HAL open science

Caractérisation des produits d'oxydation d'un monoterpène par spectrométrie de masse haute résolution : Formation de produits oxygénés complexes

Z Dbouk, N Belhadj, M Lailliau, R Benoit, P Dagaut

▶ **To cite this version:**

Z Dbouk, N Belhadj, M Lailliau, R Benoit, P Dagaut. Caractérisation des produits d'oxydation d'un monoterpène par spectrométrie de masse haute résolution : Formation de produits oxygénés complexes. Journées de la Section Régionale Centre-Ouest, Jun 2023, ORLEANS, France. hal-04414682

HAL Id: hal-04414682

https://univ-orleans.hal.science/hal-04414682v1

Submitted on 24 Jan 2024

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.

Public Domain

Caractérisation des produits d'oxydation d'un monoterpène par spectrométrie de masse haute résolution : Formation de produits oxygénés complexes

Z. DBOUK[1,2], N. BELHADJ[1,2], M. LAILLIAU[1,2], R. BENOIT[1], P. DAGAUT[1]
[1] CNRS, ICARE, 1C Avenue de la recherche scientifique, 45071 Orléans cedex 2
[2] Université d'Orléans, 6 Avenue du Parc Floral, 45000 Orléans, France

Les monoterpènes ($C_{10}H_{16}$) sont des composés organiques volatils [1] abondants dans l'atmosphère qui conduisent à la production d'aérosols organiques secondaires nuisant à la qualité de l'air [2]. Grâce à leur indice de cétane d'environ 20, ils sont également considérés comme possibles combustibles pour le transport terrestre [3]. Leurs cinétiques d'oxydation avec les oxydants atmosphériques (O_3, NO_x, …) ont été largement étudiées. Cependant, on trouve peu d'études concernant la combustion de ces espèces à basse température et à des températures intermédiaires. Dans le cadre de notre travail, une étude expérimentale sur l'oxydation du limonène a été menée dans un réacteur parfaitement agité à jets gazeux (JSR) [4] dans une large gamme de températures (520–800 K) et à pression atmosphérique. Le but de cette étude est d'étudier la cinétique de combustion des hydrocarbures cycliques insaturés, et de comprendre les différents mécanismes réactionnels qui interviennent pendant l'oxydation. Il peut en résulter l'élaboration de modèles cinétiques correspondants.

Les échantillons récupérés à partir de l'oxydation du limonène dans un JSR ont été analysés par plusieurs techniques analytiques telles que la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse quadripolaire (GC-MS), la spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (FTIR), la chromatographie liquide en phase inverse et à haute performance (RP-UHPLC) couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution (Orbitrap Q-Exactive®) ainsi que par injection directe dans le spectromètre de masse. Afin d'analyser le plus grand nombre possible de produits formés, deux sources d'ionisation douce à pression atmosphérique ont été utilisées (APCI et HESI).

Dans le but de faciliter la caractérisation des produits formés, plusieurs méthodes physico-chimiques ont été exploitées comme la réaction avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) qui permet de confirmer la présence des fonctions carbonyles dans une molécule et l'échange hydrogène/deutérium (H/D) qui permet de vérifier la présence des fonctions alcools (OH) ou hydroperoxides (OOH) dans une molécule. Par ailleurs, la spectrométrie de

masse en tandem (MS/MS) a été utilisée pour fournir des informations structurales sur les produits d'oxydation.

Le développement de nouveaux protocoles analytiques tels que la RP-UHPLC-HRMS, a permis de mettre en évidence les produits d'oxydation du limonène, c.-à-d. des cétohydroperoxydes ($C_{10}H_{14}O_3$), des éthers cycliques et des cétones ainsi que des aldéhydes ($C_{10}H_{14}O$). En plus des diones ($C_{10}H_{12}O_2$), nous avons caractérisé des molécules carbonylées résultant de l'oxydation des liaisons C=C endo ou exo cycliques du limonène via le mécanisme du Waddington ($C_9H_{14}O$ et $C_{10}H_{16}O_2$), et des produits de décomposition des cétohydroperoxydes à partir du mécanisme du Korcek ($C_9H_{12}O$). Des molécules hautement oxygénées ($C_{10}H_{14}O_{5\text{-}9}$) formées par réaction de plusieurs molécules de dioxygène avec des radicaux issus du biocarburant ont été aussi détectées.

1. Banthorpe, D.V., B.V. Charlwood, and M.J.O. Francis, *Biosynthesis of monoterpenes.* Chemical Reviews, 1972. **72**(2): p. 115-155.
2. Kanakidou, M., et al., *Organic aerosol and global climate modelling: a review.* Atmos. Chem. Phys., 2005. **5**: p. 1053.
3. Yanowitz, J., et al., *Compendium of experimental cetane numbers*. 2017, National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States).
4. Dagaut, P., et al., *A jet-stirred reactor for kinetic studies of homogeneous gas-phase reactions at pressures up to ten atmospheres (≈1 MPa).* Journal of Physics E: Scientific Instruments, 1986. **19**(3): p. 207-209.