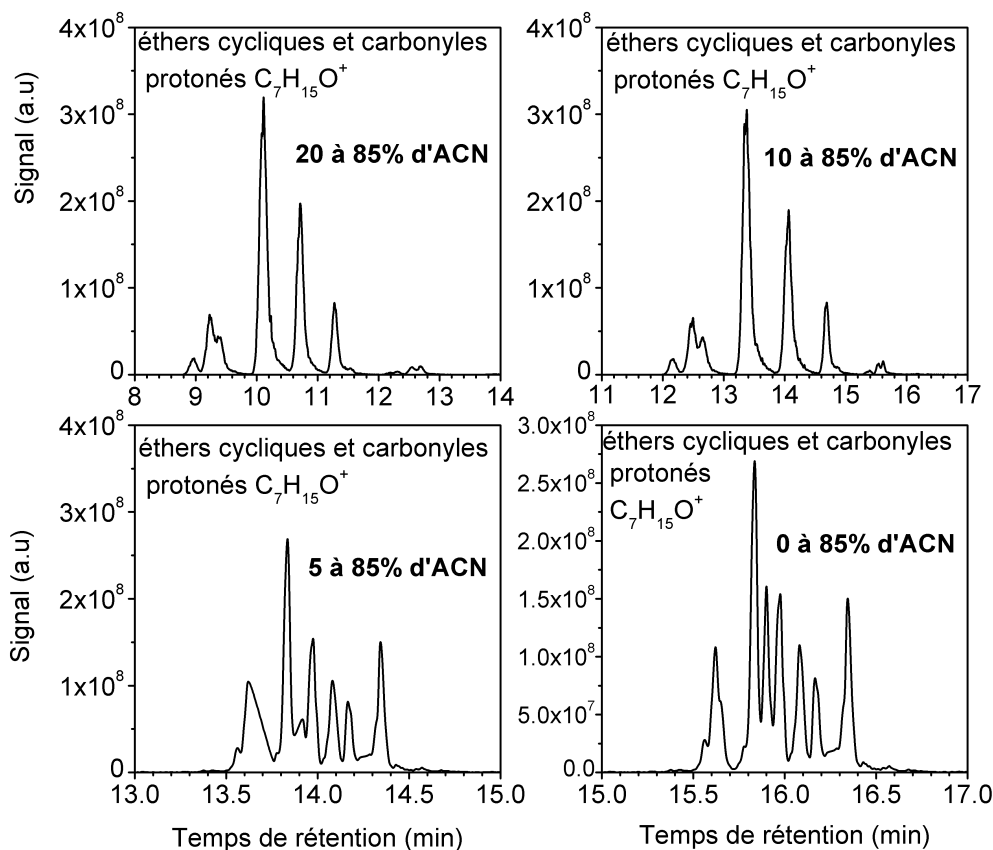


**Figure S.61.** Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* 147.1015) relatifs aux CHPs (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>) formés lors de l'oxydation du *n*-heptane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 600 K, φ=0.5 et τ= 1.5 s). Etude de l'effet de variation de la phase mobile (H<sub>2</sub>O+ACN, débit 250 µl/min), colonne chromatographique C18 Luna Omega<sup>®</sup>.

- La phase mobile composée d'un gradient 0 à 85 % d'ACN (débit 250 µl/min) est la plus adaptée à la séparation chromatographique des isomères CHPs (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>) formés par le *n*-heptane.

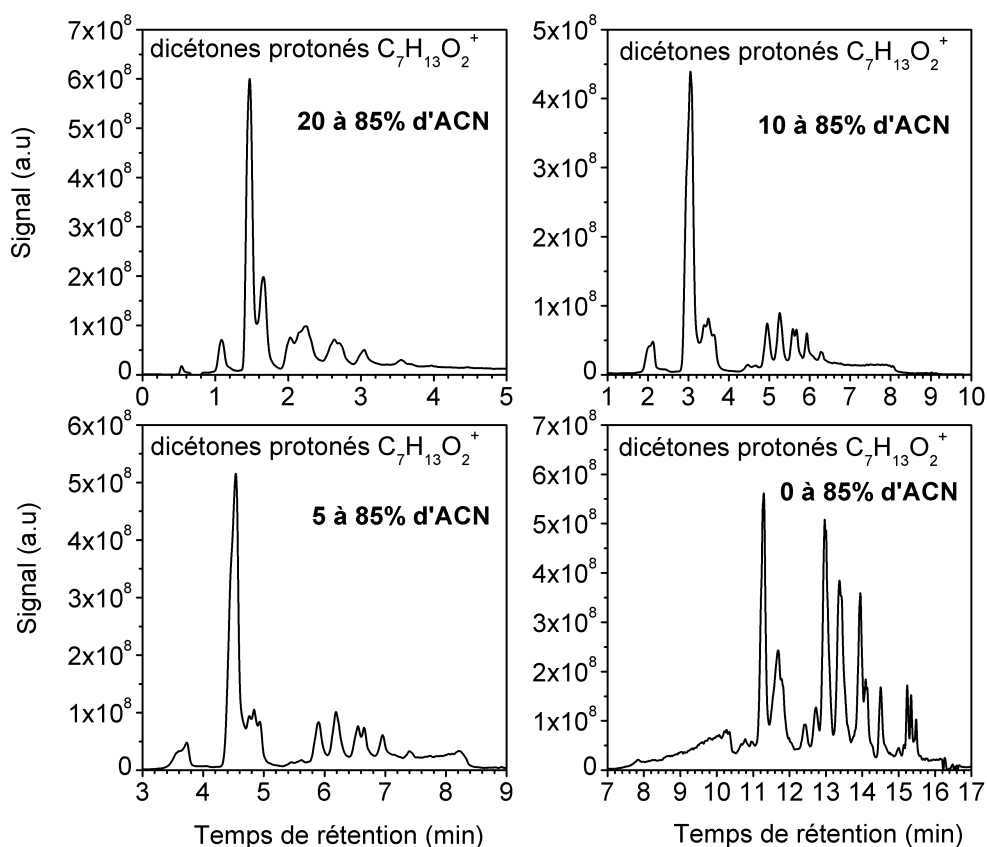


**Figure S.62. Effet de la variation de la température (20°C vs. 40°C) de la colonne chromatographique C18 Luna Omega® sur la séparation des isomères  $C_7H_{15}O_3^+$  ( $m/z$  147.1015) relatifs aux CHPs ( $C_7H_{14}O_3$ ) formés par oxydation du *n*-heptane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm,  $P=10$  atm,  $T=600$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau=1.5$  s).**



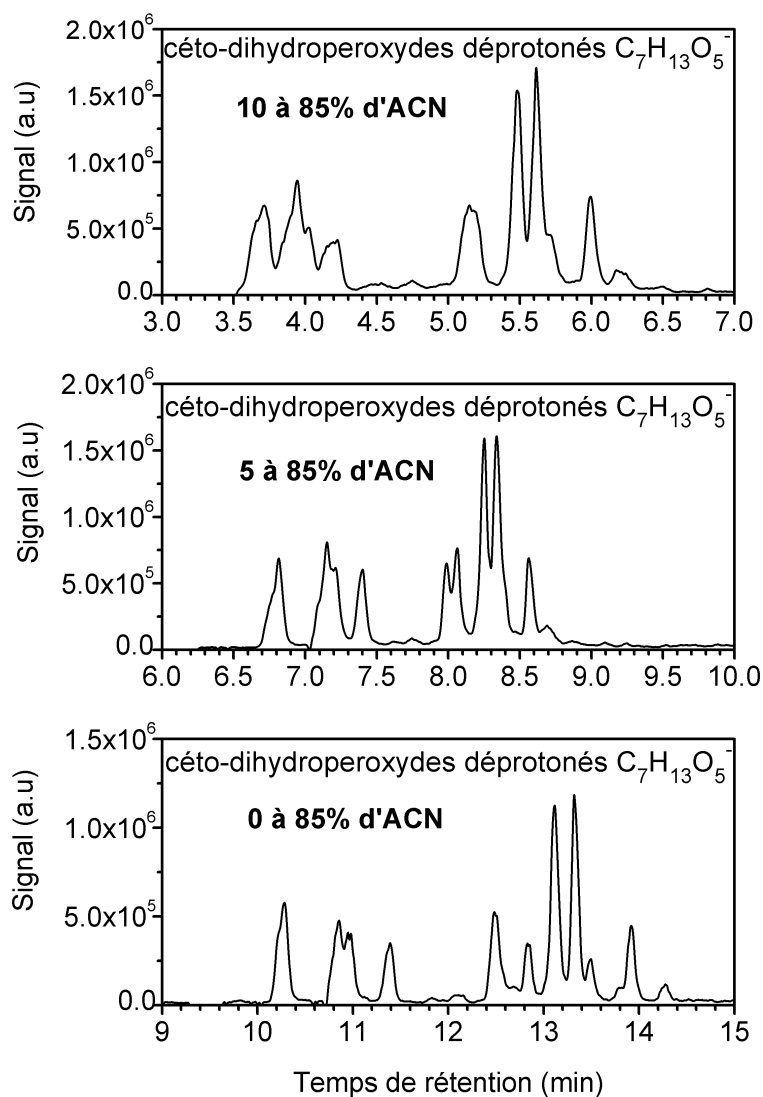
**Figure S.63. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_7H_{15}O^+$  ( $m/z$  115.1116) relatifs aux éthers cycliques et carbonyles ( $C_7H_{14}O$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-heptane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm,  $P=10$  atm,  $T=600$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau=1.5$  s). Etude de l'effet de variation de la phase mobile ( $H_2O+ACN$ , débit 250  $\mu l/min$ ), colonne chromatographique C18 Luna Omega®.**

- La phase mobile composée d'un gradient 0 à 85 % d'ACN (débit 250  $\mu l/min$ ) est le plus adaptée à la séparation chromatographique des isomères éthers cycliques et carbonyles ( $C_7H_{14}O$ ) formés par le *n*-heptane.



**Figure S.64. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_7H_{13}O_2^+$  ( $m/z$  129.0908) relatifs aux dicétones ( $C_7H_{12}O_2$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-heptane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm,  $P=10$  atm,  $T=600$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau=1.5$  s). Etude de l'effet de variation de la phase mobile ( $H_2O+ACN$ , débit  $250 \mu\text{l}/\text{min}$ ), colonne chromatographique C18 Luna Omega<sup>®</sup>.**

- La phase mobile composée d'un gradient 0 à 85 % d'ACN (débit  $250 \mu\text{l}/\text{min}$ ) est la plus adaptée à la séparation chromatographique des isomères dicétones ( $C_7H_{12}O_2$ ) formés par le *n*-heptane.



**Figure S.65. Signal UHPLC/HRMS (APCI négatif) des isomères  $C_7H_{13}O_5^-$  ( $m/z$  177.0769) relatifs aux céto-dihydroperoxydes ( $C_7H_{14}O_5$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-heptane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm,  $P=10$  atm,  $T=600$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau=1.5$  s). Etude de l'effet de variation de la phase mobile ( $H_2O+ACN$ , débit  $250 \mu l/min$ ), colonne chromatographique C18 Luna Omega®.**

- La phase mobile composée d'un gradient 0 à 85 % d'ACN (débit  $250 \mu l/min$ ) est la plus adaptée à la séparation chromatographique des isomères céto-dihydroperoxydes ( $C_7H_{14}O_5$ ) formés par oxydation du *n*-heptane.

**Tableau S.20. Conditions chromatographiques d'analyse LC-HRMS des intermédiaires d'oxydation du mélange n-heptane/iso-octane à basse température.**

<b>Intermédiaire d'oxydation</b>	<b>Colonne chromatographique</b>	<b>Phase mobile et débit</b>	<b>Mode APCI et m/z</b>
Diols et hydroperoxydes C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> Luna Omega <sup>®</sup>	Eau + ACN : 0 à 85 % d'ACN. 250 µl/min pendant 20 min	Négatif [M-H] <sup>-</sup> m/z 131.1076 m/z 145.1232
ROOH oléfiniques et hydroxy-carbonyles C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> et C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> Luna Omega <sup>®</sup>	Eau + ACN : 0 à 85 % d'ACN. 250 µl/min pendant 20 min	Négatif [M-H] <sup>-</sup> m/z 129.0920 m/z 143.1075
Dihydroperoxydes C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> Luna Omega <sup>®</sup>	Eau + ACN : 0 à 85 % d'ACN. 250 µl/min pendant 20 min	Négatif [M-H] <sup>-</sup> m/z 163.0977
Dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> et C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> Luna Omega <sup>®</sup>	Eau + ACN : 0 à 85 % d'ACN. 250 µl/min pendant 20 min	Négatif [M-H] <sup>-</sup> m/z 161.0818 m/z 175.0977
Cétohydroperoxydes C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> et C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> Luna Omega <sup>®</sup>	Eau + ACN : 0 à 85 % d'ACN. 250 µl/min pendant 20 min	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 147.1015 m/z 161.1170
CHPs oléfiniques C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> et C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> Luna Omega <sup>®</sup>	Eau + ACN : 0 à 85 % d'ACN. 250 µl/min pendant 20 min	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 145.0858 m/z 159.1015
Ethers cycliques et carbonyles C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O § C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	C <sub>18</sub> Luna Omega <sup>®</sup>	Eau + ACN : 0 à 85 % d'ACN. 250 µl/min pendant 20 min	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 115.1116 m/z 129.1272
Ethers cycliques et carbonyles oléfiniques C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	C <sub>18</sub> Luna Omega <sup>®</sup>	Eau + ACN : 0 à 85 % d'ACN. 250 µl/min pendant 20 min	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 113.0958 m/z 127.1115
Ethers cycliques et carbonyles di-oléfiniques C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	C <sub>18</sub> Luna Omega <sup>®</sup>	Eau + ACN : 0 à 85 % d'ACN. 250 µl/min pendant 20 min	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 111.0802
Ethers cycliques et carbonyles tri-oléfiniques C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>18</sub> Luna Omega <sup>®</sup>	Eau + ACN : 0 à 85 % d'ACN. 250 µl/min pendant 20 min	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 109.0646
Dicétones C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> Luna Omega <sup>®</sup>	Eau + ACN : 0 à 85 % d'ACN. 250 µl/min pendant 20 min	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 129.0908 m/z 143.1065
Dicétones oléfiniques et ROOH tri-oléfiniques C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> Dicétones oléfiniques C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> Luna Omega <sup>®</sup>	Eau + ACN : 0 à 85 % d'ACN. 250 µl/min pendant 20 min	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 127.0752 m/z 141.0908
Céto-dihydroperoxydes C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>18</sub> Luna Omega <sup>®</sup>	Eau + ACN : 0 à 85 % d'ACN. 250 µl/min pendant 20 min	Négatif [M-H] <sup>-</sup> m/z 177.0769 m/z 191.0926
dicéto-hydroperoxydes C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> Luna Omega <sup>®</sup>	Eau + ACN : 0 à 85 % d'ACN. 250 µl/min pendant 20 min	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 161.0809 m/z 175.0964



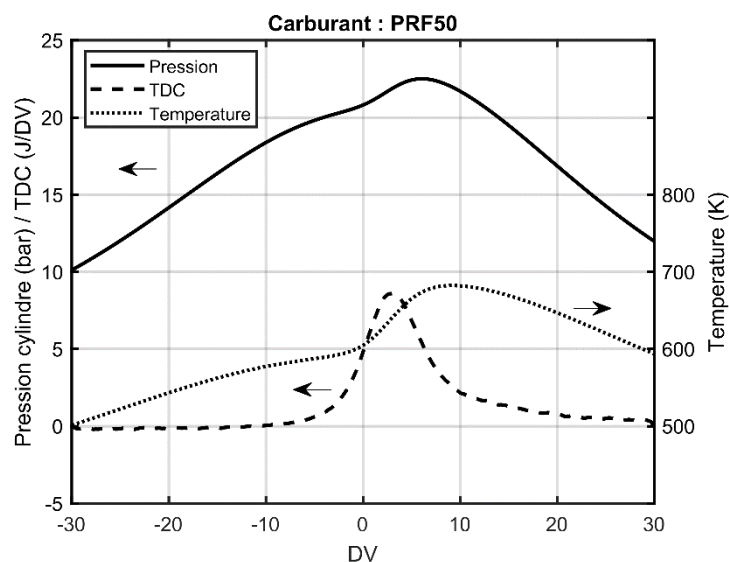
Tricétones et CHPs di-oléfiniques C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> Tricétones C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> Luna Omega®	Eau + ACN : 0 à 85 % d'ACN. 250 µl/min pendant 20 min	Positif [M+H] <sup>+</sup> m/z 143.0700 m/z 157.0857
---	-----------------------------	---	--

**Tableau S.21. Caractérisation des fonctions OOH et C=O des intermédiaires d'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane. Echanges H/D et dérivation 2,4-DNPH.**

Intermédiaire d'oxydation	Echanges H/D Ionisation [M+H] <sup>+</sup> ou [M-H] <sup>-</sup>	Dérivation 2,4-DNPH Ionisation [M-H] <sup>-</sup>
Diols et hydroperoxydes C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	[(C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> D <sub>1</sub> O <sub>2</sub> )-H] <sup>-</sup> , m/z 132.1140 [(C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )-H] <sup>-</sup> , m/z 133.1203 [(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> D <sub>1</sub> O <sub>2</sub> )-H] <sup>-</sup> , m/z 146.1295 [(C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )-H] <sup>-</sup> , m/z 147.1358	/
Hydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-carbonyles C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	[(C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> D <sub>1</sub> O <sub>2</sub> )-H] <sup>-</sup> , m/z 130.0982 [(C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> D <sub>1</sub> O <sub>2</sub> )-H] <sup>-</sup> , m/z 144.1139	[(C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 309.1205 [(C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 323.1357
Dihydroperoxydes C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	[(C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> D <sub>1</sub> O <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> , m/z 164.1039 [(C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> D <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> , m/z 165.1098	/
Dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	[(C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> D <sub>1</sub> O <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> , m/z 162.0882 [(C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> D <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> , m/z 163.0944 [(C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> D <sub>1</sub> O <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> , m/z 176.1037 [(C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> D <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> , m/z 177.1100	[(C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 309.1205 [(C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 323.1357
CHPs C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	[(C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> D <sub>1</sub> O <sub>3</sub> )+H] <sup>+</sup> , m/z 148.1077 [(C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> D <sub>1</sub> O <sub>3</sub> )+H] <sup>+</sup> , m/z 162.1232	[(C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 325.1153 [(C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 339.1309
CHPs oléfiniques C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	[(C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> D <sub>1</sub> O <sub>3</sub> )+H] <sup>+</sup> , m/z 146.0921 [(C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> D <sub>1</sub> O <sub>3</sub> )+H] <sup>+</sup> , m/z 160.1076	[(C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 323.0999 [(C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 337.1154
Ethers cycliques et carbonyles C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O § C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	/	[(C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 293.1255 [(C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 307.1411
Ethers cycliques et carbonyles oléfiniques C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	/	[(C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 291.1099 [(C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 305.1255
Ethers cycliques et carbonyles di-oléfiniques C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	/	[(C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 289.0945
Ethers cycliques et carbonyles tri-oléfiniques C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	/	[(C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 287.0783
Dicétones C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	/	[(C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 307.1046 [(C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 321.1203
Dicétones oléfiniques et ROOH tri-oléfiniques C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	[(C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> D <sub>1</sub> O <sub>2</sub> )+H] <sup>+</sup> , m/z 128.0816	[(C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup> m/z 305.0889 [(C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )-H] <sup>-</sup>

Dicétones oléfiniques $C_8H_{12}O_2$		$m/z$ 319.1046
Céto-dihydroperoxydes $C_7H_{14}O_5$ $C_8H_{16}O_5$	$[(C_7H_{13}D_1O_5)-H]^-$ , $m/z$ 178.0834 $[(C_7H_{12}D_2O_5)-H]^-$ , $m/z$ 179.0897 $[(C_8H_{15}D_1O_5)-H]^-$ , $m/z$ 192.0989 $[(C_8H_{14}D_2O_5)-H]^-$ , $m/z$ 193.1048	$[(C_{13}H_{18}O_8N_4)-H]^-$ $m/z$ 357.1051 $[(C_{14}H_{20}O_8N_4)-H]^-$ $m/z$ 371.1195
dicéto-hydroperoxydes $C_7H_{12}O_4$ $C_8H_{14}O_4$	$[(C_7H_{11}D_1O_4)+H]^+$ , $m/z$ 162.0867 $[(C_8H_{13}D_1O_4)+H]^+$ , $m/z$ 176.1023	$[(C_{13}H_{16}O_7N_4)-H]^-$ $m/z$ 339.0940 $[(C_{14}H_{18}O_7N_4)-H]^-$ $m/z$ 353.1103
Tricétones et CHPs di- oléfiniques $C_7H_{10}O_3$ Tricétones $C_8H_{12}O_3$	$[(C_7H_9D_1O_3)+H]^+$ , $m/z$ 144.0765	$[(C_{13}H_{14}O_6N_4)-H]^-$ $m/z$ 321.0838 $[(C_{14}H_{16}O_6N_4)-H]^-$ $m/z$ 335.0996

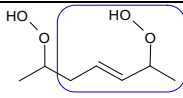
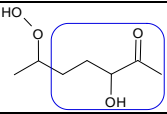
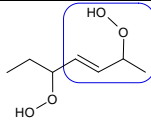
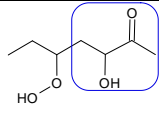
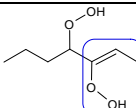
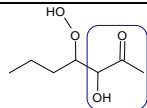
§ Les carbonylés  $C_7H_{14}O$  (heptanones et heptanal) ont été identifiés par analyse de leurs standards



**Figure S.66. Variation de la pression dans le cylindre (axe y gauche) et de la température (axe y droite) en fonction de l'angle vilebrequin, pendant l'oxydation à basse température du mélange *n*-heptane/iso-octane dans un moteur entraîné.**

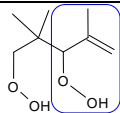
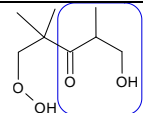
- La pression dans le cylindre atteint un maximum de ~22 bar et une température d'environ 690 K. Le dégagement de chaleur dans la zone de la flamme froide est d'environ 8 J/DV.

**Tableau S.22. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs ( $C_7H_{14}O_4$ ), issus de l'oxydation du *n*-heptane**

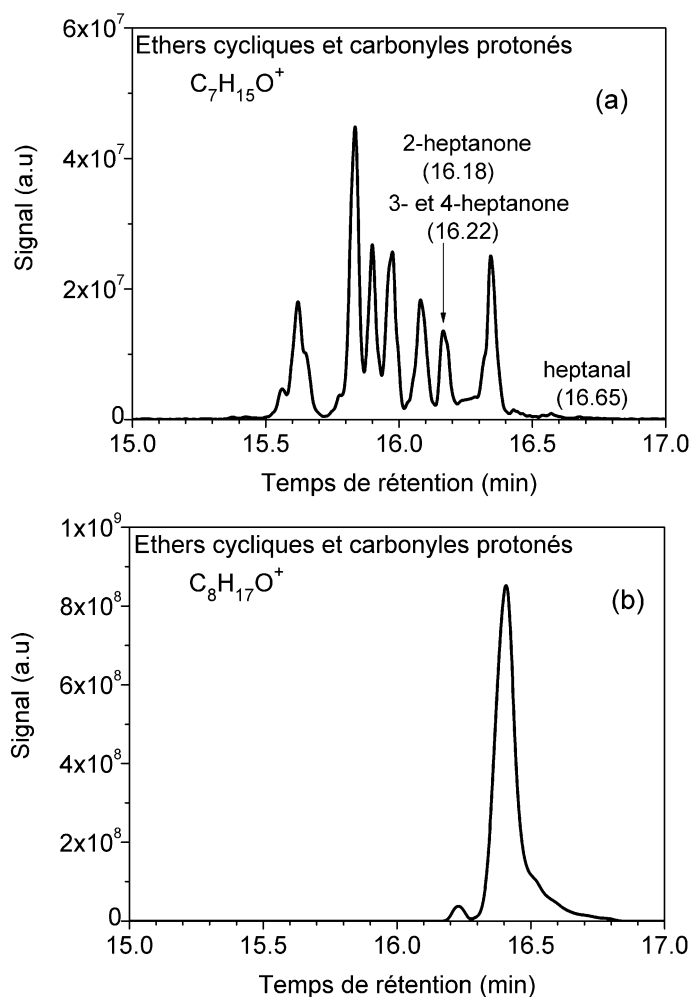
	Dihydroperoxydes oléfiniques ( $C_7H_{14}O_4$ )	Hydroxy-CHPs ( $C_7H_{14}O_4$ )
Fragments	Exemples d'isomères	
$C_5H_9O_2^-$ <i>m/z</i> 101.0609		
$C_4H_7O_2^-$ <i>m/z</i> 87.0452		
$C_3H_5O_2^-$ <i>m/z</i> 73.0295		

- Fragments communs entre les isomères di-ROOH oléfiniques et hydroxy-CHPs ( $C_7H_{14}O_4$ ) : pas de distinction possible entre les deux types d'isomères

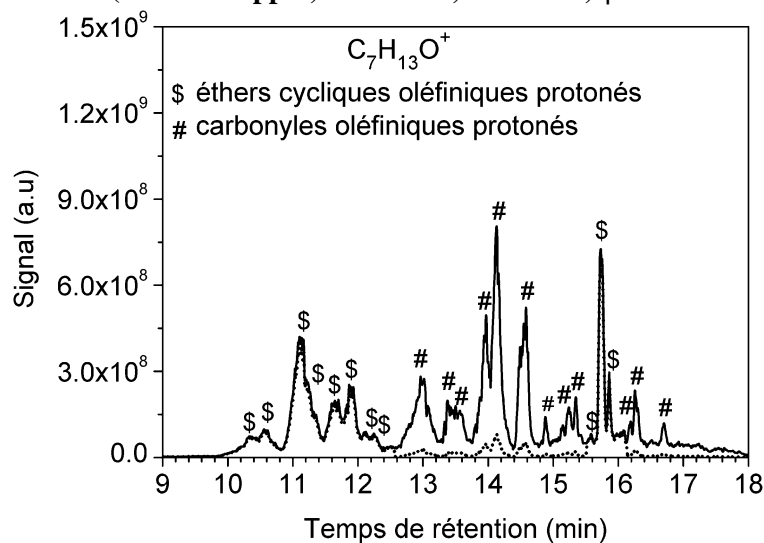
**Tableau S.23 Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dihydroperoxydes oléfiniques et hydroxy-CHPs ( $C_8H_{16}O_4$ ), issus de l'oxydation de l'iso-octane**

	Dihydroperoxydes oléfiniques ( $C_8H_{16}O_4$ )	Hydroxy-CHPs ( $C_8H_{16}O_4$ )
Fragment	Exemples d'isomères	
$C_4H_7O_2^-$ <i>m/z</i> 87.0452		

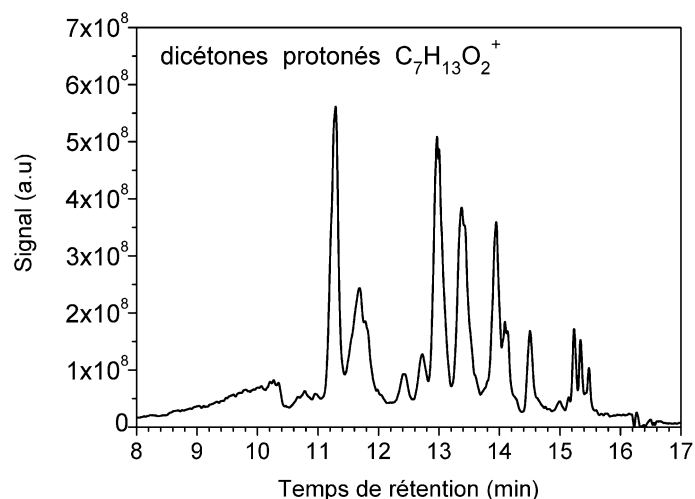
- Fragments communs entre les isomères di-ROOH oléfiniques et hydroxy-CHPs ( $C_8H_{16}O_4$ ) : pas de distinction possible entre les deux types d'isomères



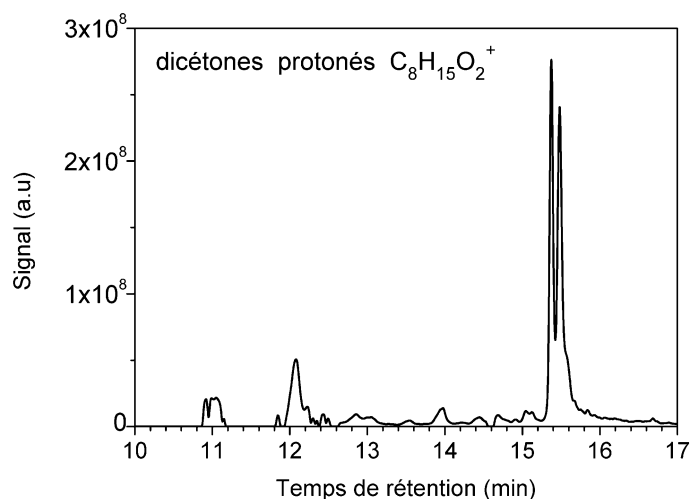
**Figure S.67. Signal UHPLC/HRMS des espèces (a)  $C_7H_{15}O^+$  ( $m/z$  115.1116) et (b)  $C_8H_{17}O^+$  ( $m/z$  129.1272) correspondants aux isomères éthers cycliques et carbonyles ( $C_7H_{14}O$  et  $C_8H_{16}O$ ) formés par lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR (2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 720 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1.5$  s).**



**Figure S.68. Signal UHPLC/HRMS des espèces  $C_7H_{13}O^+$  ( $m/z$  113.0958) relatives aux isomères éthers cycliques oléfiniques et carbonyles oléfiniques ( $C_7H_{12}O$ ) formés par lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR (2500/2500 ppm, P= 10 atm, T= 720 K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1.5$  s).**

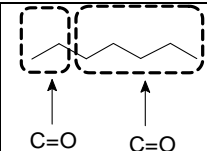
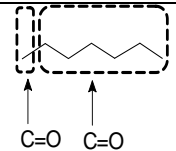
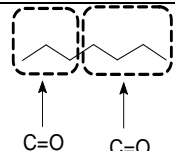
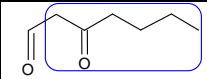
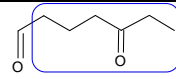
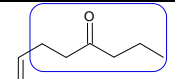
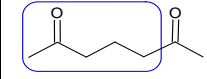
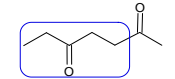
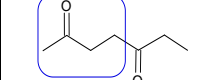
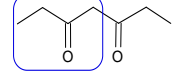
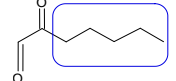
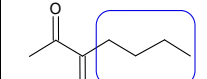
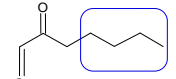
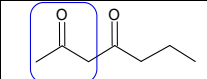
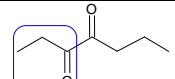


**Figure S.69. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_7H_{13}O_2^+$  ( $m/z$  129.0908) relatifs aux dicétones ( $C_7H_{12}O_2$ ) formés lors de l'oxydation du *n*-heptane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm,  $P= 10$  atm,  $T= 600$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1.5$  s).**

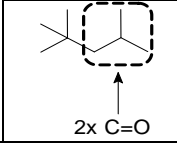
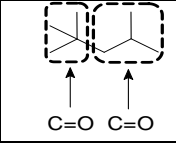
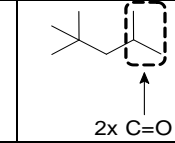
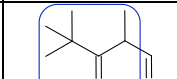
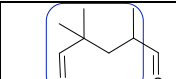
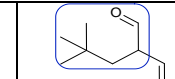
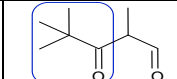
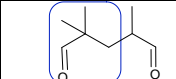
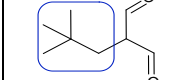
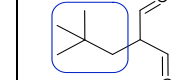
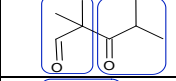
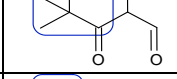
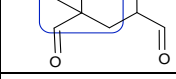
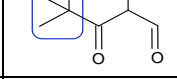
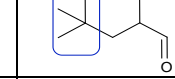
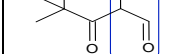
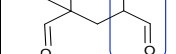


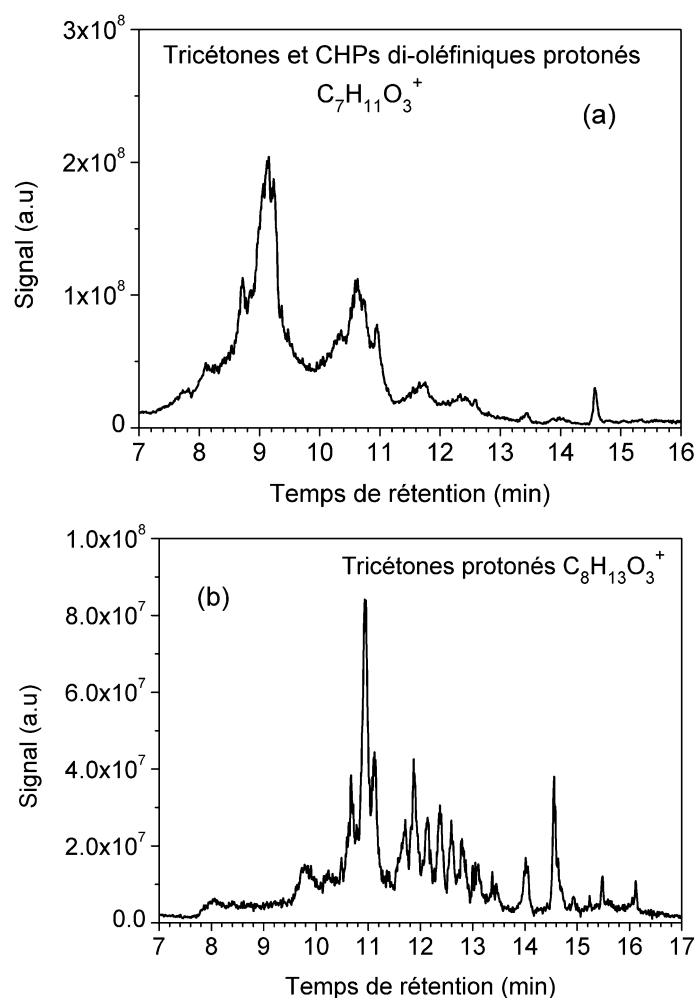
**Figure S.70. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères  $C_8H_{15}O_2^+$  ( $m/z$  143.1065) relatifs aux dicétones ( $C_8H_{14}O_2$ ) formés lors de l'oxydation de l'iso-octane dans le JSR (mélange *n*-heptane/iso-octane 2500/2500 ppm,  $P= 10$  atm,  $T= 600$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1.5$  s).**

**Tableau S.24. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dicétones ( $C_7H_{12}O_2$ ) issus de l'oxydation du *n*-heptane**

Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères dicétones $C_7H_{12}O_2$		
				
$C_6H_{11}O^+$ $m/z$ 99.0804	13.08			
$C_5H_9O^+$ $m/z$ 85.0647	11.30, 12.24, 12.69, 12.98, 13.38, 14.41, 14.61		/	
$C_4H_7O^+$ $m/z$ 71.0490	11.30, 11.80, 11.90, 12.44, 12.74, 12.98, 13.28, 13.38, 14.11, 14.51, 15.23, 15.35		/	
$C_5H_{11}^+$ $m/z$ 71.0854	15.49	/		/
$C_4H_9^+$ $m/z$ 57.0699	13.97, 14.19, 15.49			/
$C_3H_5O^+$ $m/z$ 57.0335	11.30, 11.80, 11.90, 12.44, 12.74, 12.98, 13.28, 13.38, 14.11, 14.51, 15.23, 15.35		/	

**Tableau S.25. Identification des fragments formés lors des analyses MS/MS (HCD 10 eV) des dicétones ( $C_8H_{14}O_2$ ) issus de l'oxydation de l'iso-octane**

Fragments	$t_R$ (min)	Exemples d'isomères dicétones $C_8H_{14}O_2$		
				
$C_7H_{13}O^+$ $m/z$ 113.0959	Traces à 15.37 et 15.42			
$C_5H_9O^+$ $m/z$ 85.0647	15.42 et 15.57			/
$C_5H_{11}^+$ $m/z$ 71.0854	Traces à 15.37 et 15.47		/	
$C_4H_7O^+$ $m/z$ 71.0490	12.01 et 15.42	/		/
$C_3H_9^+$ $m/z$ 69.0697	15.37, 15.47			/
$C_4H_9^+$ $m/z$ 57.0699	15.37 et 15.47		/	
$C_3H_5O^+$ $m/z$ 57.0335	Traces à 15.37 et 15.47			/



**Figure S.71. Signal UHPLC/HRMS (APCI positif) des isomères (a)  $C_7H_{11}O_3^+$  ( $m/z$  143.0700) relatifs aux tricétones et CHPs di-oléfiniques ( $C_7H_{10}O_3$ ) et (b)  $C_8H_{13}O_3^+$  ( $m/z$  157.0857) relatifs aux tricétones ( $C_8H_{12}O_3$ ) formés lors de l'oxydation du mélange *n*-heptane/iso-octane dans le JSR (2500/2500 ppm,  $P= 10$  atm,  $T= 600$  K,  $\phi=0.5$  et  $\tau= 1.5$  s).**







**Nesrine BELHADJ**

**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**

Résumé :

Depuis plusieurs décennies, la transition écologique et le développement durable sont au cœur des préoccupations des organisations mondiales. Ainsi, l'exploitation et la valorisation de la biomasse lignocellulosique, visant à diminuer la dépendance aux ressources fossiles et à réduire les émissions de gaz à effet de serre, voient leur importance grandir. Dans le domaine énergétique, la production de potentiels biocarburants (ex. éther diéthylique, éther dibutylique, tétrahydrofurane, n-pentane, n-hexane) est particulièrement importante. Ces derniers pouvant se présenter sous diverses structures chimiques, leur combustion et mécanismes de formation de leurs intermédiaires d'oxydation suscitent l'intérêt des chercheurs. Plusieurs dispositifs expérimentaux (réacteur auto-agité, moteur à combustion interne, machine à compression rapide) ont été utilisés pour oxyder des biocarburants dans la zone de flamme froide. Le développement d'une méthode chromatographique par couplage de la chromatographie en phase liquide et de la spectrométrie de masse haute résolution ont permis de caractériser des intermédiaires d'oxydation peu étudiés auparavant (hydroperoxydes, cétohydroperoxydes et molécules hautement oxygénées). Les profils des produits d'oxydation formés dans le réacteur auto-agité ont été comparés aux résultats de simulations utilisant des modèles cinétiques issus de la littérature. De plus, la comparaison entre les espèces chimiques formées dans les trois systèmes expérimentaux a démontré une similitude entre les processus chimiques de combustion dans chacun des systèmes, et ce malgré leurs différentes caractéristiques physiques.

Mots clés : spectrométrie de masse haute résolution (Orbitrap Q-Exacte), flamme froide, oxydation en phase gazeuse, chromatographie en phase liquide, réacteur auto-agité, moteur entraîné, machine à compression rapide

**Characterization of combustion intermediates, pollutants and highly oxygenated products by liquid chromatography and mass spectrometry orbitrap for the understanding of biofuel oxidation pathways**

Summary :

Since several decades, ecological transitions and sustainable development have been of great interest of global organizations. Thus, the exploitation lignocellulosic biomass aiming at decreasing the dependence on fossil resources and reducing greenhouse gas emissions, open the field of application in the energy sector, in particular the production of potential biofuels (e.g., diethyl ether, dibutyl ether, tetrahydrofuran, n-pentane, n-hexane). Because they have various chemical structures, their combustion and the mechanisms of formation of their oxidation intermediates are of interest to researchers. Several experimental devices (jet-stirred reactor, motored engine, rapid compression machine) have been used to oxidize biofuels under the cool flame regime. The development of a chromatographic method by coupling liquid chromatography and high-resolution mass spectrometry allowed the characterization of oxidation intermediates little studied before (hydroperoxides, ketohydroperoxides and highly oxygenated molecules). The profiles of the oxidation products formed in a jet-stirred reactor were compared to predictions of kinetic models found in the literature. In addition, comparison of the chemical species formed in the three experimental systems showed strong similarity, despite their different physical properties.

Keywords : high resolution mass spectrometry (Orbitrap Q-Exacte), cool flame, gas phase oxidation, Liquid phase Chromatography, jet-stirred reactor, motored engine, rapid compression machine



**Institut de Combustion, Aérothermique,  
Réactivité et Environnement**  
1C, Avenue de la Recherche Scientifique  
45071 Orléans, CEDEX 2

