

N° d'ordre : 42460

IMT LILLE DOUAI



UNIVERSITE DE LILLE 1



THESE

présentée en vue
d'obtenir le grade de

DOCTEUR

En Sciences de la Terre et de l'Univers

par

Lina ASLAN

DOCTORAT DELIVRE PAR L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Titre de la thèse :

**Dégradation atmosphérique de composés organiques multifonctionnels :
Les hydroxycétones et les aldéhydes insaturés**

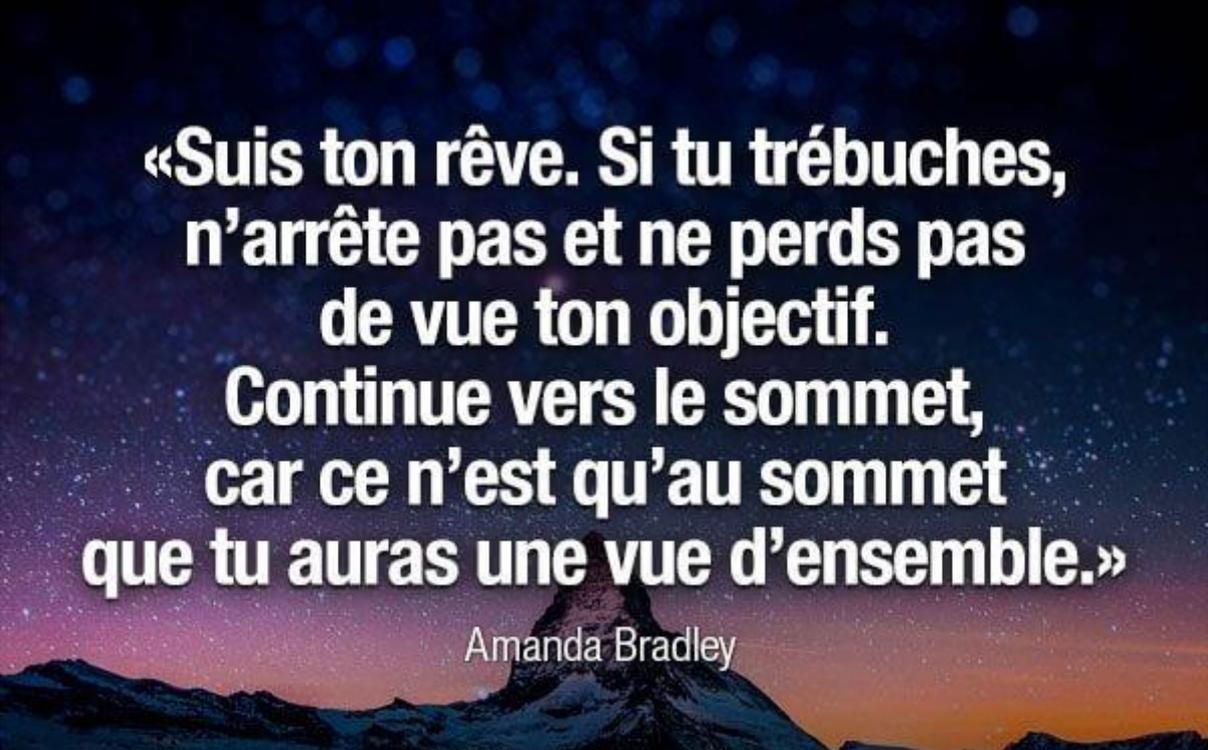
Soutenue publiquement le 6 novembre 2017 devant le jury d'examen :

Rapporteur	Wahid MELLOUKI, Directeur de recherche CNRS, ICARE, Orléans
Rapporteuse	Marie-Thérèse RAYEZ, Directrice de recherche émérite CNRS, ISM, Bordeaux
Examinatrice	Aline GRATIEN, Maître de Conférences, LISA, Créteil
Examineur	Iustinian G. BEJAN, Chercheur, CERNESIM, Iasi (Roumanie)
Co-directrice de Thèse	Christa FITTSCHEN, Directrice de recherche, PC2A, Lille
Directeur de Thèse	Alexandre TOMAS, Professeur, IMT Lille Douai

Laboratoire d'accueil :

Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement, IMT Lille Douai
Ecole Doctorale SMRE 104 (Lille I, Artois, ULCO, UVHC, Centrale Lille, IMT Lille Douai)

Thèse cofinancée par le Conseil Régional des Hauts-de-France



**«Suis ton rêve. Si tu trébuches,
n'arrête pas et ne perds pas
de vue ton objectif.
Continue vers le sommet,
car ce n'est qu'au sommet
que tu auras une vue d'ensemble.»**

Amanda Bradley

À ma famille...

À mon amour...

À mes amies...

Remerciements

Mon Dieu, merci !

Ce travail a été effectué au sein du département d'IMT-Lille-Douai (SAGE). Ce département est dirigé par Mr. Patrice CODDEVILLE que je remercie pour son accueil.

J'aimerais exprimer ma gratitude envers la Région des Hauts-de-France pour avoir financé cette étude de recherche doctorale.

Je remercie également les membres du jury de cette thèse. Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance envers Mr. Wahid MELLOUKI et Mme Marie-Thérèse RAYEZ d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, ainsi que Mr. Iustinian G. BEJAN et Mme Aline GRATIEN de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et de participer à ce jury de thèse.

Je souhaite remercier vivement mes directeurs de thèse Mr. Alexandre TOMAS et Mme Christa FITTSCHEN qui ont assuré un encadrement parfait et m'ont accordé une grande confiance. Merci pour leur très grande disponibilité et leur aide qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions. Toutes leurs qualités tant humaines que scientifiques ont fait de ces trois années une période merveilleuse.

J'exprime aussi mes remerciements à tous les membres du département SAGE que j'ai côtoyés pendant ces trois années en tant que permanents que non-permanents.

Cette thèse m'a également donné l'occasion d'effectuer un projet au Laboratoire à Synchrotron Soleil et un autre pour deux semaines en juillet au CEAM (Atmospheric chemistry group simulation chambers) en Espagne sous la direction de Mme Amalia MUNOZ à qui j'adresse toute ma reconnaissance pour m'avoir accueilli. Je remercie également l'équipe de CEAM qui a dirigé le travail que j'ai effectué pendant cette période, pour son aide et ses conseils précieux.

Plusieurs centaines de pages de rapports écrites... Le temps a passé vite et me voilà arrivée à écrire les derniers mots de mon manuscrit.

Mes derniers mots très particuliers iront vers mes bulles d'oxygènes, mes parents, Ibrahim et Zeinab, sans qui je n'en serais pas là, mon frère Ali et mes deux sœurs Yara et Angie (et son mari Ahmad). Malgré la distance lointaine avec le Liban, ils m'encourageaient fortement et m'écoutaient dans les moments difficiles. Je remercie de tout mon cœur, mon fiancé Ali TIBA de m'avoir soutenu et qui a pu supporter mes sauts d'humeurs pendant ces trois années difficiles, juste un mot « je t'aime beaucoup ».

Un immense merci à mes amies « Amies en Or » : Pamela (Em charbel), Waed, Walaa (bnt khalkhoulty), Maryam, Zeinab et Zahraa.

Je vous embrasse tous et je vous dédie ce travail.

Lina

Sommaire général

<i>Introduction générale</i>	1
<i>Chapitre I : Contexte atmosphérique</i>	9
1 Couches de l'atmosphère	12
2 Caractéristiques de la troposphère et pollution photo-oxydante	14
2.1 Composition chimique de la troposphère : Evolution des connaissances	14
2.2 Bilan radiatif terrestre.....	15
2.3 Pouvoir oxydant de la troposphère.....	17
2.3.1 L'ozone troposphérique (O ₃)	17
2.3.2 Le radical hydroxyle (OH [•])	20
2.3.3 Le radical nitrate (NO ₃)	21
2.3.4 L'atome de chlore Cl	22
3 Les Composés Organiques Volatils	23
3.1 Généralités sur les COV	23
3.1.1 Définition	23
3.1.2 Sources des COV	24
3.1.3 Evolution des émissions atmosphériques.....	26
3.1.4 Impacts sanitaires et environnementaux	28
3.2 Réactivité des COV	30
3.2.1 Oxydation amorcée par OH [•]	30
3.2.2 Mécanisme d'oxydation des COV par ozonolyse.....	32
3.2.3 La photolyse.....	32
4 Problématique des COV dans l'atmosphère : Objectifs de la thèse et démarche scientifique	33
Références du chapitre I	36
Liste des figures du chapitre I	38

Chapitre II : Cadre expérimental : Matériels et méthodes.....	39
1 Historique et différents types de chambres de simulation.....	42
1.1 Chambres souples.....	43
1.2 Chambres rigides.....	44
2 Chambre de simulation du département SAGE.....	44
2.1 Description.....	44
2.2 Conditionnement du réacteur.....	47
2.3 Introduction des réactifs.....	47
3 Les outils analytiques, leurs intérêts respectifs.....	48
3.1 Spectroscopie IRTF en cellule de White.....	48
3.2 Dispositif analytique DNPH-HPLC-UV.....	49
3.3 Chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	50
3.3.1 Système d'injection par préconcentration/thermodésorption.....	50
3.3.2 Système d'analyse GC-FTIR-FID.....	51
4 Cinétique des réactions avec Cl : la cinétique relative.....	51
Références du chapitre II.....	53
Liste des figures du chapitre II.....	55

Chapitre III : Réactivité des hydroxycétones.....57

1 Bibliographie : les hydroxycétones dans l'atmosphère.....	61
1.1 Sources et mesures atmosphériques.....	61
1.2 Réactivité atmosphérique.....	62
1.3 Choix des hydroxycétones étudiées.....	65
1.4 Caractéristiques physiques et chimiques et données cinétiques de la littérature.....	66
2 Etude de la réactivité de la 4H4M2P par photolyse.....	68
2.1 Travaux préliminaires.....	69
2.1.1 Etalonnage de la 4H4M2P.....	69
2.1.2 Stabilité de la 4H4M2P dans la chambre de simulation.....	70
2.2 Photolyse de la 4H4M2P.....	71
2.2.1 Méthodologie expérimentale.....	71

2.2.2	Etude cinétique sans et avec piègeur de radicaux OH [•]	71
2.2.3	Temps de vie troposphérique et rendement quantique	73
2.2.4	Produits de photolyse.....	75
2.2.4.1	Identification.....	75
2.2.4.2	Correction des concentrations en produits.....	76
2.2.4.3	Quantification des produits organiques	76
2.2.4.4	Rendement de CO.....	77
2.2.5	Mécanisme réactionnel	79
2.2.6	Modélisation et simulation des mécanismes proposés.....	82
3	Etude cinétique de la 4H4M2P avec l'atome de chlore	89
3.1	Conditions expérimentales et méthodologie	90
3.2	Résultats	93
3.3	Discussion	94
3.4	Implications atmosphériques.....	94
4	Etude des cinétiques de photolyse de la 4H3H et de la 5H2P	96
4.1	Conditions expérimentales	96
4.2	Travaux préliminaires	97
4.3	Etude cinétique sans et avec piègeur des radicaux OH.....	99
4.3.1	Cinétique de photolyse de la 4H3H	100
4.3.2	Cinétique de photolyse de la 5H2P.....	101
4.4	Temps de vie troposphérique et rendement quantique.....	101
4.4.1	Temps de vie pour 4H3H :.....	102
4.4.2	Temps de vie pour 5H2P :	102
5	Relations Structure-Réactivité	103
5.1	Photolyse	103
5.2	Cinétique avec le chlore	106
	Références du chapitre III.....	107
	Liste des figures du chapitre III	114
	Liste des tableaux du chapitre III.....	116

Chapitre IV : Dégradation atmosphérique des composés organiques biogéniques oxygénés : Les aldéhydes insaturés.....119

1	Bibliographie du trans-2-hexenal et du trans-2-pentenal.....	123
1.1	Sources des composés	123
1.2	Réactivité du T2H	124
1.2.1	Avec le radical OH.....	124
1.2.2	Avec le radical NO ₃	125
1.2.3	Avec l’ozone O ₃	125
1.2.4	Par photolyse.....	125
1.3	Réactivité du T2P	127
2	Objectifs.....	128
3	Etude de la photolyse du T2H et T2P	128
3.1	Conditions expérimentales et tests préliminaires	128
3.2	Cinétiques de photolyse	129
3.2.1	Etude cinétique du T2H	129
3.2.2	Etude cinétique du T2P.....	132
3.3	Temps de vie troposphérique	133
3.4	Etude des produits de disparition de T2H	134
3.4.1	Identification.....	134
3.4.2	Quantification	135
3.4.3	Rendement de formation de CO	136
3.5	Discussion	137
	Références du chapitre IV.....	139
	Liste des figures du chapitre IV.....	142
	Liste des tableaux du chapitre IV.....	143
	<i>Conclusion générale.....</i>	<i>145</i>

Introduction générale

La « planète bleue » appelée Terre est une planète très particulière. Tous les organismes vivants qui l'habitent se trouvent à l'intérieur d'une mince couche, qu'on appelle biosphère. Cette biosphère peut être divisée en trois couches : l'atmosphère (l'air), l'hydrosphère (l'eau) et la lithosphère (le sol).

Toutefois, c'est l'atmosphère, à cause de ses caractéristiques particulières, qui rend la planète habitable par les êtres humains, les animaux et les plantes tels qu'on les connaît.

S'il y a de la vie sur Terre, c'est grâce à l'atmosphère qui, malgré sa fragilité, lui sert de bouclier et d'environnement propre pour le développement de la vie. C'est un filtre qui nous protège des rayons ultraviolets (UV) dangereux, émis par le Soleil. Or, les activités humaines peuvent affaiblir ce bouclier. Comment ? !

La pollution de l'atmosphère définit une perturbation de l'atmosphère originelle par un événement extérieur pouvant entraîner des impacts plus ou moins importants sur la biosphère. Des épisodes de pollution d'origine naturelle ont eu lieu tout au long de l'histoire de la Terre avec les éruptions de volcans par exemple. Même si l'histoire de la pollution atmosphérique d'origine anthropique commence en théorie avec la domestication du feu durant la préhistoire, les premières traces encore visibles aujourd'hui datent de l'Antiquité où les peuples grecs et romains avaient commencé à polluer à grande échelle l'hémisphère nord avec des émissions issues de la métallurgie du cuivre et du plomb. Néanmoins, depuis la Révolution Industrielle et l'émergence puis la croissance de la société de consommation, la qualité de l'air s'est dégradée de plus en plus, suite à l'usage massif de combustibles fossiles comme source d'énergie, d'abord dans l'industrie puis, à partir des années 1950, dans les différents modes de transport. Le phénomène le plus visible est probablement le smog photochimique qui est devenu à la fois plus répandu et plus fréquent, touchant la plupart des grandes agglomérations au niveau mondial telles que Los Angeles, Mexico, Athènes, Milan mais également des villes françaises comme Paris, Marseille ou Grenoble. Après la fin de la seconde guerre mondiale, la communauté scientifique a commencé à s'intéresser au phénomène de pollution atmosphérique. Les premières mesures à Paris ont eu lieu dans les années 1950 et ont montré que la pollution était due à un nombre indéfini d'espèces polluantes. Certaines furent très vite identifiées, comme l'ozone ou les oxydes d'azote (NO et $\text{NO}_2 = \text{NO}_x$), d'autres un peu plus tard, comme les particules et les composés organiques volatils (COV).

Aujourd'hui, notre modèle de société de consommation se trouve en rupture avec un environnement naturel préservé et entraîne une pollution globale et locale de tous les milieux et en particulier de l'atmosphère.

En fait, il n'existe pas une pollution, mais des pollutions atmosphériques.

La pollution atmosphérique s'impose comme un sujet qui préoccupe de plus en plus les citoyens, les journalistes, les politiques et les gouvernements. Depuis le siècle dernier et jusqu'à une trentaine d'années (Chameides, Lindsay et al. 1988), les seules sources de pollution atmosphériques envisagées étaient celles dues aux activités humaines. Les espèces gazeuses émises naturellement dans l'atmosphère peuvent cependant elles aussi être dégradées et conduire à la production d'espèces nocives pour l'homme et son environnement.

Après avoir analysé des études portant sur des milliers d'hommes et de femmes suivis pendant plusieurs décennies par les experts du Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) et l'agence spécialisée de l'organisation mondiale de la santé (OMS), ils sont arrivés à la conclusion annoncée à Genève, par le directeur du CIRC, Christopher Wild que la pollution atmosphérique a été classée dans la catégorie « cancérogène certain » (Le Monde 17-10-2013).

Les alertes à la pollution atmosphérique sont nombreuses, comme en témoigne la presse : Le journal « le monde » a publié « *La pollution atmosphérique touche plus de huit citadins sur dix dans le monde. Et la situation continue de se dégrader, notamment dans les pays émergents* », la pollution de l'air est responsable de 48 000 morts chaque année en France ; c'est une nouvelle évaluation quantitative d'impact sanitaire publiée le 21 juin 2017 par Santé publique France et qui rappelle que la pollution atmosphérique constitue un problème de santé publique majeur, c'est la troisième cause de mortalité en France, derrière le tabac (78000 décès) et l'alcool (49000 décès).

En outre, « *92% de la population mondiale vit dans des lieux où les niveaux de qualité de l'air extérieur ne respectent pas les limites fixées par l'Organisation mondiale de la santé (OMS)* » C'est le résultat d'un rapport, intitulé *Pollution de l'air ambiant : une évaluation globale de l'exposition et de la charge de morbidité*, publié le 27 septembre 2016 par l'organisation des Nations unies sur la santé.

Maladies cardiovasculaires, cancers du poumon, accidents vasculaires cérébraux, maladies respiratoires aiguës... La pollution de l'air représente un «*risque environnemental majeur pour la santé*», estime l'OMS. Les personnes âgées, les femmes et les enfants sont les individus les plus vulnérables. L'organisation estimait déjà en 2012 à trois millions le nombre de décès prématurés provoqués chaque année dans le monde par la pollution de l'air extérieur. Combinée avec la pollution de l'air intérieur due à l'utilisation de combustibles ménagers polluants, le chiffre monte à 6,5 millions de décès.

En cause : «*Les modes de transport inefficaces, les combustibles ménagers, la combustion des déchets, les centrales électriques alimentées au charbon et les activités industrielles.*» L'activité humaine n'est pas la seule responsable. L'OMS cite l'exemple des tempêtes de sable dans les régions désertiques, qui peuvent avoir une influence sur la qualité de l'air.

D'ailleurs, le 25 septembre 2015, l'assemblée générale des Nations unies a adopté un programme de développement durable à l'horizon 2030, avec pour objectif, le souhait de réduire nettement le nombre de décès et de maladies dus à la pollution de l'air. De son côté, l'OMS a approuvé en mai 2016 une nouvelle «feuille de route» «*pour une action mondiale renforcée face aux effets néfastes de la pollution de l'air sur la santé*».

La communauté internationale focalise son attention depuis quelques années sur les COV, à l'origine de la pollution photochimique. Ces composés jouent un rôle très important dans la formation d'oxydants photochimiques secondaires tels que le peroxyacétylnitrate (PAN), l'ozone (O₃), le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), l'acide nitrique (HNO₃) et l'acide nitreux (HONO). Ils constituent, avec les oxydes d'azote, les précurseurs du « smog » photochimique. Les pics de pollution observés dans la plupart des grandes villes sont consécutifs à de fortes émissions de NO_x et de COV par le trafic automobile et d'autres activités anthropiques, et exercent des effets néfastes sur l'homme et sur l'environnement.

Cependant, l'ampleur de ces effets demeure mal appréhendée à cause d'un manque de données et d'informations concernant la réactivité de ces composés, dans les phases gazeuse et condensée. Au cours de ces dernières décennies, les études de la réactivité des COV en phase gazeuse se

sont beaucoup développées. Mais des recherches complémentaires sont nécessaires en particulier pour les composés multifonctionnels dont les études sont quasi inexistantes.

L'objet de ce travail est d'apporter des informations pertinentes sur le devenir atmosphérique de deux familles de COV multifonctionnels, les composés hydroxycarbonylés et les aldéhydes insaturés, afin d'enrichir les bases des données cinétiques et spectroscopiques concernant ces espèces et d'améliorer les modèles de chimie de l'atmosphère.

Ce travail se situe dans la continuité de travaux de recherche effectués depuis plusieurs années sur les réactions impliquant des COV oxygénés multifonctionnels (Bouzidi, 2014). Quelques dicétones et hydroxycétones ont été étudiés, notamment la voie de photolyse, mettant en évidence l'importance plus ou moins grande de cette voie dans l'atmosphère. Dans un premier temps, nous envisageons de poursuivre les investigations cinétiques et mécanistiques sur d'autres hydroxycétones, afin d'aboutir à une meilleure compréhension de la réactivité atmosphérique de ces espèces d'une part, et d'autre part déterminer l'effet de leur structure sur leur réactivité, notamment la position du groupement hydroxyle par rapport au carbonyle d'une part, et la longueur de la chaîne carbonée et sa ramification d'autre part. Dans un deuxième temps, ces travaux permettront de clarifier les éventuels désaccords dans les résultats de la littérature.

Dans le premier chapitre, je présente le contexte bibliographique de ce travail en décrivant la composition chimique de l'atmosphère ainsi que les réactions qui peuvent y avoir lieu. Puis je donne un aperçu général sur les composés organiques volatils et leur réactivité.

Dans le deuxième chapitre, je décris les techniques expérimentales et les méthodologies employées pour réaliser ce travail.

Dans le troisième chapitre, je présente les études cinétiques d'une série d'hydroxycétones (4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone (4H4M2P), 4-hydroxy-3-hexanone (4H3H) et 5-hydroxy-2-pentanone (5H2P)) par photolyse et avec l'atome de chlore à la température ambiante. Les résultats obtenus permettent de mieux comprendre le devenir des hydroxycétones dans la troposphère. Ce travail présente la première étude cinétique des hydroxycétones par photolyse. Cette étude est accompagnée d'une discussion concernant les relations structure-réactivité afin de comprendre l'effet de la structure sur la réactivité de ces composés par photolyse et d'estimer leur durée de vie dans la troposphère via leur dégradation par ce processus.

Il faut noter aussi que dans le cadre de ces travaux sur les hydroxycétones, nous avons eu l'opportunité de réaliser des expériences de photolyse complémentaires pour 3 composés, la 4H4M2P, la 4H3H et la 3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone (étudiée au laboratoire par Bouzidi et al., 2014), dans la chambre de simulation Euphore à Valencia (Espagne). Ces expériences ont eu lieu lors d'un séjour de deux semaines en juillet 2017, via un financement Eurochamp 2020. Du fait de la réalisation tardive de ces expériences, les résultats ne sont pas présentés dans ce travail.

Le quatrième chapitre commence par une étude bibliographique générale sur les aldéhydes insaturés et les composés choisis à étudier. Cette partie est consacrée à la présentation des résultats expérimentaux préliminaires concernant les cinétiques de photolyse de deux aldéhydes insaturés, le trans-2-hexenal et le trans-2-pentenal. Ces résultats sont comparées avec les rares études de la littérature afin d'estimer l'importance de la voie de la photolyse pour ces espèces d'origine biogénique.

Enfin, ce manuscrit se termine avec une conclusion synthétique des principaux résultats obtenus et propose des pistes de recherche futures.

Chapitre I : Contexte atmosphérique

Sommaire du chapitre I

1 Couches de l'atmosphère.....	12
2 Caractéristiques de la troposphère et pollution photo-oxydante.....	14
2.1 Composition chimique de la troposphère : Evolution des connaissances	14
2.2 Bilan radiatif terrestre.....	15
2.3 Pouvoir oxydant de la troposphère.....	17
2.3.1 L'ozone troposphérique (O ₃)	17
2.3.2 Le radical hydroxyle (OH [•])	20
2.3.3 Le radical nitrate (NO ₃)	21
2.3.4 L'atome de chlore Cl	22
3 Les Composés Organiques Volatils.....	23
3.1 Généralités sur les COV.....	23
3.1.1 Définition	23
3.1.2 Sources des COV	24
3.1.3 Evolution des émissions atmosphériques.....	26
3.1.4 Impacts sanitaires et environnementaux	28
3.2 Réactivité des COV	30
3.2.1 Oxydation amorcée par OH [•]	30
3.2.2 Mécanisme d'oxydation des COV par ozonolyse.....	31
3.2.3 La photolyse.....	32
4 Problématique des COV dans l'atmosphère : Objectifs de la thèse et démarche scientifique	33
5 Références du chapitre I	36
6 Liste des figures du chapitre I	38

La qualité de l'air est fortement associée à la qualité de vie des populations. L'étude de la qualité de l'air est basée sur la description de la composition chimique des basses couches de l'atmosphère en interaction directe avec la biosphère et sur la connaissance des processus physico-chimiques qui ont lieu en son sein. Une vue d'ensemble des aspects liés à l'étude de la qualité de l'air sera donnée dans cette partie, afin de montrer comment celle-ci est liée aux phénomènes de pollution. Après une brève description de la structure verticale de l'atmosphère, notre attention se focalisera sur la troposphère et sur les processus physico-chimiques s'y déroulant (ces derniers sont décrits avec plus de détails dans les ouvrages/articles suivants : (Delmas et al. 2005) ; (Atkinson et al. 2000) ; (Atkinson et al. 2006).

1 Couches de l'atmosphère

L'atmosphère est un mélange de gaz et de particules entourant le globe. Les constituants majeurs de l'atmosphère sont l'azote (78,1 % volumiques), l'oxygène (21,0 %) et l'argon (0,9 %). La quantité de vapeur d'eau atmosphérique varie de 0 à 3 %, le reste, moins de 0,1%, contient un grand nombre d'espèces en très faibles concentrations : le dioxyde de carbone, les gaz rares et des espèces à l'état de trace comme le méthane (1,6 ppm) et le formaldéhyde (10^{-4} à 10^{-3} ppm).

La structure verticale de l'atmosphère peut être décrite de plusieurs façons en fonction du choix du paramètre physico-chimique à représenter. Ainsi la pression, la température, l'humidité relative, la composition chimique ou les processus physico-chimiques permettent de délimiter une superposition de couches. De tous ces paramètres, c'est la température qui sert le plus souvent à caractériser cette succession de couches (La Figure I - 1 présente la structure verticale de l'atmosphère (troposphère, stratosphère, mésosphère et thermosphère) avec les variations de pression et température avec l'altitude). En effet, tous ses profils verticaux possèdent des caractéristiques communes même si, en raison des échanges thermiques avec la surface, ils peuvent présenter des variations importantes dans les basses couches. En se limitant à l'évolution de la température en fonction de l'altitude, l'atmosphère peut être décrite comme une superposition de quatre régions thermiques délimitées par des couches de transition de faible épaisseur.

La couche la plus proche du sol, dans laquelle nous vivons, est la troposphère. Son épaisseur varie de 13 à 25 km selon les régions. Elle est très riche en eau et contient 10 % de l'ozone

atmosphérique. L’ozone qui y est contenu est au contact des espèces vivantes avec lesquelles il agit comme une espèce irritante et polluante. Il est alors qualifié de « mauvais ozone » en raison de ses effets néfastes sur la santé humaine et sur les végétaux.

La couche suivante est appelée stratosphère et s’étend jusqu’à 50 km d’altitude environ. C’est dans cette couche que se concentre 90 % de l’ozone de l’atmosphère. L’ozone dans ce cas agit comme une couche protectrice en absorbant les rayonnements ultra-violetts solaires très énergétiques (UVB, $\lambda < 290 \text{ nm}$) : dans le langage usuel, on l’appelle la couche d’ozone et cet ozone, au contraire de l’ozone troposphérique, est qualifié de « bon ozone ».

Les couches les plus externes de l’atmosphère, la mésosphère et la thermosphère, s’étendent de 50 à 100 km d’altitude. Beaucoup moins denses que les deux premières couches.

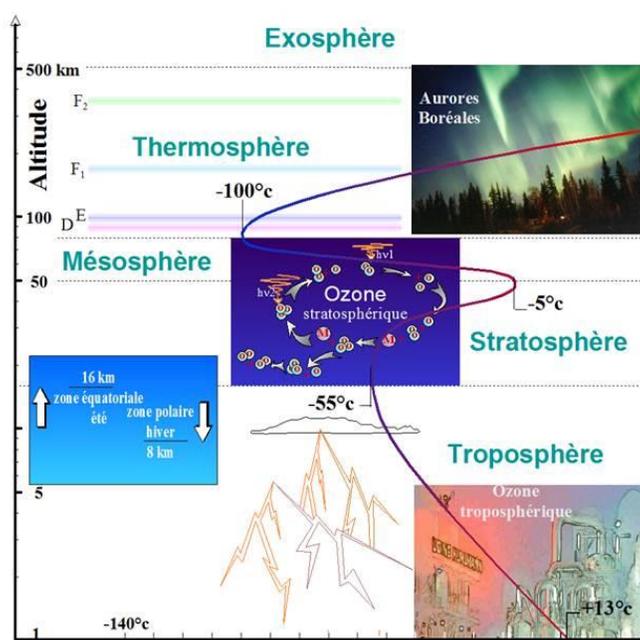


Figure I - 1 : Structure verticale de l’atmosphère en fonction du signe de gradient de température (education.meteofrance.fr).

Dans la troposphère, la température décroît assez régulièrement à un taux moyen de 6° par kilomètre, cette décroissance est toutefois variable suivant les saisons et les latitudes. Cette couche peut être divisée en deux sous-couches en fonction des réponses des particules d’air aux

influences de la surface : la troposphère libre dans laquelle l'écoulement de l'air est de type laminaire, et la couche limite atmosphérique où le mouvement de l'air est turbulent. Ainsi, cette dernière est fortement influencée par les échanges thermiques avec la surface.

Au-dessus de la troposphère, dans la stratosphère, la température croît de manière importante jusqu'à une altitude d'environ 60 km. Dans la mésosphère, cette évolution s'inverse et à partir de 100 km environ, la température augmente de nouveau au sein de la thermosphère où elle peut dépasser 100°C.

2 Caractéristiques de la troposphère et pollution photo-oxydante

Les composés chimiques présents dans l'atmosphère interagissent directement ou indirectement avec la biosphère suivant un ensemble de processus physico-chimiques dont les plus importants se déroulent dans la troposphère. La chimie troposphérique est alimentée à la fois par les émissions provenant de la surface et par les composés présents dans l'atmosphère. En effet, le terme « air pur » est fréquemment utilisé pour décrire un air « naturel » exempt de tout polluant, or cet air pur, qui ne serait constitué exclusivement que d'azote (N_2) et d'oxygène (O_2), n'existe pas et n'a jamais existé naturellement. La composition réelle de l'atmosphère résulte de processus physiques (combustion, évaporation, condensation, dégazage des roches, etc.), biologiques (les émissions des plantes, fermentation, etc.) et chimiques complexes.

2.1 Composition chimique de la troposphère : Evolution des connaissances

L'atmosphère, constituée de « vapeurs », était considérée comme le siège de formation des météores (Dictionnaire de l'Académie Française, 1694). C'est Antoine-Laurent de Lavoisier qui donne à la fin du XVIII^{ème} siècle, la première composition de l'air : « La définition de la composition de l'air découle de ce programme de recherche : l'air de l'atmosphère n'est pas un élément, c'est-à-dire un corps simple, mais un mélange de plusieurs gaz. L'air de l'atmosphère est composé d'un quart environ d'air déphlogistiqué ou air éminemment respirable [l'oxygène] et de trois quarts d'un air méphitique et nuisible [l'azote]. ». Depuis l'époque de Lavoisier, des méthodes d'analyse de plus en plus sophistiquées ont permis de préciser la composition de l'atmosphère et, dans le cas qui nous intéresse, de la troposphère. Les deux gaz précédemment cités, auxquels s'ajoute l'argon (Ar), sont les trois principaux gaz présents dans l'atmosphère et

ils représentent plus de 99,9% de la contribution totale de tous les constituants gazeux de la troposphère.

Coexistant avec l'oxygène, l'azote et l'argon, il existe une multitude d'espèces gazeuses présentes à des concentrations très faibles : les gaz en traces. Malgré leurs faibles concentrations, ils peuvent influencer fortement les équilibres chimiques et photochimiques. La concentration de ces espèces gazeuses dépend principalement de la situation géographique, de l'ensoleillement et des conditions climatiques (Lelieveld, Crutzen et al. 1998). La chimie troposphérique concerne l'étude des processus qui se produisent dans la troposphère et par lesquels des composés à l'état de traces, provenant de sources naturelles et anthropiques, sont notamment oxydés. Un grand nombre de ces composés est issu de sources naturelles (dites biogéniques). D'autres, tels que les NO_x et certains COV sont principalement générés par les activités humaines (sources anthropiques). L'ensemble des composés émis directement dans l'atmosphère sont nommés polluants primaires par opposition aux polluants secondaires qui résultent de réactions chimiques et physico-chimiques se produisant dans l'atmosphère.

2.2 Bilan radiatif terrestre

Le rayonnement solaire que reçoit la Terre est sa seule source d'énergie. Il est composé d'ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est courte (inférieure à $4 \mu\text{m}$ et majoritairement situées dans le domaine visible). Une partie (environ 30%) est réfléchiée vers l'espace par l'atmosphère, les nuages et par la surface terrestre. Le reste (environ 70%) est absorbé en partie par l'atmosphère (23%) et en partie par la surface (sol et océans) (47%) qui sont ainsi chauffés. Cette énergie absorbée est réémise sous forme d'un rayonnement électromagnétique de grande longueur d'onde (supérieur à $4 \mu\text{m}$), c'est-à-dire dans l'infrarouge dit 'thermique'.

En moyenne, la Terre est en équilibre thermique (elle ne se refroidit ni ne se réchauffe), elle émet donc vers l'espace, dans l'infrarouge thermique, une énergie égale à celle qu'elle a absorbée.

La partie la plus énergétique du rayonnement solaire n'atteint pas la troposphère car elle a été absorbée par les molécules constitutives des couches externes de l'atmosphère : les rayonnements de longueurs d'onde inférieures à 170 nm sont intégralement absorbés dans la thermosphère et la mésosphère par le dioxygène et le diazote et les longueurs d'onde comprises entre 190 et 290 nm sont absorbées par l'ozone de la stratosphère. La troposphère ne reçoit donc

que les rayonnements de longueur d'onde supérieure à 290 nm. Or ceux de longueur d'onde supérieure à 800 nm (domaine IR et au-delà) ne sont pas assez énergétiques pour avoir une incidence photochimique. Seuls les domaines du proche UV et du visible (290-800 nm) pourront donc initier les réactions chimiques.

Certains éléments présents dans l'atmosphère (gouttelettes d'eau, cristaux de glace et différents gaz) ont la propriété d'absorber le rayonnement infrarouge. L'effet de serre repose sur cette propriété. Les gaz mis en cause sont dits 'gaz à effet de serre (GES).

Une partie de l'énergie réémise dans l'infrarouge thermique par la surface est donc absorbée par ces éléments. Le résultat est un réchauffement naturel et permanent de la basse atmosphère qui conduit à une température moyenne de +15°C.

Participent essentiellement à ce processus :

- Certains gaz atmosphériques, principalement la vapeur d'eau et le gaz carbonique, mais aussi le méthane, l'ozone, l'oxyde nitreux N_2O et les CFC (chlorofluorocarbures, qui ont longtemps servi de gaz réfrigérant et de gaz propulseur pour les parfums et peintures par exemple).
- Certains aérosols (mot formé du préfixe grec *aêr*, « air », et de *sol*, du mot « solution »). Ce sont des petites gouttelettes ou des particules en suspension dans l'air

La Figure I - 2 présente le flux solaire hors atmosphère et au niveau de la mer avec indication des gaz qui filtrent ce rayonnement selon la longueur d'onde. Les radiations solaires qui arrivent à pénétrer jusque dans la troposphère sont situées dans le domaine visible et proche UV entre 290 et 800 nm. Ce rayonnement initie et entretient les réactions photochimiques. De ce fait, le processus de photolyse peut s'avérer déterminant dans le devenir atmosphérique de toute molécule présentant une absorption dans le domaine 290-800 nm.

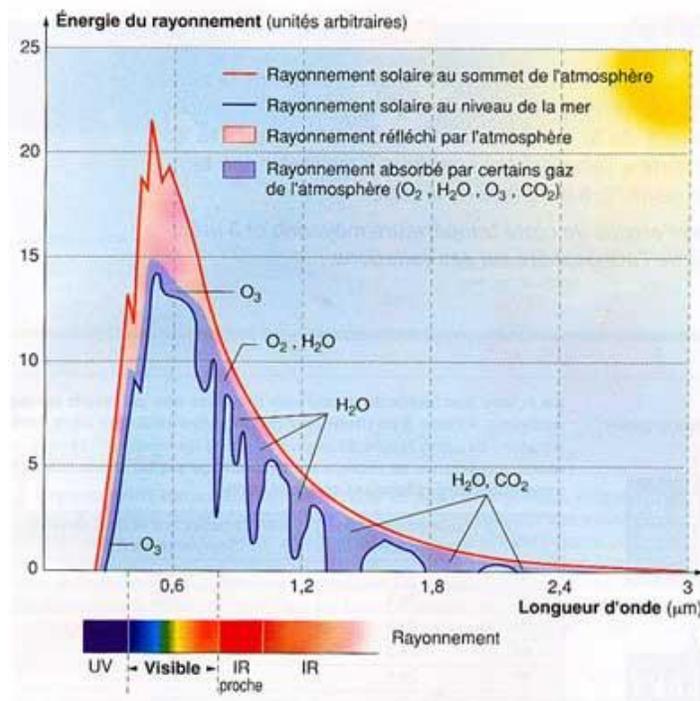


Figure I - 2 : Rayonnement solaire mesuré au sommet de l'atmosphère et au niveau de la mer (n-te-serveur.univ-lyon1.fr)

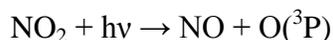
2.3 Pouvoir oxydant de la troposphère

La troposphère est un milieu oxydant ; ainsi, la plupart des espèces chimiques présentes sont éliminées suite à des réactions d'oxydation. Ces processus jouent un rôle essentiel sur la composition de l'atmosphère en constituants traces et contrôlent leur durée de vie atmosphérique. De façon indirecte, ils contribuent au changement climatique via la formation de GES (CO₂, O₃) et d'aérosols. De plus, ces transformations chimiques conduisent à la formation des polluants secondaires comme, par exemple, l'ozone troposphérique, le nitrate de peroxyacétyle (PAN), l'acide nitrique, etc. Les principaux agents oxydants responsables de l'initiation de ces processus chimiques sont le radical hydroxyle (OH[•]), le radical nitrate (NO₃) et l'ozone (O₃).

2.3.1 L'ozone troposphérique (O₃)

Dans la troposphère, l'ozone est un polluant secondaire. 10% de l'O₃ présent dans la troposphère provient de la stratosphère, le reste est le résultat de réactions chimiques et photochimiques intégrant les oxydes d'azote.

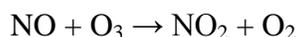
D'après la Figure I - 3 ci-dessous, le dioxyde d'azote NO_2 peut se dissocier en monoxyde d'azote, NO , et en oxygène atomique dans son état fondamental, $\text{O}(^3\text{P})$ pour des radiations inférieures à 420 nm :



L'oxygène atomique réagit alors avec le dioxygène pour produire de l'ozone :

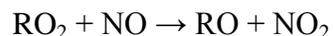
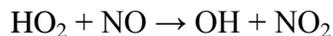


Cette réaction est la principale voie de formation d'ozone dans la troposphère. L'ozone, une fois formé, ré-oxyde le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote selon la réaction :



Il s'établit alors un équilibre dynamique entre NO_2 , NO et O_3 , appelé cycle de Leighton.

Une autre source d'ozone troposphérique provient des échanges entre la stratosphère, riche en ozone (concentration moyenne d'environ 10 ppm) et la troposphère au niveau des moyennes et hautes latitudes. Mais les concentrations d'ozone calculées en ne tenant compte que de l'équilibre de Leighton et des échanges stratosphère - troposphère ne suffisent pas à expliquer les concentrations réellement observées dans la troposphère. Il existe en effet dans la troposphère des réactions qui perturbent le cycle de Leighton : ce sont les réactions impliquant les radicaux peroxydes RO_2 et HO_2 , très réactifs et issus de l'oxydation des COV, comme nous le verrons dans le paragraphe traitant du devenir atmosphérique des COV. Ces réactions permettent la reconversion du NO en NO_2 sans consommer d'ozone :



Le cycle de Leighton ainsi perturbé conduit à une accumulation nette d'ozone dans la troposphère. La photo-oxydation des COV en présence de suffisamment d'oxydes d'azote est par conséquent à l'origine d'une production d'ozone troposphérique. Néanmoins, l'efficacité de cette production dépend de nombreux facteurs, comme la nature des COV considérés, les conditions météorologiques, mais également du rapport des concentrations entre COV et NO_x (Brown et al.

1977). Ainsi, si la concentration en NO_x est faible ($[\text{COV}]/[\text{NO}_x] > 15$), les radicaux OH sont mal recyclés et la concentration en COV a peu d'influence sur le cycle de Leighton. C'est le cas de zones rurales très éloignées des sources de NO_x . Au contraire, si la concentration en NO_x est importante ($[\text{COV}] / [\text{NO}_x] < 4$), NO_2 réagit avec les radicaux OH, empêchant l'oxydation des COV et par conséquent la production d'ozone :



où M représente un tiers corps (N_2 ou O_2). Cette situation est typique des zones urbaines très polluées. Le cas de figure le plus favorable pour la production d'ozone correspond au rapport $4 < [\text{COV}] / [\text{NO}_x] < 15$, c'est-à-dire un milieu riche en NO_x , mais pas au point de titrer les radicaux OH. Ce cas est caractéristique des zones rurales situées sous le panache des villes.

L'ozone a une durée de vie suffisamment longue lui permettant de survivre durant la nuit. Récemment, la concentration moyenne de l'ozone troposphérique a augmenté due à l'émission accrue de COV anthropogéniques et de NO_x . Cette concentration présente par ailleurs une dépendance géographique : elle est égale à 30 - 40 ppb dans les zones rurales, où l'émission des COV et des NO_x est plus faible que dans les régions urbaines où la concentration d' O_3 peut atteindre 80 à 150 ppb (Finlayson-Pitts et al. 1999).

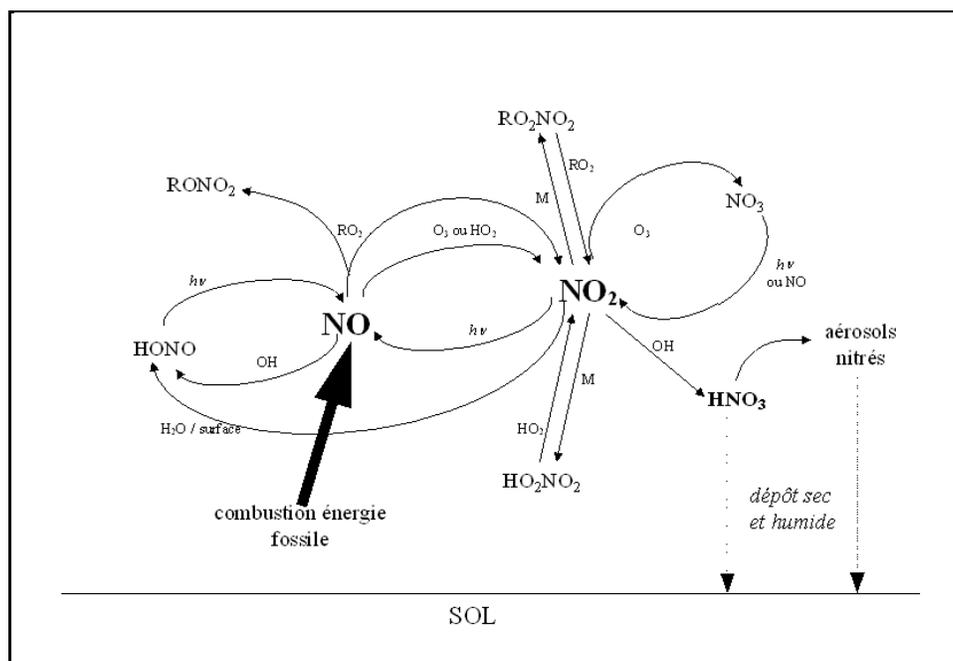


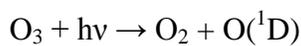
Figure I - 3 : Schéma illustrant les principales réactions des NO_x dans la troposphère [Jenkin et al, 2000].

2.3.2 Le radical hydroxyle (OH•)

Les radicaux hydroxyles sont les espèces diurnes les plus actives de la troposphère. Ils réagissent avec la plupart des composés organiques et sont considérés comme les principaux « nettoyeurs » de l'atmosphère à cause de leur forte capacité d'oxydation. Ceci rend la durée de vie atmosphérique de ces espèces vis-à-vis de leur dégradation par le radical OH• très courte.

Les sources

Les radicaux OH• proviennent essentiellement de la photolyse de l'ozone dans la troposphère. Sous l'action d'un rayonnement suffisamment énergétique ($\lambda < 310$ nm), l'ozone est dissocié en dioxygène et en oxygène atomique dans un état excité, O(¹D) :



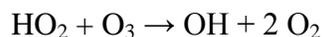
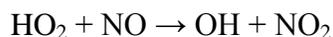
L'oxygène O(¹D) ainsi formé peut réagir avec la vapeur d'eau et donner des radicaux hydroxyles :



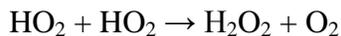
Une seconde source, plus minoritaire, correspond à la photolyse de l'acide nitreux, HONO et de H₂O₂, où le radical OH• peut être formé selon les réactions :

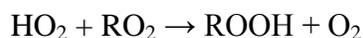


De plus, les radicaux HO₂ générés à partir de la photo-oxydation du monoxyde de carbone (CO) et des COV (dont la photolyse directe), peuvent également conduire à la formation de radicaux OH• selon les réactions suivantes :

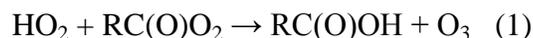


En plus, la réaction de HO₂ + (HO₂ ou RO₂) peut conduire à la formation des composés de type peroxyde qui à son tour aboutit à la production des radicaux OH• :





Il faut noter que les produits de la réaction $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$ sont différents lorsque R est plus complexe ($\text{R} = \text{RC}(\text{O})$). Le radical HO_2 réagit alors avec le radical $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2$ selon trois voies réactionnelles (Jenkin et al. 2007) :



Dans le cas de concentrations en NO_x faibles, la réaction (3) peut devenir une source importante de radicaux OH^\bullet .

Enfin, une troisième source avérée de production de radicaux OH^\bullet est la réaction d'ozonolyse des alcènes dans l'atmosphère, notamment durant la nuit (Atkinson et al. 2000).

Les puits

Les principaux puits des radicaux OH^\bullet sont l'oxydation du CH_4 , du CO et des COV. Cependant, bien qu'un radical OH^\bullet soit initialement détruit, la présence de NO dans l'atmosphère conduit généralement à une régénération d'un ou plusieurs radicaux OH^\bullet (Finlayson-Pitts et al. 2000).

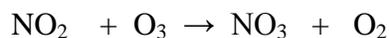
Les radicaux OH^\bullet sont consommés aussi par la réaction avec le dioxyde d'azote comme déjà mentionné dans le paragraphe précédent,



qui conduit à la formation d'acide nitrique HNO_3 .

2.3.3 Le radical nitrate (NO_3)

Comme nous l'avons vu, les radicaux OH^\bullet sont formés surtout de jour par photolyse de l'ozone. Un autre oxydant important de la troposphère est le radical nitrate. Ce radical se forme selon la réaction :



Compte tenu de la forte absorption de NO_3 par le rayonnement visible, la photolyse de NO_3 est importante en journée (durée de vie diurne de NO_3 de quelques secondes) selon les réactions :



Les concentrations diurnes de NO_3 sont donc très faibles et son activité a principalement lieu la nuit. La nuit, les concentrations en NO_3 peuvent augmenter atteignant quelques pptv (typiquement 20 pptv).

Son puits principal est la réaction avec le monoxyde d'azote : $\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2 \text{NO}_2$

Le radical nitrate est d'autre part en équilibre avec le pentoxyde de diazote N_2O_5 :

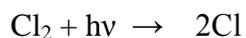
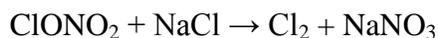
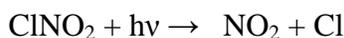
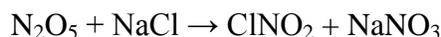


Ce dernier constitue un réservoir de radicaux nitrate. Il peut en outre s'hydrolyser au contact de surfaces humides et former de l'acide nitrique :



2.3.4 L'atome de chlore Cl

Sa présence est principalement observée dans les atmosphères marines ou côtières. Il se forme par des réactions faisant intervenir des aérosols de sel marin selon le mécanisme suivant :



En 1998, Spicer et al. ont effectué différentes mesures de la concentration de Cl dans la zone côtière de Floride et ils ont trouvé une valeur maximale de $1,3 \times 10^5 \text{ atomes.cm}^{-3}$ au lever du soleil. En région côtière, la concentration peut donc atteindre $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ (Keene et al. 2007). Des quantités importantes de précurseur ClONO_2 ont aussi été observées en zone continentale, jusqu'à 1400 km de la côte (Thornton et al. 2010), et avec des concentrations importantes détectées au

cours de la majorité des nuits (jusqu'à $[\text{ClNO}_2] = 800$ pptv) (Mielke et al. 2011). Même si la concentration de Cl^\bullet est très faible par rapport à celle d' OH^\bullet , sa réactivité est souvent plus importante. Par conséquent, le matin, le taux de production de Cl^\bullet pourrait dépasser de façon significative la production de radical OH^\bullet par photolyse de l'ozone, conduisant vraisemblablement à une augmentation de la production de O_3 (Thornton et al. 2010; Mielke et al. 2011). Les processus d'oxydation des COV initiés par Cl^\bullet peuvent donc être compétitifs par rapport à ceux avec OH^\bullet dans les régions marines où la concentration de Cl^\bullet est suffisamment élevée.

3 Les Composés Organiques Volatils

Les COV constituent l'une des catégories de polluants les plus difficiles à appréhender dans la problématique de la pollution atmosphérique : on trouve des espèces chimiques différentes regroupées sous différentes familles comme les alcanes, les alcènes, les aldéhydes et les cétones. Les COV sont au cœur des phénomènes de pollution atmosphérique qui regroupent un ensemble de réactions chimiques très complexes. Toutefois, le réacteur chimique que constitue l'atmosphère fonctionne selon un schéma général dont les principales caractéristiques sont à présent connues. Afin de discuter ultérieurement de la place tenue par les COV dans ce réacteur et de dégager les points encore mal connus de la chimie atmosphérique, dans un premier temps, nous allons détailler dans cette partie les sources, les impacts et les différents puits concernant les COV une fois émis dans la troposphère.

3.1 Généralités sur les COV

3.1.1 Définition

Un composé organique est dit volatil si sa tension de vapeur dans les conditions normales de température et de pression est suffisamment élevée pour qu'il se trouve presque totalement à l'état de vapeur.

En outre, la définition d'un composé organique volatil (COV) repose à la fois sur des critères chimiques et physiques. En effet, les COV sont tout d'abord des composés organiques, c'est-à-dire des composés contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs autres éléments tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes (fluor, chlore, brome, iode), le soufre, le phosphore, le silicium, etc. De plus, les COV se caractérisent par leur grande volatilité : ils

passent facilement de l'état liquide à l'état gazeux, dans les conditions normales de pression et de température.

Ainsi, une définition précise, et souvent reprise, est celle de la directive européenne (Journal officiel, 1999) du 11 mars 1999, qui a défini un COV en se basant sur la pression de vapeur saturante : "*tout composé organique (composé contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates inorganiques) ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières*".

En fait, les composés organiques volatils regroupent une multitude de substances appartenant à différentes familles chimiques.

3.1.2 Sources des COV

Les sources d'émissions de COV sont très diverses.

On trouve d'une part les sources naturelles à partir des végétaux, des océans, etc.. La végétation est la source la plus importante et représente à elle seule 98% des émissions naturelles, estimée à l'échelle du globe à 1150 TgC par an. En second, on trouve les océans avec une estimation de 15-25 TgC par an (Kettle et al. 2000; Simó al. 2002).

La biosphère terrestre joue un rôle essentiel dans le cycle global du carbone. Bien que les échanges gazeux des plantes soient dominés par l'émission et l'absorption de dioxyde de carbone, vapeur d'eau et oxygène, les plantes produisent et émettent également une autre classe de composés : les composés organiques volatils biogéniques (COVB) (Padhy et al. 2005). Par ailleurs, les émissions de COVB à partir de la végétation dépendent de la température (Owen et al. 2002). A l'échelle globale, les COV émis (Tg/an) dans l'atmosphère sont essentiellement d'origine naturelle (à environ 90 %), le reste – environ 10 % – sont d'origine anthropique (Guenther et al. 1995). Ces estimations ont de grandes incertitudes mais soulignent l'importance des émissions naturelles qui dépassent d'un ordre de grandeur les sources anthropiques à l'échelle du globe. Les COV émis par la végétation comportent un large éventail de produits comprenant principalement des hydrocarbures, parmi lesquels l'isoprène (l'élément le plus abondamment émis par les écosystèmes à l'échelle globale. Il s'agit également de la molécule la plus volatile de cette famille. En raison de l'abondance de ses émissions, de sa grande réactivité,

il est à ce jour le COVB le plus étudié aussi bien par la communauté des biologistes que par les chimistes de l'atmosphère) et les monoterpènes sont considérés comme étant les plus abondants et les plus réactifs dans les processus photochimiques. À l'exception de ces derniers, tous les autres composés organiques volatils biogéniques comprennent des sesquiterpènes mais surtout des familles de composés oxygénés (aldéhydes, cétones, alcools, acides ...). Par leur diversité et l'importance de leurs émissions, les COV biogéniques peuvent prendre une part non négligeable dans la complexe chimie de fond se déroulant dans la troposphère.

D'autre part, on trouve des sources anthropiques (Figure I - 4):

- Les sources domestiques comme la fumée de cigarettes, les activités de peintures, l'utilisation de déodorants et parfums, le nettoyage des habits ou de la vaisselle ... ;
- Les sources industrielles telles que la production d'énergie, la cogénération et le chauffage urbain, la combustion dans l'industrie... ;
- Les transports routiers et autres sources mobiles.

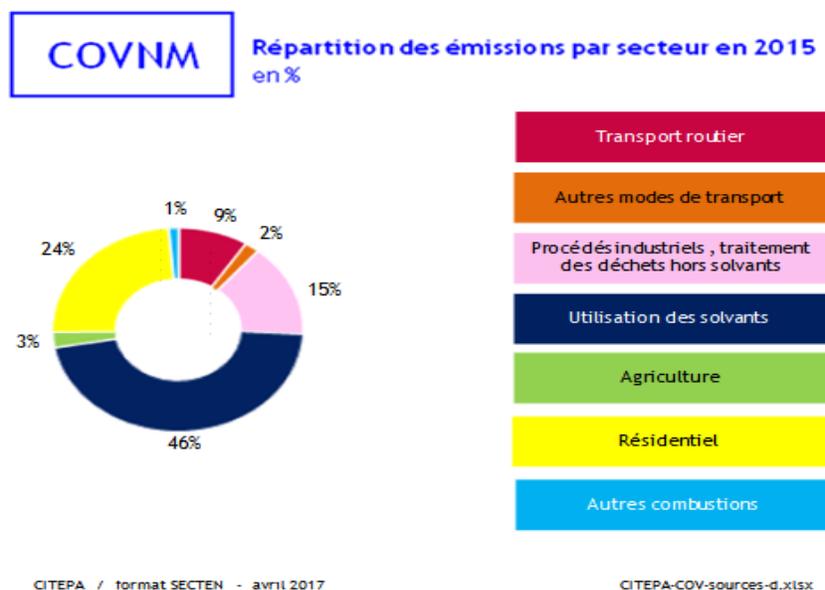


Figure I - 4 : Sources d'émissions des COVNM par secteur en France métropolitaine en kt par an d'après (CITEPA 2017)

3.1.3 Evolution des émissions atmosphériques

Il est important de préciser que les émissions de COVNM biotiques de l'agriculture et des forêts sont présentées hors total national des données du CITEPA. Ces émissions "hors bilan" contribuent aussi aux réactions photochimiques dans l'atmosphère conduisant en particulier, à la formation d'ozone troposphérique. Les données du CITEPA (Figure I - 5) montrent que les émissions anthropiques de COV en France ont nettement baissé au cours du temps. En effet, alors qu'elles dépassaient les 2500 kT en 1988, elles n'atteignent plus que 734 kt en 2011. Le niveau d'émission actuel est en-deçà de l'objectif prévu pour 2010 (objectif fixé à 1050 kt) par la directive NEC*. Cette diminution concerne tous les secteurs d'activité : - 88% pour le transport routier, - 79% pour le secteur de la transformation d'énergie, - 50% pour le résidentiel/tertiaire et- 47% pour l'industrie manufacturière. En 1990, le secteur du transport routier prédominait largement avec 42% des émissions totales alors qu'en 2012, celui-ci ne représente plus que 10% des émissions totales. En 2012, le résidentiel/tertiaire est le premier secteur émetteur de COVNM avec 41% des émissions totales. L'utilisation de solvants à usage domestique ou dans le bâtiment (peintures, colles, etc.) est la principale source de ces émissions, la combustion du bois dans les petits équipements domestiques contribue également significativement.

La baisse des émissions constatée entre 1988 et 2013 s'explique pour chacun des secteurs d'activité (cf. détail ci-dessous Figure I - 5).

Transport routier : la baisse constatée est liée, d'une part, à l'équipement des véhicules essence en pots catalytiques depuis 1993 qui deviennent de plus en plus performants auquel s'ajoute la gestion des évaporations de ces véhicules équipés de filtre à charbon actif dans les réservoirs, d'autre part, à la part croissante de véhicules diesel moins émetteurs de COVNM.

Résidentiel/tertiaire : les produits contenant des solvants sont substitués par des produits à plus faible teneur ou sans solvant. Des progrès sont également accomplis dans le domaine de la combustion de la biomasse du fait du renouvellement du parc par des appareils plus performants et moins émetteurs.

Industrie manufacturière : d'importants progrès ont été réalisés dans de nombreux secteurs pour réduire les émissions à la source, et diverses techniques de réduction ont été mises en œuvre sur certains procédés.

Transformation d'énergie : des améliorations ont été obtenues en matière de stockage et de distribution des hydrocarbures.

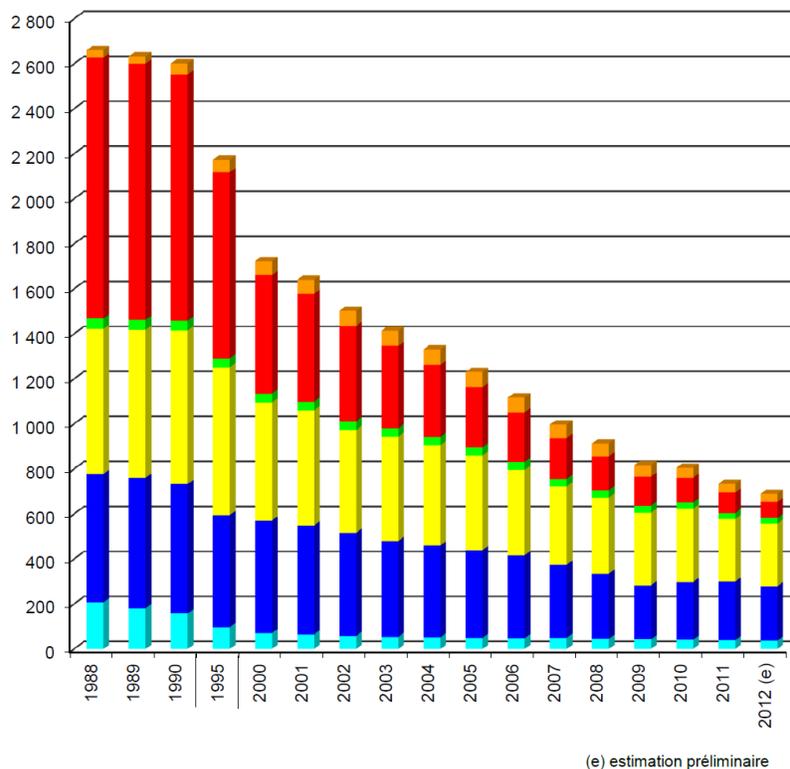


Figure I - 5 : évolution de la répartition des émissions par secteur d'activité en France métropolitaine en $kt\ an^{-1}$ (Site internet CITEPA)

Les taux et l'évolution d'émission des COVB sont très variables selon les espèces et dépendants de paramètres biotiques (métabolisme, physiologie de la plante etc.) et abiotiques (température, intensité du rayonnement solaire, humidité et autres paramètres physiques). La lumière et le rayonnement solaire sont deux facteurs importants qui contrôlent la croissance des plantes et influencent les émissions de COVB.

Cette source est en particulier stimulée par des températures et une luminosité plus élevées en été, favorisant notamment la photosynthèse, et plus généralement l'activité biologique. Au mois de juillet, plus de 30 % des émissions totales proviennent de cette source (d'après les résultats publiés des analyses liées à des mesures réalisées sur une année en région parisienne).

3.1.4 Impacts sanitaires et environnementaux

La réactivité des COV peut tout d'abord être la cause de pics de pollution d'ozone en période de forte activité photochimique. La concentration de fond de l'ozone dans la troposphère est de l'ordre de 50 ppb (Marenco et al. 1994), mais elle peut localement s'élever à plusieurs centaines de ppb. D'autre part, la concentration en ozone de fond connaît une augmentation régulière depuis le début de l'ère préindustrielle (augmentation de 1,6 % par an en moyenne) puisqu'elle était seulement de 10 ppb il y a un siècle (Marenco et al. 1994). Cette évolution laisse présager de plus fortes concentrations d'ozone dans le futur. Or, plusieurs effets nocifs de l'ozone dans la troposphère sont répertoriés. Des études épidémiologiques ont montré que la pollution à l'ozone entraîne pour l'homme des irritations des yeux et des voies respiratoires, qui peuvent être graves chez les enfants et les sujets asthmatiques (Figure I - 6). Des concentrations élevées en ozone ont également un effet de dépérissement sur la végétation (les forêts de pins et certaines cultures sont particulièrement sensibles) car elles semblent diminuer l'activité photosynthétique des plantes.

La pollution photochimique est aussi une cause de production d'espèces chimiques en phase gazeuse, directement ou indirectement toxiques pour les êtres vivants. La dégradation des COV peut en effet conduire à la production d'espèces réputées cancérigènes comme les PAN (nitrates de peroxyacyles), à des espèces ayant des effets sur l'activité chimique de l'atmosphère à plus grande échelle comme les cétones, et à des espèces acides, responsables d'un abaissement du pH des eaux de pluie (Mouvier et al. 1994).

Enfin, la pollution photo-oxydante est source d'aérosols. Certains produits formés par oxydation des COV dans l'atmosphère sont très peu volatils et peuvent se condenser sous forme d'aérosols organiques secondaires (AOS). On connaît par exemple depuis longtemps un phénomène de brouillard au-dessus des forêts des Vosges, visible à des kilomètres de distance, et appelé « la ligne bleue des Vosges ». Les effets sur la santé et l'environnement des AOS sont encore mal évalués. Les événements de formation d'AOS dans l'atmosphère sont récurrents et ont été observés dans de nombreux environnements. Les aérosols atmosphériques sont couramment associés aux maladies respiratoires, à la réduction de la visibilité, aux retombées acides et au changement climatique (Robert et al. 2004). Leur diamètre semble être un facteur très important pour l'impact sur la santé de l'homme puisque plus les particules sont fines, et plus elles pénètrent en profondeur dans les voies respiratoires : les particules de diamètre inférieur à 2,5

μm peuvent ainsi atteindre les plus petites ramifications des bronches, les bronchioles (Robert et al. 2004). D'autre part, la composition de ces aérosols est très mal connue et pourrait révéler la présence de composés toxiques.

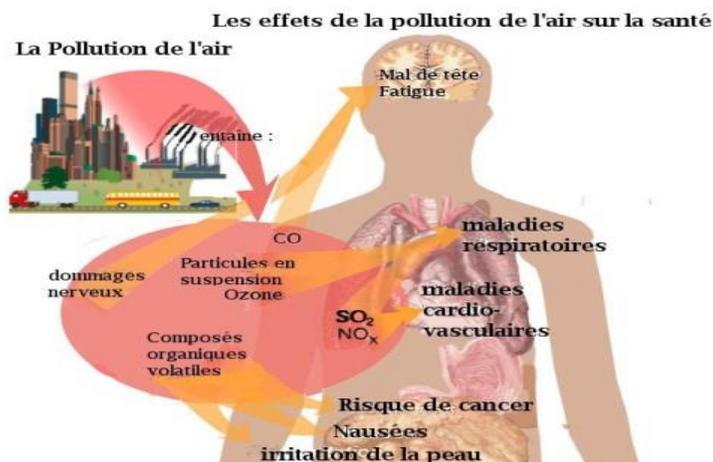


Figure I - 6 : Schéma général des effets de la pollution de l'air (dont les composés organiques volatils) sur la santé de l'homme

Des études récentes montrent que pour les populations infantiles en milieu urbain et rural, l'exposition à l'acétaldéhyde et au toluène était significativement associée à un risque plus élevé d'asthme (Hulin et al. 2010). Les résultats de (Hulin et al. 2010) suggèrent qu'une exposition continue à des polluants peut être impliquée dans l'asthme même à faible exposition. Les composés aromatiques tel que les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes) possèdent également des effets associés à l'asthme (Hulin et al. 2010; Le Cann et al. 2011).

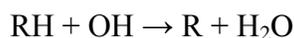
L'Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail (AFSSET) (AFSSET 2007), dans son rapport « Valeurs guides de qualité d'air intérieur », a classé le formaldéhyde (un des COVO les plus répandus dans l'atmosphère et dont les sources de productions sont variées, incluant la photo-oxydation des COV) comme un irritant des voies aériennes supérieures lorsqu'il est inhalé. Une irritation des yeux, du nez et de la gorge par le formaldéhyde peut apparaître dès $0,3 \text{ mg m}^{-3}$ pour des expositions uniques (études contrôlées chez le volontaire, de quelques minutes à 5 heures), et de $0,12 \text{ mg m}^{-3}$ pour des expositions chroniques via l'air intérieur. Le formaldéhyde est aussi à l'origine du cancer nasopharynx chez l'homme (AFSSET 2007). En milieu rural, une relation entre l'asthme et l'exposition au formaldéhyde a été observée (Hulin et al. 2010).

3.2 Réactivité des COV

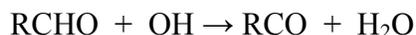
Sous l'action de quelques espèces oxydantes de l'atmosphère (essentiellement les radicaux OH^\bullet , NO_3^\bullet et Cl^\bullet , et l'ozone) ainsi que par photolyse directe, les composés organiques volatils subissent des dégradations/oxydations au travers de mécanismes réactionnels complexes. La réactivité des COV est très variable d'un composé à l'autre, selon les fonctions chimiques portées par la molécule. Ainsi, le méthane, peu réactif, présente une durée de vie d'environ cinq ans dans la troposphère, alors que l'isoprène, très réactif, a une durée de vie troposphérique de quelques heures seulement. Nous décrivons dans la suite les principales voies de dégradation des COV dans la troposphère.

3.2.1 Oxydation amorcée par OH^\bullet

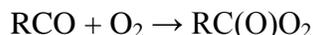
Les radicaux OH^\bullet réagissent avec quasiment tous les COV de l'atmosphère par arrachement d'un atome d'hydrogène ou par addition sur un double liaison, conduisant à la formation de radicaux alkyles R ou hydroxyalkyles RH (OH) :



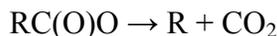
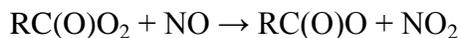
Par exemple, dans le cas particulier des aldéhydes, c'est l'hydrogène aldéhydique qui est principalement arraché pour conduire à la formation d'un radical acyle RCO :



Le radical acyle réagit avec le dioxygène de l'air pour former un radical peroxyacyle $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2$:

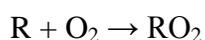


En présence de NO_2 , le radical peroxyacyle est en équilibre avec une espèce hautement toxique et qui agit comme réservoir de NO_x , le nitrate de peroxyacyle (PAN : $\text{RC}(\text{O})\text{OONO}_2$). Le radical $\text{RC}(\text{O})\text{O}_2$ peut aussi réagir avec NO en formant un radical carboxyle, qui lui-même se décompose en CO_2 et en un radical alkyle :



Dans le cas particulier des alcènes, le radical OH^\bullet peut s'additionner sur la double liaison éthylénique et cette voie est souvent majoritaire par rapport aux réactions d'arrachement d'hydrogène. Le radical OH^\bullet peut s'additionner sur l'un ou l'autre des deux carbones éthyléniques, mais, en général, l'addition la plus favorable est celle qui conduit au radical le plus substitué.

En définitive, quelques soient les composés considérés, leurs réactions avec OH^\bullet conduisent à la production de radicaux alkyles. Ces derniers réagissent très rapidement et de manière univoque avec l'oxygène de l'air selon l'addition :



D'après la littérature, les radicaux peroxydes RO_2^\bullet évoluent dans la troposphère vers des radicaux alcoxydes RO^\bullet pour conduire à des COV oxygénés porteurs de fonction carbonyles et/ou hydroxyles. Un schéma simplifié est donné en Figure I - 7.

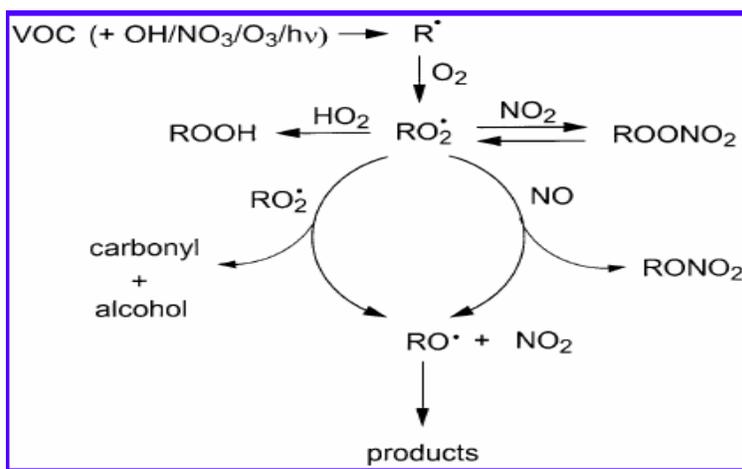


Figure I - 7 : Schéma global de photo oxydation des COV (Atkinson and Arey et al. 2003)

3.2.2 Mécanisme d'oxydation des COV par ozonolyse

Les composés insaturés peuvent réagir avec l'ozone par réaction d'addition sur la liaison $\text{C}=\text{C}$ pour former un ozonide primaire. Ce dernier est thermiquement instable et va rapidement se décomposer en un composé carbonyle plus léger et en un composé instable appelé intermédiaire de Criegee. Ce dernier peut réagir de différentes façons et former différents produits tels que :

- un intermédiaire de Criegee stabilisé suite à des collisions, qui peut ensuite réagir avec l'eau ou avec des composés organiques oxygénés formant respectivement un α -hydroxyhydroperoxyde et un ozonide secondaire ;

- un radical hydroxyle et un radical alkyle qui va réagir suivant les mêmes mécanismes détaillés précédemment.

3.2.3 La photolyse

Un composé présent dans la troposphère peut être photolysé s'il absorbe efficacement le rayonnement solaire, entraînant une rupture homolytique d'une de ses liaisons chimiques. On observe dans ce cas la formation d'espèces radicalaires très réactives qui peuvent initier d'autres réactions chimiques dans la troposphère. De ce fait, ces processus représentent des sources importantes de radicaux libres et ainsi leur rôle dans la chimie atmosphérique est primordial.

Cette voie de dégradation est d'une façon générale très minoritaire pour les COV et présente un impact environnemental faible, sauf pour certains composés bien spécifiques comme les aldéhydes et les cétones qui absorbent les radiations de longueurs d'onde supérieures à 290 nm.

La vitesse d'un tel processus est caractérisée par la grandeur J , fréquence de photolyse qui s'exprime en s^{-1} . Cette grandeur est fonction de trois paramètres :

$$J(\lambda, T, P) = \int_{\lambda} \sigma(\lambda, T) \times \Phi(\lambda, T, P) \times F(\lambda) d\lambda$$

- $\sigma(\lambda, T)$ est la section efficace d'absorption (en cm^2 molécule $^{-1}$) de la molécule considérée à la longueur d'onde λ ; ce paramètre traduit la capacité de la molécule à absorber le rayonnement ; il dépend de la température T .

- $\Phi(\lambda, T, P)$ est le rendement quantique de la molécule considérée, il représente le rapport entre le nombre de molécules évoluant selon le processus de photolyse par le nombre de photons absorbés. Φ varie en fonction de λ et de T , mais également de la pression P (donc de l'altitude).

- $F(\lambda)$ est le flux actinique (photon $cm^{-2} s^{-1}$), reçu par la molécule, dépendant des conditions locales.

La photolyse constitue un puits important pour les composés carbonylés présents dans la troposphère : par exemple 45-64% pour l'acétone (Seco et al. 2007) et elle représente seulement 10% des puits totaux d'acétaldéhyde, contre 88% pour l'oxydation OH. Le taux de photolyse moyen du formaldéhyde est plus qu'un ordre de grandeur plus rapide que celui de l'acétaldéhyde (Anderson et al. 1996). Ainsi, la photolyse est le puit majoritaire du formaldéhyde sous des conditions de fort d'ensoleillement.

4 Problématique des COV dans l'atmosphère : Objectifs de la thèse et démarche scientifique

La pollution atmosphérique induite par les COV est un problème qui préoccupe les pouvoirs publics et les populations de tous les pays en raison des effets néfastes qu'elle engendre sur la santé de l'homme et son environnement.

Afin de mettre en place des stratégies efficaces permettant d'améliorer la qualité de l'air, il est essentiel d'évaluer avec précision la transformation chimique des COV dans l'atmosphère, ces données étant nécessaires pour compléter les modèles atmosphériques utilisés aussi bien pour les prévisions de qualité de l'air que pour l'élaboration des textes réglementaires. C'est dans ce contexte que se situe ce travail qui porte sur :

- L'étude cinétique de quelques hydroxycétones, une sous famille des COV carbonylés, par la photolyse et avec l'atome de chlore dans les conditions atmosphériques ;
- L'étude cinétique de deux aldéhydes insaturés par la photolyse.

L'objectif de la thèse est double : d'une part contribuer à une meilleure connaissance de la réactivité d'une famille de COV oxygénés particuliers, les hydroxycétones, d'autre part clarifier le devenir de deux aldéhydes insaturés dans l'atmosphère.

→hydroxycétones :

La photooxydation des hydroxycétones a été décrite dans quelques travaux de recherche mais les études de dégradation atmosphérique d'hydroxycétones $\geq C_6$ sont très rares. Dans le but d'aboutir à une meilleure compréhension de la réactivité des hydroxycétones vis-à-vis des atomes Cl et par photolyse, nous allons choisir quelques composés ciblés à étudier. Les résultats

devraient permettre d'établir des relations structure-réactivité, c.à.d. déterminer l'effet de la structure d'une hydroxycétone sur sa réactivité, notamment la position du groupement hydroxyle par rapport au carbonyle d'une part, et la longueur de la chaîne carbonée et sa ramification d'autre part. La voie de photolyse est souvent considérée comme négligeable ; toutefois, des travaux récents effectués au département SAGE ont montré que pour certains composés assez peu réactifs avec OH^\bullet , la photolyse pouvait être majoritaire (Bouzidi et al. 2014). Dans un premier temps, la 3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone (3H3M2B) présente une réactivité faible avec OH^\bullet et une photoactivité relativement importante, suffisante pour rendre sa photolyse majoritaire dans l'atmosphère avec un rendement quantique global dans l'atmosphère de l'ordre de 10% et une durée de vie d'environ 5 jours. A l'inverse, pour la 4-hydroxy-2-butanone (4H2B), c'est principalement la réaction avec le radical OH^\bullet qui va contrôler son devenir atmosphérique. Ces différences de réactivité observées pour la 3H3M2B et la 4H2B montrent que la réactivité des composés hydroxycarbonylés est fortement dépendante de leur structure chimique.

Par conséquent, la photolyse des composés hydroxycétones pourrait être un processus compétitif à leurs dégradations par le radical OH^\bullet , surtout pour les composés dont le temps de vie troposphérique par rapport à OH^\bullet est relativement long.

→ *Aldéhydes insaturés* :

Les aldéhydes insaturés sont des COV oxygénés d'origine biogénique qui ont été détectés dans l'atmosphère à des concentrations de l'ordre de quelques ppbv. Les connaissances sur la réactivité chimique de ces composés sont limitées et incomplètes. En étudiant l'importance de la voie de photolyse sur leur devenir atmosphérique, notre but est de clarifier le devenir atmosphérique pour deux composés de cette famille : le trans-2-hexenal et le trans-2-pentenal.

Stratégie :

En termes de démarche scientifique, nous nous efforcerons de déterminer l'intégralité de la chaîne réactionnelle des composés choisis, c'est-à-dire :

- Les constantes de vitesse de dégradation de ces espèces par photolyse, par réaction avec les atomes de chlore ; ceci permettra d'évaluer la durée de vie du COV dans l'atmosphère.

- Les produits de dégradation de ces espèces, sous l'action des mêmes processus d'oxydation ; ceci permettra d'élaborer des mécanismes réactionnels pour évaluer l'impact atmosphérique des composés étudiés.
- Remettre en perspective toutes ces données réactionnelles afin d'obtenir une vision la plus globale possible du devenir des composés étudiés dans l'atmosphère et de tirer *in fine* des relations structure-activité.

Répondre à ces différentes exigences nécessite donc de pouvoir décorrélérer la réactivité des composés choisis selon les différentes voies d'oxydation dans l'atmosphère. Nous avons choisi pour cela une approche expérimentale par simulation atmosphérique, une chambre souple en Téflon que nous allons détailler dans le chapitre suivant. D'autre part, l'identification, la caractérisation et la quantification des produits de dégradation requièrent un panel de méthodes analytiques variées et adaptées qui seront également présentées dans ce chapitre.

5 Références du chapitre I

Atkinson et al. "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II—gas phase reactions of organic species." *Atmospheric Chemistry and Physics* 6.11 (2006): 3625-4055.

Atkinson et al. "Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review." *Atmospheric Environment* 37 (2003): 197-219.

Atkinson et al. "Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x." *Atmospheric environment* 34.12 (2000): 2063-2101.

Bouzidi et al. "Photolysis of 2, 3-pentanedione and 2, 3-hexanedione: kinetics, quantum yields, and product study in a simulation chamber." *Atmospheric environment* 82 (2014): 250-257.

Brown et al. "Quantitative coronary arteriography: estimation of dimensions, hemodynamic resistance, and atheroma mass of coronary artery lesions using the arteriogram and digital computation." *Circulation* 55.2 (1977): 329-337.

Delmas et al. *Physique et chimie de l'atmosphère*. Belin, 2005.

Finlayson-Pitts et al. *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*. Academic press, 1999.

Guenther et al. "A global model of natural volatile organic compound emissions." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 100.D5 (1995): 8873-8892.

Hulin, M., D. Caillaud, and I. Annesi-Maesano. "Indoor air pollution and childhood asthma: variations between urban and rural areas." *Indoor air* 20.6 (2010): 502-514.

Jenkin et al. "Investigation of the radical product channel of the CH₃C(O)O₂+HO₂ reaction in the gas phase." *Physical Chemistry Chemical Physics* 9.24 (2007): 3149-3162.

Keene et al. "Inorganic chlorine and bromine in coastal New England air during summer." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112.D10 (2007).

Le Cann et al. "Indoor environment and children's health: recent developments in chemical, biological, physical and social aspects." *International journal of hygiene and environmental health* 215.1 (2011): 1-18.

Lelieveld et al. "Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane." *Tellus B* 50.2 (1998): 128-150.

Marenco et al. "Evidence of a long-term increase in tropospheric ozone from Pic du Midi data series: Consequences: Positive radiative forcing." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 99.D8 (1994): 16617-16632.

Mielke et al. "Observation of ClNO₂ in a mid-continental urban environment." *Environmental science & technology* 45.20 (2011): 8889-8896.

Mouvier et al. *La pollution atmosphérique: un exposé pour comprendre, un essai pour réfléchir*. Flammarion, 1994.

Owen et al. "Light dependency of VOC emissions from selected Mediterranean plant species." *Atmospheric environment* 36.19 (2002): 3147-3159.

Padhy et al. "Isoprene emission from tropical tree species." *Environmental Pollution* 135.1 (2005): 101-109.

Seco et al. "Short-chain oxygenated VOCs: Emission and uptake by plants and atmospheric sources, sinks, and concentrations." *Atmospheric Environment* 41.12 (2007): 2477-2499.

Spicer et al. "Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air". *Nature* (1998), 394 (6691), 353-356.

Thornton et al. "A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry." *Nature* 464.7286 (2010): 271.

6 Liste des figures du chapitre I

Figure I - 1 : Structure verticale de l'atmosphère en fonction du signe de gradient de température (education.meteofrance.fr).....	13
Figure I - 2 : Rayonnement solaire mesuré au sommet de l'atmosphère et au niveau de la mer (nte-serveur.univ-lyon1.fr).....	17
Figure I - 3 : Schéma illustrant les principales réactions des NOx dans la troposphère [Jenkin et al, 2000].	19
Figure I - 4 : Sources d'émissions des COVNM par secteur en France métropolitaine en kt par an d'après (CITEPA 2017)	25
Figure I - 5 : évolution de la répartition des émissions par secteur d'activité en France métropolitaine en kT an-1 (Site internet CITEPA).....	27
Figure I - 6 : Schéma général des effets de la pollution de l'air (dont les composés organiques volatils) sur la santé de l'homme	29
Figure I - 7 : Schéma global de photo oxydation des COV (Atkinson and Arey et al. 2003)	31

Chapitre II : **Cadre expérimental : Matériels et méthodes**

Sommaire du chapitre II

1	Historique et différents types de chambres de simulation	42
1.1	Chambres souples	43
1.2	Chambres rigides	44
2	Chambre de simulation du département SAGE	44
2.1	Description	44
2.2	Conditionnement du réacteur.....	47
2.3	Introduction des réactifs	47
3	Les outils analytiques, leurs intérêts respectifs	48
3.1	Spectroscopie IRTF en cellule de White	48
3.2	Dispositif analytique DNPH-HPLC-UV	48
3.3	Chromatographie en phase gazeuse (CPG)	50
3.3.1	Système d'injection par préconcentration/thermodésorption.....	50
3.3.2	Système d'analyse GC-FTIR-FID	51
4	Cinétique des réactions avec Cl : la cinétique relative	51
	Références du chapitre II	53
	Liste des figures du chapitre II	55

Afin de contribuer à une meilleure compréhension du devenir atmosphérique des COV et d'examiner la relation entre les émissions de polluants gazeux et la qualité de l'air observée, la chimie atmosphérique est simulée à l'aide de différentes installations expérimentales.

Cette simulation atmosphérique emploie généralement des réacteurs photochimiques fermés ou ouverts dans lesquels pression et température sont contrôlées, proches des conditions atmosphériques. Les atmosphères simulées sont affranchies des paramètres météorologiques et des émissions complexes qui se produisent dans l'atmosphère réelle. Ceci nous permet d'étudier des systèmes chimiques simplifiés et malgré tout extrapolables à la réactivité dans la troposphère. Un des réacteurs très largement utilisés est la **chambre de simulation atmosphérique** (CSA).

Nous avons choisi d'utiliser cette technique pour réaliser nos études réactionnelles et ainsi tenter de répondre à quelques-unes des nombreuses questions de chimie atmosphérique encore en suspens. En effet, les CSA permettent, selon les expériences menées, de déterminer les constantes de vitesse de réaction (utilisation de la méthode relative) et d'établir les schémas réactionnels de dégradation des COV.

Avant de décrire notre réacteur et son dispositif analytique complet autorisant la mesure d'un grand nombre d'espèces chimiques, nous nous proposons de rappeler très brièvement l'historique et les différents types de chambres de simulation existantes.

1 Historique et différents types de chambres de simulation

Peu après la deuxième guerre mondiale, à Los Angeles (Californie), afin de connaître les effets néfastes de la pollution atmosphérique sur les plantes et sur la santé, une première grande chambre d'exposition a été construite (Haagen-Smit et al. 1952).

Ensuite, au milieu des années 1970, Pitts et al, à Riverside (Californie) construisent la première chambre de simulation atmosphérique dédiée à l'étude des processus atmosphériques (Barnes and Rudzinski 2006), suivi par la chambre de Tsukuba au Japon en 1979 (Akaogi et al. 1979). Le nombre de chambres de simulation atmosphérique développées dans les laboratoires n'a cessé d'augmenter par la suite.

La littérature recense plusieurs types de chambres de simulation à travers le monde. En se basant sur le matériau de construction, la source d'irradiation, le volume du réacteur et le contrôle de la température et de la pression, on peut distinguer deux types de chambres de simulation atmosphérique.

1.1 Chambres souples

Les chambres souples sont construites à partir de films de polymères inertes tels que le Téflon™ (transparent au rayonnement UV), surtout celles de grandes tailles, car cette matière est facile à manipuler et relativement bon marché.

Ce type de chambre peut être classé dans deux catégories :

- les chambres ayant un volume très important (jusqu'à 200 m^3) et qui sont exposées directement à la lumière du soleil. C'est le cas, par exemple, du photoréacteur européen EUPHORE (Figure II - 1) du CEAM (Centro de Estudios Ambientales del Mediterraneo) de Valence en Espagne (Becker et al. 1996). Il existe d'autres chambres de ce type comme en Allemagne (SAPHIR, Carter et al. 2005), HELIOS à Orléans, une chambre hémisphérique de 90 m^3 en Téflon FEP (inaugurée le 21 juin 2013).

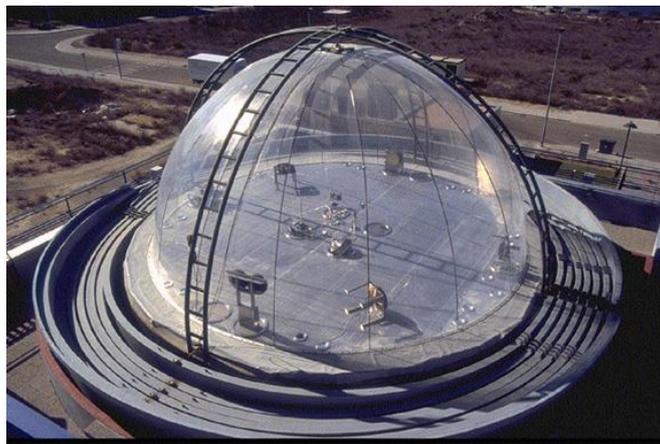


Figure II - 1 : Chambre de simulation du CEAM de Valence (Espagne)

- les chambres de plus petits volumes (jusqu'à 5 m^3) entourées de bancs de tubes fluorescents ou de lampes à arc qui permettent de simuler le rayonnement solaire. Elles sont utilisées par de nombreuses équipes de recherche dont notamment deux au laboratoire ICARE (Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement) du CNRS d'Orléans (Magneron et al. 2001, Bernard et al. 2009).

1.2 Chambres rigides

Les chambres rigides, ayant des volumes qui peuvent aller jusqu'à 6 m^3 (Wang et al. 2011) (Olariu et al. 2013) (Picquet-Varrault et al. 2001), sont faites de matériaux comme le Pyrex, le quartz ou l'acier inoxydable. Ces chambres utilisent des sources d'irradiation artificielles (exemple de la CSA en Pyrex de 1 m^3 du LISA en Figure II - 2).

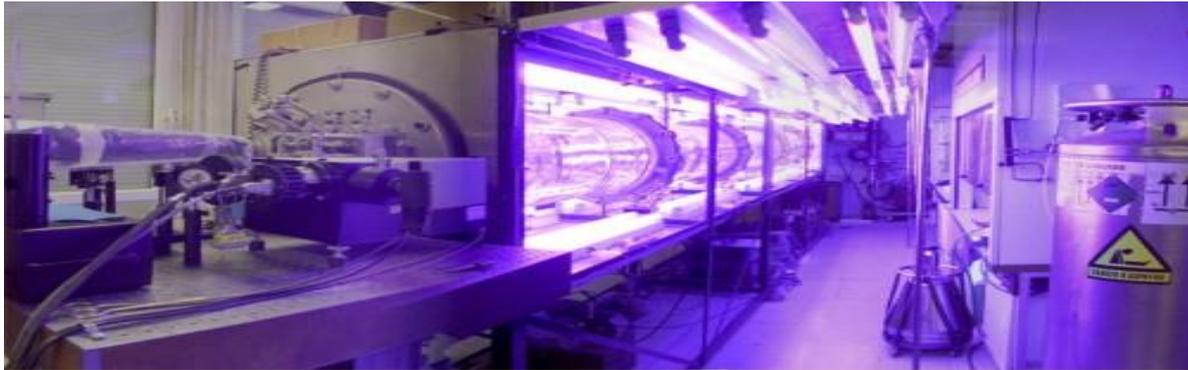


Figure II - 2 : Chambre de simulation rigide en Pyrex (LISA, Paris)

2 Chambre de simulation du département SAGE

2.1 Description

En 2001, le département SAGE a construit une chambre de simulation atmosphérique souple en Téflon™. C'est ce réacteur qui a été utilisé pour toutes les expériences présentées dans ce travail.

Cette chambre souple a été développée dans le cadre de la thèse d'E. Turpin (TURPIN 2004) (Figure II - 3). Elle est composée de deux parties :

→ Une enceinte externe rigide cubique d'environ $1,5 \text{ m}^3$ équipée du système d'irradiation ; ses faces internes sont recouvertes par des plaques d'aluminium qui permettent d'obtenir un éclairage uniforme en facilitant la réflexion des rayons lumineux,

→ Une enceinte réactionnelle d'environ 300 L (sac en forme « d'oreiller ») fabriquée au laboratoire par thermosoudage de films Téflon et permettant de travailler à la pression atmosphérique et à la température du laboratoire ($296 \pm 1 \text{ K}$). Le Téflon est un matériau inerte chimiquement, transparent aux longueurs d'onde des lampes d'irradiation (voir ci-dessous), et qui présente l'avantage, par rapport au verre ou au quartz, de limiter les effets de parois

indésirables (pertes de réactifs ou de produits par adsorption ou réactivité catalytique des parois). Il est équipé de trois embouts étanches permettant pour l'un le remplissage et l'introduction des réactifs, pour les deux autres, le prélèvement des produits vers les différents outils d'analyse.

Le réacteur est équipé :

- D'un générateur d'air « zéro » sec ;
- D'un dispositif d'introduction des réactifs dans le réacteur, constitué d'une chambre en Pyrex légèrement chauffée et sous vide au moment de l'injection (Figure II - 4) ;
- De différentes sources lumineuses : 12 emplacements peuvent recevoir des tubes à fluorescence de type Philips TLK 40 W/05 et Sylvania Blacklight 368-40 W de longueur d'onde maximale d'émission 365 nm, des tubes Philips T-20 M dont la longueur d'onde maximale d'émission est centrée à 312 nm et des lampes à lumière monochromatique à 254 nm (Annexe I).

Chacun de ces tubes est associé à un interrupteur qui permet de sélectionner le rayonnement voulu et de faire varier l'intensité lumineuse en allumant plus ou moins de lampes. En plus, puisque le fonctionnement de ces tubes induit une augmentation de température, deux ventilateurs sont utilisés afin de réguler la température dans la chambre.

D'un point de vue analyses chimiques, nous disposons :

- D'un GC/IRTF-FID couplé à un thermodésorbeur automatique (Perkin Elmer) ;
- D'une cellule d'absorption multipassage de type White de 10 mètres de trajet optique d'un volume de 2 litres, couplée au spectromètre IRTF (Nicolet 6700) ;
- D'une HPLC-UV pour l'analyse spécifique des carbonyles après dérivation à la DNPH.

Ces outils sont détaillés dans la suite de ce chapitre.



Figure II - 3 : Photographie de la chambre de simulation atmosphérique de l'Ecole des Mines de Douai.



Figure II - 4 : photographie de la chambre en pyrex pour l'introduction des réactifs dans le réacteur

2.2 Conditionnement du réacteur

Un régulateur de débit massique (RDM) est utilisé pour réguler le flux d'air à l'entrée du réacteur et permet ainsi, en connaissant la durée de remplissage d'en déduire son volume. Un protocole très strict de nettoyage du réacteur a été mis en place afin de débarrasser au mieux la chambre des composés qu'elle contenait et pour éviter la modification de la composition de la phase gazeuse par des phénomènes d'adsorption-désorption aux parois et par des processus de réactivité hétérogène qui peuvent également être induits. Pour plus de détails sur la méthode de nettoyage, le lecteur peut consulter les thèses et publications d'Estelle Turpin (2004) et de Sabine Crunaire (2006) (Crunaire et al. 2006; Turpin et al. 2006).

La procédure de nettoyage brièvement est la suivante :

- ✓ Vider entièrement le sac réactionnel ;
- ✓ Remplir le sac par l'air zéro jusqu'au maximum ;
- ✓ Répéter cette opération au moins deux fois.
- ✓ Analyser l'air zéro du réacteur avant le début d'une nouvelle expérience.

Si l'analyse n'est pas satisfaisante, on peut allumer les lampes (l'élévation de température favorisant la désorption des composés), faire deux balayages à l'air zéro puis éteindre les lampes et faire un nouveau balayage.

2.3 Introduction des réactifs

Avant d'introduire les réactifs, le réacteur est rempli à environ la moitié de son volume total par l'air zéro, ce qui permet de limiter l'adsorption des composés sur les parois et favorise l'homogénéisation du mélange.

Plusieurs modes d'introduction dans la chambre peuvent être utilisés en fonction de l'état physique des composés :

► les réactifs gazeux sont prélevés à l'aide d'une seringue à gaz et injectés sous courant d'air zéro dans la chambre via un septum. Ce mode d'introduction est notamment utilisé pour l'introduction du dichlore (Cl_2), précurseur des atomes Cl.

► les réactifs liquides sont introduits dans la CSA après avoir été vaporisés. Pour cela, les composés sont injectés à l'aide d'une micro seringue dans la petite chambre en pyrex chauffée et sous vide (Figure II - 4) puis envoyés dans la CSA par un flux d'air zéro.

Après un délai de stabilisation d'une heure en général, l'équilibre entre les composés et les parois du sac est atteint et les concentrations sont stabilisées.

3 Les outils analytiques, leurs intérêts respectifs

L'évolution du milieu réactionnel est suivie par plusieurs techniques analytiques utilisées pour déterminer la nature et les concentrations des différents composés présentes dans la chambre de simulation avant ou pendant une expérience. Nous décrivons dans la suite les outils d'analyse utilisés dans ce travail.

3.1 Spectroscopie IRTF en cellule de White

Le mélange réactionnel peut être analysé sans séparation préalable par spectroscopie IR grâce à une cellule de White de 2 L disposée sur le banc principal du spectromètre. Le spectromètre IRTF (Nicolet 6700) permet d'acquérir des spectres entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution entre 0,5 et 16 cm^{-1} (2 cm^{-1} dans notre cas). Les spectres IR résultent d'une co-addition de 100 scans collectés pendant environ 4 min.

Avant chaque analyse du mélange gazeux, un spectre de l'air zéro est enregistré comme spectre de fond (background). Les échantillons à analyser sont transférés du réacteur vers la cellule White via une ligne de prélèvement chauffée à 65°C d'environ 3 m de long, 1/8" de diamètre en Téflon. Après avoir fait un vide primaire dans la ligne de prélèvement et la cellule, l'échantillon du mélange gazeux est introduit dans la cellule par pompage. Après une courte purge de la ligne et de la cellule, la vanne d'entrée est fermée et le spectre est enregistré.

Au cours de l'avancement des réactions, les mélanges gazeux se complexifient dans le réacteur. Les spectres infrarouges obtenus correspondent à l'absorption de tous les composés simultanément présents dans le mélange. Ce sont donc des signaux complexes, dans lesquels il faut reconnaître les spectres des réactifs et des produits. Compte tenu de cette complexité croissante, d'autres outils analytiques basés sur la chromatographie ont été utilisés. Le logiciel « OMNIC » inclut l'utilitaire d'analyse quantitative « TQ Analyst » pour l'étude de composés multiples dans des mélanges relativement simples.

3.2 Dispositif analytique DNPH-HPLC-UV

L'oxydation des COV dans l'atmosphère conduit généralement à la formation d'espèces contenant des fonctions carbonylées ($-\text{C}=\text{O}$), carboxyliques ($-\text{COOH}$) ou hydroxylées ($-\text{OH}$).

Une des techniques de choix pour l'analyse des composés carbonylés est la DNPH-HPLC-UV. Cette méthode consiste à prélever des échantillons du mélange réactionnel sur une cartouche (Sep-Pack, Waters) contenant de la DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine). La DNPH présente sur le support de la cartouche réagit avec les composés carbonylés pour former les hydrazones correspondantes. Les hydrazones sont ensuite analysées par HPLC-UV à 365 nm. La méthode utilisée est adaptée de (EPA 1999; Kean *et al.* 2001) et décrite dans Bouzidi (2014).

Le dispositif de prélèvement consiste à piéger les composés carbonylés sur la cartouche DNPH par aspiration du mélange gazeux. Le débit de prélèvement est fixé de 52 mL min⁻¹ pour un temps de prélèvement de 2-5 minutes. Les cartouches sont ensuite conservées dans des flacons fermés sans contamination ou altération des composés prélevés dans un congélateur et analysées généralement dans la semaine.

Le traitement des cartouches DNPH commence par la désorption des dérivés des composés carbonylés piégés par 5-6 mL d'acétonitrile qui percolent goutte à goutte à travers la cartouche pendant une durée de 2 à 4 min. La solution obtenue est ensuite analysée par HPLC. La chaîne analytique utilisée pour l'analyse des composés carbonylés est une HPLC munie d'un détecteur UV à 365 nm (Waters 2695, équipée d'un dégazeur et d'un détecteur de type « Dual λ 2487 »). La phase mobile utilisée est un mélange ternaire d'acétonitrile, tétrahydrofurane et eau dont la composition évolue avec l'élution. Les concentrations des différents composés carbonylés sont calculées à partir des coefficients de réponse déterminés selon la méthode d'étalonnage externe. Les étalons utilisés sont des solutions commerciales des hydrazones correspondant à chaque composé carbonylé (exemple de chromatogramme en Figure II -5).

Il faut noter que les cartouches vierges contiennent des traces de certains composés carbonylés (formaldéhyde notamment). Ces concentrations dans le blanc sont déterminées à partir de la moyenne des concentrations de l'analyse de 9 cartouches vierges de chaque lot des cartouches achetées. La limite de détection des composés est de l'ordre de 3 à 5 $\mu\text{g/L}$ selon l'espèce.

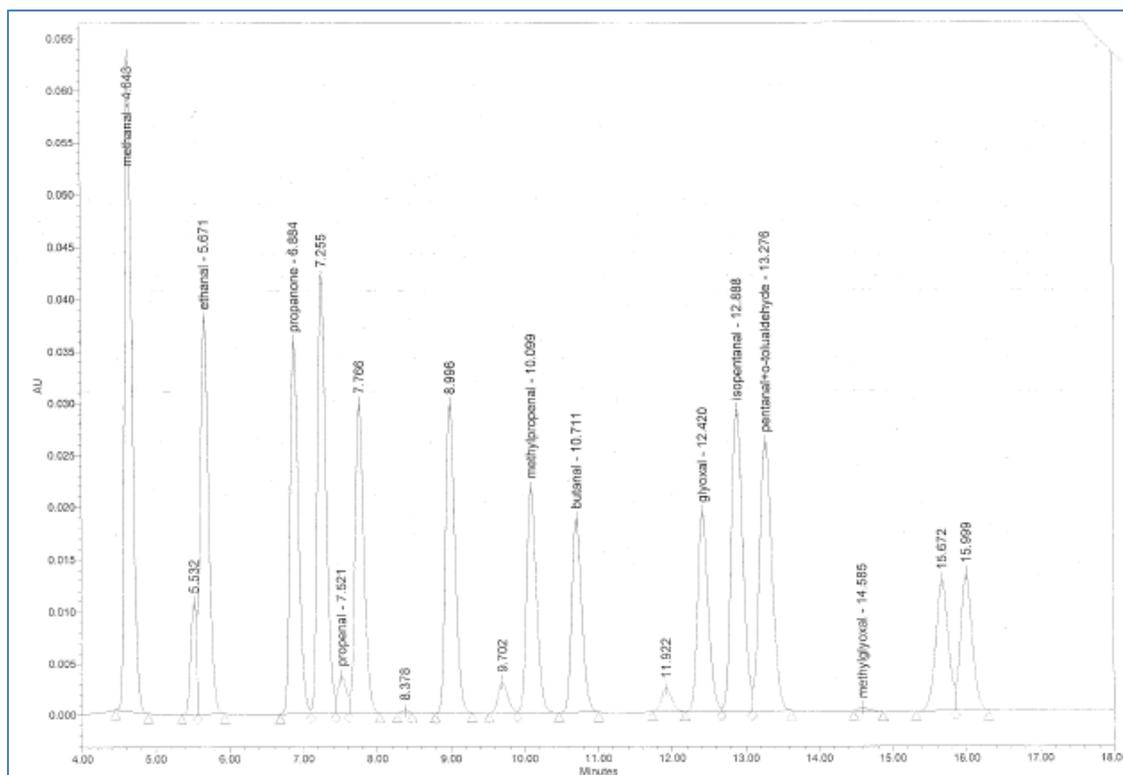


Figure II -5 : Chromatogramme d'un étalon des hydrazones de quelques composés carbonylés obtenu par HPLC-UV

3.3 Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Comme la colonne capillaire utilisée en CPG ne supporte que l'injection de très petits volumes, les échantillons de gaz prélevés doivent être préalablement concentrés à l'aide d'un préconcentrateur/thermodésorbteur. Nous présentons dans la suite les caractéristiques de la chaîne analytique complète utilisée.

3.3.1 Système d'injection par préconcentration/thermodésorption

Le système analytique est équipé d'un thermodésorbteur (Turbomatrix TD 100 de Perkin Elmer). L'échantillon gazeux du mélange réactionnel est prélevé avec un débit de 20 ml/min pendant 5 min (soit un volume total de 100 mL) et piégé sur une cartouche d'adsorbant (Tenax) à une température de -30°C (piège refroidi par effet Peltier). Les composés piégés sont ensuite thermodésorbés par chauffage flash (40°C/s) à 300°C . Les COV sont entraînés par un flux d'hélium avec un débit de 11 mL/min et injectés avec un mode split (de rapport 10) dans la colonne GC.

3.3.2 Système d'analyse GC-FTIR-FID

Les composés sont séparés par un chromatographe en phase gazeuse (GC) de la société Perkin-Elmer (modèle Clarus 500). L'organe principal de cet appareil est la colonne, dans notre cas une colonne capillaire apolaire CP SIL 5 CB (longueur 50 m, diamètre interne 0,32 mm) particulièrement adaptée à l'analyse des COV. Elle est placée dans un four programmable en température qui optimise l'élution des composés.

En sortie de colonne, les composés séparés sont envoyés vers l'interface GC-FTIR (light-pipe) via une ligne de transfert chauffée à 210°C. Le spectromètre infrarouge (Nicolet 6700) utilisé est un spectromètre IRTF. Les composés entrent dans la cellule de mesure : le light-pipe, chauffé à 210°C et traversé par le rayon IR qui permet de détecter les composés élués. Ils sont ensuite véhiculés par le flux gazeux d'hélium en direction du détecteur FID à travers la ligne de transfert. Deux chromatogrammes sont donc obtenus, l'un correspondant au détecteur IR (Chemigram), l'autre au détecteur FID.

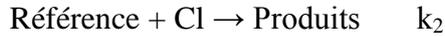
La résolution spectrale de l'IRTF est fixée à 16 cm^{-1} et le nombre d'interférogrammes moyennés pour obtenir un spectre global est de 4. La durée d'acquisition par spectre est inférieure à 2 secondes. Ces paramètres sont largement suffisants pour une reconnaissance correcte des composés par la recherche de similitudes avec les spectres de référence de la bibliothèque (Nicolet Vapor Phase). De plus, le temps d'acquisition d'un spectre étant relativement court, la superposition de spectres pour des composés ayant des temps de rétention très proches (coélution) est limitée.

Avec le détecteur FID, l'identification des composés élués n'est permise que par la comparaison des temps de rétention expérimentaux avec ceux d'étalons. Compte tenu de sa grande sensibilité, ce détecteur est donc plutôt utilisé pour quantifier les composés.

4 Cinétique des réactions avec Cl : la cinétique relative

Les concentrations en atomes de Cl ne peuvent pas être suivies par les techniques d'analyse classiques car leur durée de vie est beaucoup trop courte devant les temps d'analyse. Par conséquent, pour mesurer les constantes cinétiques des réactions des COV avec Cl, nous avons utilisé une méthode de cinétique relative, décrite précisément dans divers ouvrages ((Pitts et al. 2000) par exemple), et qui met en jeu la compétition cinétique avec les radicaux Cl entre le COV d'étude et un composé de référence de constante cinétique très bien connue.

Ainsi, à supposer que les deux espèces réagissent exclusivement avec Cl dans la chambre de simulation et que les composés choisis ne sont pas produits l'un de l'autre, les équations chimiques sont les suivantes :



Ces équations conduisent aux relations cinétiques :

$$-\frac{d[\text{COV}]}{dt} = k_1 \times [\text{COV}] \times [\text{Cl}] \quad \text{Equation 1}$$

$$-\frac{d[\text{référence}]}{dt} = k_2 \times [\text{Ref}] \times [\text{Cl}] \quad \text{Equation 2}$$

D'où, la relation

$$\frac{d[\text{COV}]}{[\text{COV}]} = \frac{k_1}{k_2} \times \frac{d[\text{Ref}]}{[\text{Ref}]}$$

qui, intégrée entre les instants t_0 et t , devient

$$\ln \frac{[\text{COV}]_0}{[\text{COV}]} = \frac{k_1}{k_2} \times \ln \frac{[\text{Ref}]_0}{[\text{Ref}]}$$

Dans ce cas, le tracé de $\ln \frac{[\text{COV}]_0}{[\text{COV}]}$ en fonction de $\ln \frac{[\text{Ref}]_0}{[\text{Ref}]}$ est une droite qui passe par zéro, de pente égale à $\frac{k_1}{k_2}$. Connaissant k_2 , la valeur de k_1 est déduite aisément.

L'erreur relative sur k_1 est obtenue par propagation des erreurs, en additionnant les erreurs sur la valeur de la constante cinétique de référence, k_2 , et sur le rapport $\frac{k_1}{k_2}$, en utilisant la méthode décrite par Brauers and Finlayson-Pitts qui tient compte des erreurs en X(t) et en Y(t) pour chaque point de mesure (Brauers et al. 1997).

Références du chapitre II

Akaogi et al. "High-pressure phase equilibria in a garnet lherzolite, with special reference to Mg²⁺ □ Fe²⁺ partitioning among constituent minerals." *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 19.1 (1979): 31-51.

Barnes et al. *Environmental simulation chambers: Application to atmospheric chemical processes*. Vol. 62. Springer Science & Business Media, 2006.

Becker et al. *The European Photoreactor EUPHORE: Design and Technical Development of the European Photoreactor and First Experimental Results: Final Report of the EC-Project: Contract EV5V-CT92-0059: Funding Period, January 1993-December 1995*. 1996.

Bernard et al. *Etude du devenir atmosphérique de composés organiques volatils biogéniques: Réactions avec OH, O₃ et NO₂*. Diss. Université d'Orléans, 2009.

Brauers et al. "Analysis of relative rate measurements." *International journal of chemical kinetics* 29.9 (1997): 665-672.

Carter et al. "A new environmental chamber for evaluation of gas-phase chemical mechanisms and secondary aerosol formation." *Atmospheric Environment* 39.40 (2005): 7768-7788. Crunaire, S., et al. "Use of cw-CRDS for studying the atmospheric oxidation of acetic acid in a simulation chamber." *Applied Physics B: Lasers and Optics* 85.2 (2006): 467-476.

Finlayson-Pitts et al. "Preface." *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere* (2000).

Haagen-Smit et al. "Investigation on injury to plants from air pollution in the Los Angeles area." *Plant Physiology* 27.1 (1952): 18.

Magneron et al. *Cinétiques et mécanismes de photooxydation atmosphérique de composés oxygénés: aldéhydes insaturés, hydroxyaldéhyde, diol, hydroxycétone et alcool aromatique*. Diss. Orléans, 2001.

Olariu et al. "FT-IR Product Study of the Reactions of NO₃ Radicals With ortho-, meta-, and para-Cresol." *Environmental science & technology* 47.14 (2013): 7729-7738.

Picquet-Varrault et al. "FTIR spectroscopic study of the OH-induced oxidation of two linear acetates: ethyl and n-propyl acetates." *Physical Chemistry Chemical Physics* 3.13 (2001): 2595-2606.

Turpin et al. "Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects." *Atmospheric Environment* 34.18 (2000): 2983-3013.

Turpin, E. (2004) *Thèse de l'Université de Lille 1. Cinétique et mécanisme de dégradation atmosphérique de trois composés organiques volatils : l'acétone, le phénol et le catéchol.*

Wang et al. "Design of a new multi-phase experimental simulation chamber for atmospheric photochemistry, aerosol and cloud chemistry research." *Atmospheric Measurement Techniques* 4.11 (2011): 2465.

Liste des figures du chapitre II

Figure II - 1 : Chambre de simulation du CEAM de Valence (Espagne)	43
Figure II - 2 : Chambre de simulation rigide en Pyrex (LISA, Paris)	44
Figure II - 3 : Photographie de la chambre de simulation atmosphérique de l'Ecole des Mines de Douai.	46
Figure II - 4 : photographie de la chambre en pyrex pour l'introduction des réactifs dans le réacteur	46
Figure II -5 : Chromatogramme d'un étalon des hydrazones de quelques composés carbonylés obtenu par HPLC-UV.....	50

Chapitre III : Réactivité des hydroxycétones

Sommaire du chapitre III

1	Bibliographie : les hydroxycétones dans l'atmosphère	61
1.1	Sources et mesures atmosphériques	61
1.2	Réactivité atmosphérique	62
1.3	Choix des hydroxycétones étudiées.....	65
1.4	Caractéristiques physiques et chimiques et données cinétiques de la littérature.....	66
2	Etude de la réactivité de la 4H4M2P par photolyse.....	68
2.1	Travaux préliminaires.....	69
2.1.1	Etalonnage de la 4H4M2P.....	69
2.1.2	Stabilité de la 4H4M2P dans la chambre de simulation.....	70
2.2	Photolyse de la 4H4M2P	71
2.2.1	Méthodologie expérimentale.....	71
2.2.2	Etude cinétique sans et avec piègeur de radicaux OH [•]	71
2.2.3	Temps de vie troposphérique et rendement quantique.....	73
2.2.4	Produits de photolyse	75
2.2.4.1	Identification	75
2.2.4.2	Correction des concentrations en produits.....	76
2.2.4.3	Quantification des produits organiques	76
2.2.4.4	Rendement de CO	77
2.2.5	Mécanisme réactionnel.....	79
2.2.6	Modélisation et simulation des mécanismes proposés.....	82
3	Etude cinétique de la 4H4M2P avec l'atome de chlore	89
3.1	Conditions expérimentales et méthodologie.....	90
3.2	Résultats.....	93
3.3	Discussion.....	94
3.4	Implications atmosphériques	94
4	Etude des cinétiques de photolyse de la 4H3H et de la 5H2P	96
4.1	Conditions expérimentales	96
4.2	Travaux préliminaires.....	97
4.3	Etude cinétique sans et avec piègeur des radicaux OH	99
4.3.1	Cinétique de photolyse de la 4H3H.....	100
4.3.2	Cinétique de photolyse de la 5H2P	101
4.4	Temps de vie troposphérique et rendement quantique	101

4.4.1	Temps de vie pour 4H3H :	102
4.4.2	Temps de vie pour 5H2P :	102
5	Relations Structure-Réactivité.....	103
5.1	Photolyse	103
5.2	Cinétique avec le chlore	106
	Références du chapitre III.....	107
	Liste des figures du chapitre III.....	114
	Liste des tableaux du chapitre III.....	116

Ce chapitre est consacré à la réactivité de quelques composés d'une sous-famille des composés carbonylés, les hydroxycétones, qui contiennent au sein de leur structure deux fonctions : hydroxyle (-OH) et carbonyle (-C(O)-).

1 Bibliographie : les hydroxycétones dans l'atmosphère

1.1 Sources et mesures atmosphériques

Les émissions des hydroxycétones proviennent de sources très variées :

Sources primaires :

Ces composés sont utilisés dans un certain nombre de secteurs industriels comme : 1) les industries alimentaires (Rivas et al. 2003) : en 2003, le rapport de l'agence fédérale NIOSH note la présence de 3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone dans l'air ambiant d'une usine agroalimentaire ; 2) le secteur de la synthèse de composés chimiques et pharmaceutiques : par exemple, les α -hydroxycétones sont utilisées dans la fabrication de certains médicaments (tels que les antidépresseurs, les inhibiteurs de la protéase du VIH et les anti-tumoraux) (Calam et al. 2013). De plus, les hydroxycétones peuvent être émises directement lors de l'utilisation des peintures, de solvants et de désinfectants qui en contiennent (Ichikawa et al. 2005).

Sources secondaires :

Dans le premier chapitre, nous avons vu que le réacteur chimique que constitue l'atmosphère fonctionne selon un schéma général représenté en Figure I - 7 où les processus d'oxydation d'un composé organique volatil conduisent à la formation d'espèces radicalaires, tel que les radicaux peroxy RO_2^\bullet et alcoxy RO^\bullet . Ces radicaux vont ensuite subir diverses réactions dont les produits stables sont essentiellement carbonylés et hydroxylés (Atkinson et al. 2007, Devolder et al. 2003). Les hydroxycétones peuvent donc aussi être formées dans l'atmosphère suite à la photo-oxydation des COV primaires (alcanes, alcènes, alcynes, et autres composés carbonylés) d'origine naturelle ou anthropique. A titre d'exemple, l'hydroxyacétone HA ($HOCH_2-C(O)-CH_3$) est connue comme étant un produit de seconde génération de l'oxydation de l'isoprène (Carter et al. 1996 ; Tuazon et al. 1989, 1990). Les composés 1,4 hydroxycarbonylés sont formés lors de la photo-oxydation des alcanes (Aschmann et al. 2000 ; Atkinson et al. 2008) et les β -hydroxycarbonylés sont principalement formés à partir de l'oxydation des alcènes par le radical OH^\bullet (Atkinson et al. 1997). Par ailleurs, la dégradation atmosphérique de certains composés oxygénés peut conduire à la formation

d'hydroxycétones. A titre d'exemples, l'oxydation du 2,3-butanediol par OH^\bullet (Bethel et al. 2001, 2003) forme la 3-hydroxy-2-butanone.

Les hydroxycétones ont toutefois encore été assez peu détectées dans l'atmosphère, notamment à cause de difficultés d'échantillonnage et d'analyse. Lors d'une campagne de mesure à Davis (Californie), Spaulding et Charles ont détecté la présence de 3-hydroxy-2-butanone (Spaulding et al. 2002). Les 5-hydroxy-2-pentanone et 3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone ont été identifiées lors d'une campagne à San Francisco (Californie) (Destailats et al. 2002).

1.2 Réactivité atmosphérique

Dans l'atmosphère, et compte tenu de leur structure, les hydroxycétones se dégradent a priori par réaction avec les oxydants atmosphériques (radicaux OH^\bullet principalement). Ces réactions de photooxydation contribuent à la formation de polluants secondaires dont l'ozone troposphérique et d'autres composants du brouillard photochimique comme les aérosols organiques secondaires et modifient le pouvoir oxydant de l'atmosphère.

La littérature est peu abondante concernant la réactivité des hydroxycétones. Les premières études ont porté sur l'hydroxyacétone, la plus simple des hydroxycétones. Ces travaux ont montré que sa dégradation atmosphérique est dominée par la réaction avec les radicaux OH^\bullet (durée de vie de 2 jours) et que la photolyse est une voie minoritaire (Orlando et al. 1999). Les études cinétiques concernant l'oxydation par OH^\bullet d'hydroxycétones $> \text{C}_3$ ont montré que la plupart de ces composés sont dégradés pendant le jour avec des temps de vie atmosphériques qui peuvent être relativement longs, jusqu'à 14 jours (Aschmann et al. 2000). Ils peuvent donc être transportés assez loin de leurs sources d'émission, avec un impact national voire continental (Magneron et al. 2003).

La voie de photolyse est généralement considérée comme négligeable ; toutefois, des travaux récents effectués au département SAGE ont montré que pour certains composés assez peu réactifs avec OH^\bullet , la photolyse pouvait être majoritaire (Bouzidi et al. 2014). Ainsi, la 3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone (3H3M2B) présente une réactivité faible avec le radical OH^\bullet ($k_{\text{OH}} = 9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, (Aschmann et al. 2000a) et une photoactivité relativement importante, avec un rendement quantique global dans l'atmosphère de l'ordre de 10% et une durée de vie estimée à 5 jours, de sorte que sa photolyse serait majoritaire dans l'atmosphère. A l'inverse, pour la 4-hydroxy-2-butanone (4H2B), c'est principalement la réaction avec le radical OH^\bullet qui va contrôler son devenir atmosphérique. Ces différences de réactivité

observées pour la 3H3M2B et la 4H2B montrent que la réactivité des composés hydroxycarbonylés est fortement dépendante de leur structure chimique.

Par conséquent, la photolyse des hydroxycétones pourrait être un processus compétitif par rapport à leur dégradation par le radical OH^\bullet , surtout pour les composés dont le temps de vie troposphérique par rapport à OH^\bullet est relativement long. De plus, le processus de photolyse représente une source importante de radicaux libres (Yang et al. 1992) et peut conduire à la formation d' O_3 et le peroxyacylnitrates (PAN) (Sims et al. 1993).

La littérature étant quasi inexistante pour les composés hydroxycarbonylés $> \text{C}_4$, il est encore difficile de tirer des relations structure-activité solides sur les cinétiques et les mécanismes d'oxydation et de nouvelles études sont nécessaires pour enrichir les bases de données cinétiques et mécanistiques et améliorer les modèles de chimie de l'atmosphère.

Les Tableau III - 1, Tableau III - 2 et Tableau III - 3 suivants récapitulent les données cinétiques connues des réactions des hydroxycétones avec, respectivement, OH^\bullet , NO_3^\bullet et par photolyse (les nomenclatures des composés se trouvent dans l'Annexe II).

Tableau III - 1: Constantes de vitesse (k , $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$) pour la réaction du radical OH^\bullet avec les hydroxycétones et temps de vie correspondants τ .

<i>Composé</i>	<i>$k/10^{-12}$</i>	<i>Technique</i>	<i>$\tau_{(\text{jours})}$</i>	<i>Référence</i>
3H3M2B	$0,85 \pm 0,33$	RR (octane)	14	(Aschmann et al. 2000)
	0,77	RR	15	(Bouzidi et al. 2014)
4H3H	$13,6 \pm 2,8$	RR (octane)	0,8	(Aschmann et al. 2000)
4H4M2P	$3,8 \pm 1,1$	RR (butane)		(Atkinson et al. 1995)
	$3,8 \pm 0,6$	RR (3 références)		(Magneron et al. 2003)
	$< 4,1$	RR (2-méthyl-2,4-pentanediol)		(Baker et al. 2004)
	$4,5 \pm 1,5$	AR	3	(Sleiman et al. 2013)
3H2P	$5,95 \pm 0,5$	AR	2	(Dillon et al. 2006)
4H2B	$8,1 \pm 1,8$	RR* (octane)		(Aschmann et al. 2000)
	$13,9 \pm 2,8$	RR (octane)		(Baker et al. 2004)
	$4,8 \pm 1,2$	AR**		(Dib et al. 2013)
	$13,1 \pm 3,0$	RR (benzaldéhyde)	1,1	(Messaadia et al. 2013)
	4,8	RR	2,4	(Bouzidi et al. 2015)
5H2P	15 ± 4	RR (4-méthyl-2-pentanone)		(Aschmann et al. 2003)
	16 ± 8	RR (pentane)	0,7	(Baker et al. 2005)

*RR : Méthode relative

**AR : Méthode absolue

$[\text{OH}^\bullet] = 1,0 \times 10^6 \text{ radical cm}^{-3}$ (concentration moyenne sur 24 heures) (Hein et al. 1997 ; Prinn et al. 2003)

Tableau III - 2: Constantes de vitesse (k , $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$) pour la réaction du radical NO_3^\bullet avec les hydroxycétones et temps de vie correspondants τ .

<i>Composé</i>	<i>$k/10^{-16}$</i>	<i>Technique</i>	<i>$\tau_{(\text{jours})}$</i>	<i>Référence</i>
3H3M2B	$< 2,7$	RR (1-butène)	>201	
	$< 2,3$	RR (méthacroléine)		
4H3H	16 ± 4	RR (1-butène)	33	
	12 ± 3	RR (crotonaldéhyde)		
	13 ± 3	RR (méthacroléine)		Aschmann et al.2000a
4H2B	≤ 19	RR (1-butène)	28	
	16 ± 3	RR (méthacroléine)		

$[\text{NO}_3^\bullet] = 2,5 \times 10^8 \text{ radical cm}^{-3}$ (concentration moyenne sur 24 heures) (Atkinson 1991)

Tableau III - 3: Constantes de vitesse (k, h^{-1}) pour la réaction de photolyse des hydroxycétones et temps de vie correspondants τ . Conditions d'ensoleillement : ciel sans nuage (22 juin)

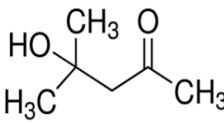
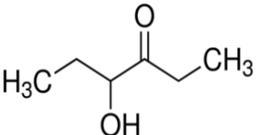
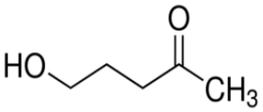
Composé	$k/10^{-3}$	$\tau_{(jours)}$	Référence
3H3M2B	9,4	4-5	(Bouzidi et al. 2014)
4H2B	1,6	26	(Bouzidi et al. 2015)
3H2P	3	> 14	(Orlando et al. 1999)
4H4M2P	< 0,2 (estimation)		(Magneron et al. 2003)

Notons que d'autres processus d'élimination hétérogène des hydroxycétones peuvent avoir lieu dans l'atmosphère comme les processus physiques (dépôt sec et dépôt humide via une absorption par les nuages) ou des réactions en phase hétérogène.

1.3 Choix des hydroxycétones étudiées

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à déterminer la réactivité de trois hydroxycétones (Tableau III - 4) par photolyse et avec l'atome de chlore (pour 1 d'entre elles), dans une chambre de simulation atmosphérique en Téflon.

Tableau III - 4: Synthèse des hydroxycétones étudiées dans ce travail

<i>Formule développée</i>			
<i>Nom de l'hydroxycétone</i>	4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone (4H4M2P)	4-hydroxy-3-hexanone (4H3H)	5-hydroxy-2-pentanone (5H2P)
<i>Etude par photolyse</i>	⊗	⊗	⊗
<i>Cinétique Cl</i>	⊗		

Le choix d'étudier la réactivité de ces composés a été guidé par le fait qu'ils ont été observés ou qu'ils sont suspectés d'être formés dans l'atmosphère. Ces trois hydroxycétones sont sous forme liquide incolore à faible pression de vapeur (1 à quelques Torr à 20°C) qui rend leur étude difficile en phase gazeuse. La Figure III - 1 présente les spectres d'absorption de ces

hydroxycétones déterminés au laboratoire GSMA (Reims) pendant ma thèse. Du fait d'une absorption encore importante entre 290 et 340 nm, le processus de perte par photolyse pourrait être important dans l'atmosphère.

Peu d'information existe sur les caractéristiques de ces composés. Dans ce qui suit, nous développerons celles trouvées dans la littérature correspondantes aux composés choisis.

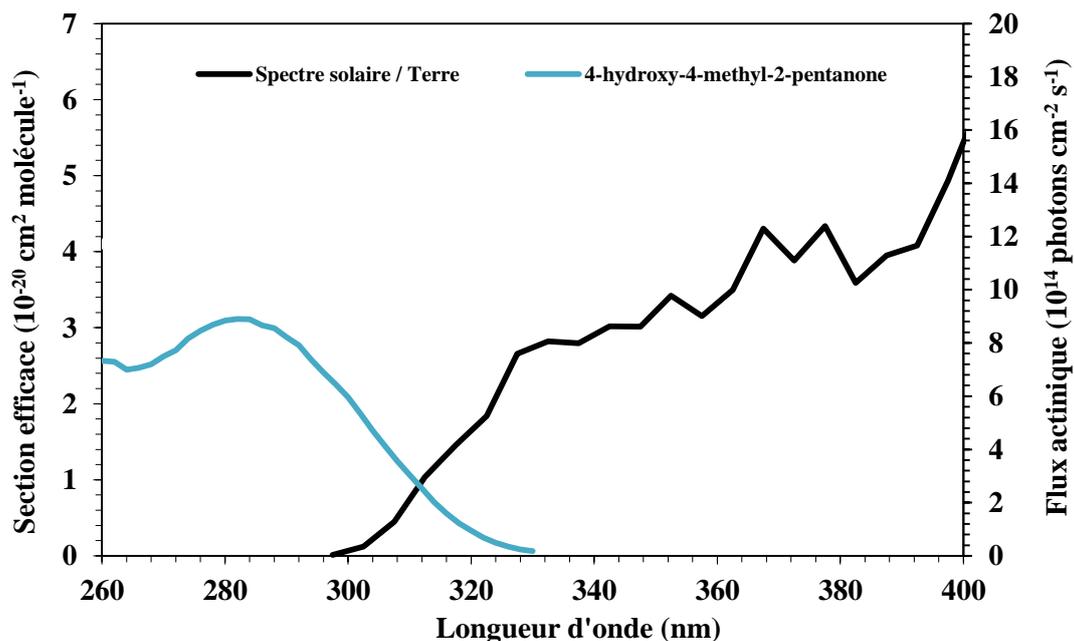


Figure III - 1: Spectre d'absorption de 4H4M2P (données GSMA) et spectre solaire enregistré au sol avec angle zénithal de 16,9° (midi, 1er juillet, 40° N) (Demerjian et al. 1980).

1.4 Caractéristiques physiques et chimiques et données cinétiques de la littérature

4H4M2P :

La 4H4M2P est un liquide incolore, d'odeur agréable détectable dès 0,28 ppm, reconnaissable avec certitude dès 1,7 ppm (Smith et al. 1965, inrs). Le produit est totalement miscible à l'eau et dans la plupart des solvants organiques, notamment les alcools, esters, cétones. Ses principales caractéristiques physiques sont indiquées dans le Tableau III - 5 ci-dessous.

Tableau III - 5: Propriétés physiques de la 4H4M2P (INRS, édition 2014)

Masse molaire (g.mol ⁻¹)	116,16
Point de fusion	-47°C à -43°C
Point d'ébullition	168°C à 171°C à 1 bar
Densité (g/cm ³)	0,94
Pressions de vapeur	0,108 kPa à 20°C, 1 kPa à 50,1°C

La 4H4M2P n'est pas un produit très stable : distillée à la pression atmosphérique, elle se décompose lentement en acétone. Grâce à sa forte solubilité dans l'eau, la 4H4M2P pourrait être éliminée de l'atmosphère par dépôt humide.

Quatre études cinétiques ont été réalisées pour la réaction $4H4M2P + OH^\bullet$, dont une (Magneron et al. 2003) présentant des résultats mécanistiques (Tableau III - 1). D'un point de vue cinétique, les 4 déterminations (3 en mode relatif et 1 en mode absolu) sont en bon accord avec une valeur moyenne de $k_{4H4M2P+OH^\bullet} = 4,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Les expériences menées au photoréacteur Européen Euphore (Valencia, Espagne) par Magneron et al. semblent indiquer que la photolyse de 4H4M2P est négligeable dans la troposphère. Cette étude constitue la seule donnée de la littérature sur l'importance de la photolyse pour la 4H4M2P.

4H3H :

Concernant le 4H3H, où le groupement hydroxyle est en position α par rapport au groupement carbonyle, ses caractéristiques sont regroupées dans le Tableau III - 6 suivant.

Tableau III - 6: Propriétés physiques de la 4H3H (PubChem, édition 2004)

Masse molaire (g.mol ⁻¹)	116,16
Point d'ébullition	163,5°C à 1 bar
Densité (g/cm ³)	0,947

Il n'existe qu'une étude cinétique de la réaction entre ce composé et les radicaux atmosphériques OH^\bullet : Aschmann et al. 2000 ont mesuré la cinétique du 4H3H avec les radicaux OH^\bullet , NO_3^\bullet et O_3 et les résultats obtenus indiquent que la dégradation de ce composé se fait principalement par réaction avec le radical OH^\bullet . Une constante de vitesse de cette réaction égale à $k_{OH} = (1,51 \pm 0,31) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a été obtenue à $296 \pm 2\text{K}$.

5H2P :

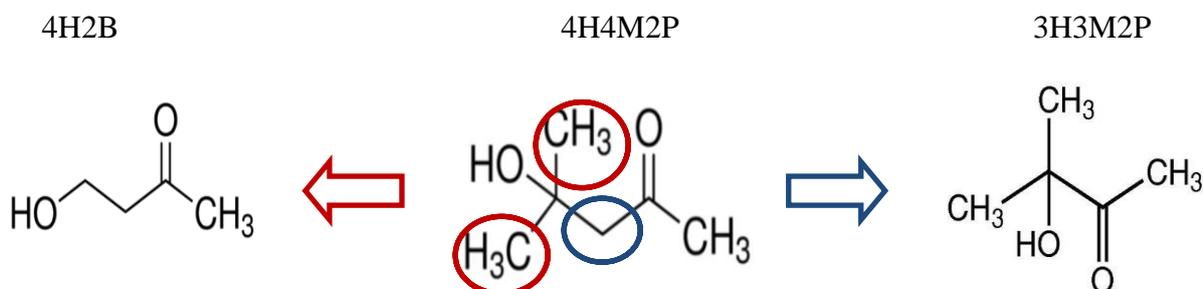
Concernant le 5H2P où le groupement hydroxyle est en position γ par rapport au groupement carbonyle, seulement deux études cinétiques expérimentales (méthode relative) d'Aschmann et al. 2003 et de Baker et al. 2005 avec le radical OH^\bullet sont rapportées dans la littérature.

Ce travail constitue la première étude de la cinétique de la réaction des hydroxycétones par photolyse. Dans la suite, ce chapitre est divisé en 4 sous-chapitres : le premier est divisé en deux parties, il sera consacré sur l'étude de la réactivité de 4H4M2P par photolyse et avec l'atome de chlore. Dans le deuxième, nous présenterons l'étude de la photolyse de 4H3H, ensuite le troisième sera centré sur la cinétique de la photolyse de 5H2P. Finalement, dans la dernière partie, l'implication atmosphérique de ces composés sera traitée et nous discuterons de l'effet de la structure de ces composés sur leur réactivité avec OH^\bullet en comparant nos résultats avec ceux existants dans la littérature.

2 Etude de la réactivité de la 4H4M2P par photolyse

Tout d'abord, en raison de sa structure chimique particulière, notamment la ramification et la position relative des deux fonctions $-\text{OH}$ et $-\text{C}=\text{O}$, l'étude de la 4H4M2P permettra de dégager les informations suivantes :

- Effet de l'introduction d'un $-\text{CH}_2-$ dans la molécule 3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone (3H3M2B) sur les cinétiques d'oxydation par photolyse et par les atomes de Cl ;
- Effet de l'introduction de deux $-\text{CH}_3$ sur le carbone porteur du $-\text{OH}$ dans la molécule 4-hydroxy-2-butanone (4H2B) sur les cinétiques d'oxydation par photolyse et par les atomes de Cl.



Le but du travail exposé dans cette partie est d'étudier la photolyse et la réactivité avec Cl de la 4H4M2P à température ambiante. Dans un premier temps, les tests préliminaires sont décrits. Puis, les résultats de photolyse et cinétiques Cl sont présentés.

2.1 Travaux préliminaires

Avant d'étudier la réactivité de la 4H4M2P, il est nécessaire de réaliser une courbe d'étalonnage de la 4H4M2P et de contrôler sa stabilité dans le réacteur.

2.1.1 Etalonnage de la 4H4M2P

La courbe d'étalonnage a été tracée pour des concentrations de 4H4M2P variant de 5 à 15 ppm dans la chambre de simulation, à température ambiante et à pression atmosphérique, en utilisant la cellule de White couplée au spectromètre infrarouge comme moyen d'analyse (pour chaque volume, on a réalisé deux expériences). Dans le Tableau III - 7 sont reportées les conditions expérimentales lors de l'étalonnage ainsi que les résultats obtenus.

Tableau III - 7: Tableau récapitulatif des conditions expérimentales de l'étalonnage et résultats obtenus

Volume de 4H4M2P injecté dans la CSA (μ l)	10	15	20	25
[4H4M2P] (ppm)	5,9	8,8	12	15
Coefficient de variation* (%)	2,65	5,30	4,35	2,07

*Coefficient de variation = rapport écart-type / moyenne

Les aires de pics de 4H4M2P ($1200-1050\text{ cm}^{-1}$) mesurées par cellule White-IRTF en fonction des concentrations de ce composé dans le réacteur sont reportées sur la Figure III - 2.

La droite d'étalonnage obtenue a permis de contrôler la très bonne linéarité de l'aire des pics en fonction de la concentration ($R^2 = 0,998$). La pente de cette droite permettra de calculer les concentrations dans l'enceinte réactionnelle.

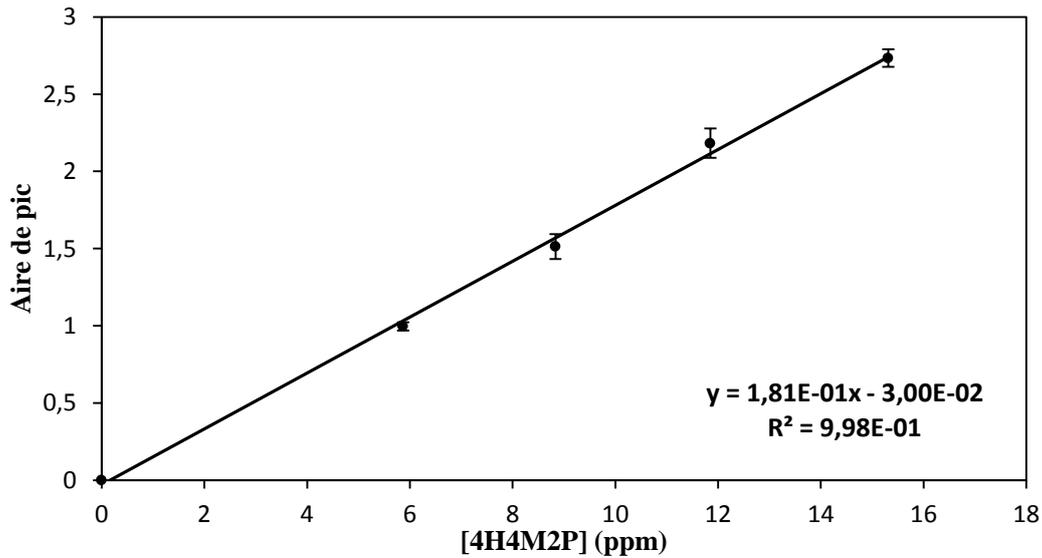


Figure III - 2: Courbe d'étalonnage de la 4H4M2P réalisée par IRTF-cellule White

2.1.2 Stabilité de la 4H4M2P dans la chambre de simulation

Afin de quantifier la perte éventuelle de la 4H4M2P sur les parois du réacteur, un volume de l'ordre de 20 μ l correspondant à une concentration de 12 ppm a été introduit dans l'enceinte réactionnelle. Après un temps d'homogénéisation d'environ 1 h, des prélèvements échelonnés sur la durée d'une expérience (environ 7h) sont réalisés dans le but de déterminer la stabilité de ce composé sans rayonnement.

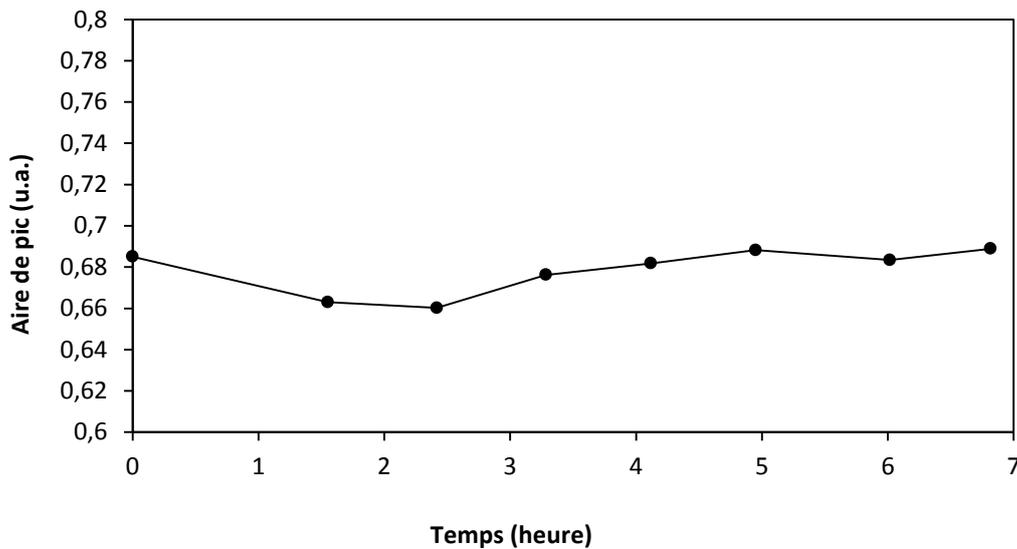


Figure III - 3: Stabilité de la concentration de la 4H4M2P dans la chambre de simulation atmosphérique dans le noir

Le coefficient de variation sur l'aire du pic de 4H4M2P est égal à 1,6%. D'après la Figure III - 3, tous les points sont dans le domaine d'incertitude : $\pm 4\%$. Ce test montre que la 4H4M2P est stable dans la chambre de simulation atmosphérique dans le noir ; de ce fait, le dépôt de ce composé sur les parois du réacteur sera considéré comme négligeable sur la durée d'expérience (environ 8 h).

2.2 Photolyse de la 4H4M2P

Les expériences ont été conduites dans la chambre de simulation atmosphérique en absence et en présence d'un piègeur de radicaux OH^\bullet .

2.2.1 Méthodologie expérimentale

Le réacteur en Téflon est rempli avec de l'air zéro jusqu'à moitié, puis un certain volume de 4H4M2P à l'état liquide (et de cyclopentane dans le cas des expériences avec un piègeur) est introduit par l'intermédiaire de la chambre d'injection légèrement chauffée ($45 \pm 1^\circ\text{C}$) et sous vide ; il se vaporise puis est injecté dans le réacteur par balayage de la chambre d'introduction avec de l'air zéro (14,6 L/min) afin de compléter le volume de l'enceinte à son maximum. Le contenu de l'enceinte réactionnelle est laissé environ 1h dans l'obscurité afin de s'assurer de l'homogénéité du mélange. Puis, trois échantillons sont prélevés pour mesurer la concentration initiale de 4H4M2P. Après ces prélèvements, les lampes de la chambre (9 tubes Philips T-20 M) centrées à 312 nm sont allumées. Des prélèvements se succèdent environ toutes les 20 min pendant les 8 heures de réaction, pour suivre l'évolution des concentrations de 4H4M2P et des produits formés en fonction du temps par IRTF (cellule White) et par prélèvement sur cartouche DNPH. La concentration initiale en 4H4M2P a varié entre 3 ppm et 30 ppm.

2.2.2 Etude cinétique sans et avec piègeur de radicaux OH^\bullet

Réaction de photolyse : $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3 + h\nu \rightarrow \text{Produits}$ J_{4H4M2P}

La photolyse étant un processus du premier ordre, le tracé de $\ln([4H4M2P]_0/[4H4M2P]_t)$ en fonction du temps permet d'extraire la constante de photolyse j_{4H4M2P} . L'erreur sur k correspond à un écart-type (1σ) provenant de l'incertitude sur la pente.

$$\ln \frac{[4H4M2P]_0}{[4H4M2P]} = J_{4H4M2P} \times t \quad \text{Equation III - 1}$$

La pente de cette droite est égale à la constante de vitesse (fréquence de photolyse) de la réaction de photolyse de 4H4M2P. Les expériences ont été réalisées en présence et en absence de cyclopentane utilisé comme piègeur des radicaux OH^\bullet et qui ne présente pas d'interférences avec les réactifs et les produits. Le Tableau III - 8 récapitule les conditions expérimentales utilisées pour l'étude cinétique ainsi que les fréquences de photolyse moyennes obtenues dans ce travail.

Tableau III - 8: Tableau récapitulatif des cinétiques de photolyse de la 4H4M2P : conditions expérimentales et résultats

Type d'irradiation	Tubes fluorescents Philips T-20 M de longueur d'onde max = 312 nm (270-360 nm)	
Température	T ambiante (296 K)	
Pression	P atmosphérique	
Technique analytique	Cellule de White/FTIR	
	Sans piègeur	Avec piègeur (cyclopentane)
Nombre d'expériences	9	6
[4H4M2P]₀ (ppm)	3-30	3-30
[Cyclopentane]₀ (ppm)	-	130
Moyenne de la fréquence de photolyse (h^{-1}) ($\pm 1\sigma$)	0,20 \pm 0,01	0,20 \pm 0,01

La Figure III - 4 représente l'ensemble des expériences réalisées avec et sans piègeur des radicaux OH^\bullet . Que ce soit en présence ou en absence de cyclopentane, les représentations graphiques de $\ln([4\text{H}4\text{M}2\text{P}]_0/[4\text{H}4\text{M}2\text{P}]_t)$ en fonction du temps présentent une bonne linéarité avec une coefficient de corrélation supérieure à 0,98 et passent par l'origine. Les constantes de photolyse obtenues avec et sans piègeur sont de $(0,20 \pm 0,01) \text{ h}^{-1}$ et $(0,20 \pm 0,01) \text{ h}^{-1}$, ce qui indique qu'il n'y a pas de différence significative entre les fréquences de photolyse mesurées en absence et en présence de piègeur. Ceci suggère que la production de radicaux OH^\bullet au cours du mécanisme chimique est négligeable.

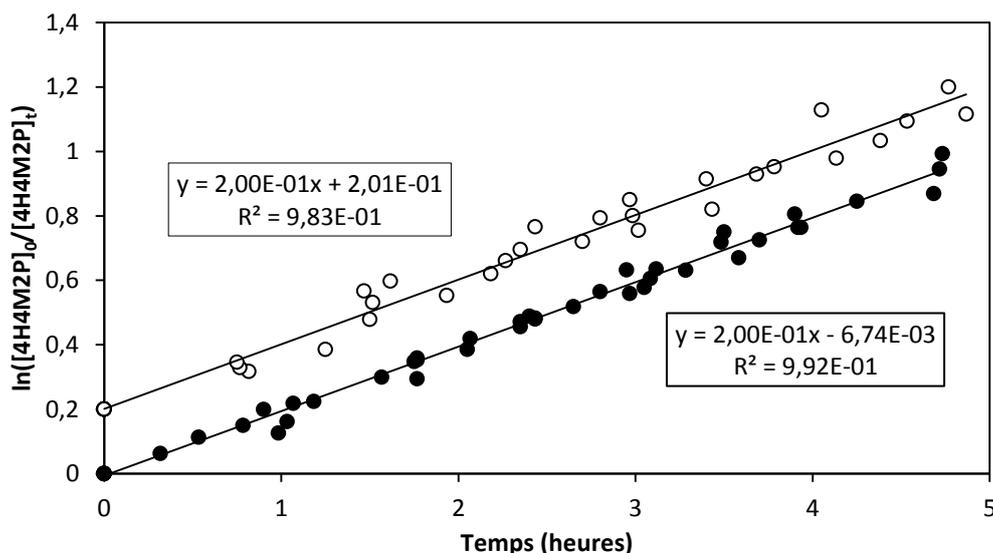


Figure III - 4 : Cinétiques de photolyse de la 4H4M2P en absence et en présence de cyclopentane avec des concentrations du réactif variant entre 3 et 30 ppm ; (●) : expériences sans piègeur (9 expériences) ; (○) : expériences avec excès de cyclopentane (6 expériences). Pour une meilleure clarté, les valeurs de l'axe de y pour ces dernières expériences ont été décalées de 0,2.

2.2.3 Temps de vie troposphérique et rendement quantique

Pour estimer le temps de vie troposphérique de la 4H4M2P par rapport à la voie de photolyse ainsi que le rendement quantique effectif, il faut déterminer la fréquence de photolyse de ce composé dans l'atmosphère ; en effet, la fréquence mesurée dans ce travail est propre au système d'irradiation utilisé.

La fréquence de photolyse atmosphérique de la 4H4M2P peut être estimée en utilisant les fréquences de photolyse atmosphérique connues d'actinomètres et en appliquant la relation suivante :

$$J_{\text{Atm}(4\text{H}4\text{M}2\text{P})} = J_{\text{CSA}(4\text{H}4\text{M}2\text{P})} \times \frac{J_{\text{Atm}(\text{actino})}}{J_{\text{CSA}(\text{actino})}} \quad \text{(Equation III - 2)}$$

où $J_{\text{Atm}(4\text{H}4\text{M}2\text{P})}$ et $J_{\text{Atm}(\text{actino})}$ sont, respectivement, les fréquences de photolyse de la 4H4M2P et de l'actinomètre dans l'atmosphère, et $J_{\text{CSA}(4\text{H}4\text{M}2\text{P})}$ et $J_{\text{CSA}(\text{actino})}$ sont les fréquences de photolyse de la 4H4M2P et de l'actinomètre déterminées dans la chambre de simulation.

Deux actinomètres ont été utilisés dans ce travail, l'acétone et l'acétaldéhyde, leur spectre d'absorption UV étant proche de celui de la 4H4M2P et leurs fréquences de photolyse atmosphérique étant relativement bien connues. Le Tableau III - 9 résume les fréquences de

photolyse des actinomètres dans l'atmosphère ainsi que celles mesurées dans la chambre de simulation atmosphérique.

Tableau III - 9: Tableau récapitulatif des fréquences de photolyse des actinomètres dans l'atmosphère ainsi que celles mesurées dans la chambre de simulation atmosphérique.

	$J_{\text{Acétone}} (\text{h}^{-1})$	$J_{\text{Acétaldéhyde}} (\text{h}^{-1})$
Chambre de simulation atmosphérique, 298 K	$(5,8 \pm 0,7) \times 10^{-2}$	$(3,1 \pm 0,7) \times 10^{-1}$
Atmosphère, 40°N, 298 K, 500 m d'altitude, ciel sans nuage (22 juin) (Calvert et al. 2011)	Soleil au zénith	$(3,1 \pm 1,5) \times 10^{-3}$
	Cycle diurne	$(9,3 \pm 4,7) \times 10^{-4}$

En appliquant l'équation (1), on peut estimer la fréquence de photolyse de la 4H4M2P dans l'atmosphère. Le Tableau III - 10 présente les fréquences de photolyse déterminées à partir de ces deux actinomètres.

Tableau III - 10: Tableau récapitulatif des fréquences de photolyse de la 4H4M2P déterminées à partir des actinomètres

	Actinomètre		
	Acétone	Acétaldéhyde	Moyenne
Soleil au zénith	$(1,1 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$(1,69 \pm 0,9) \times 10^{-2}$	$(1,35 \pm 0,7) \times 10^{-2}$
Cycle diurne	$(3,7 \pm 1,9) \times 10^{-3}$	$(4,9 \pm 2,6) \times 10^{-3}$	$(4,2 \pm 2,2) \times 10^{-3}$

Une valeur moyenne de $(4,2 \pm 2,2) \times 10^{-3}$ pour la fréquence de photolyse de la 4H4M2P dans l'atmosphère en conditions diurnes a été calculée. Cette valeur est cohérente avec l'étude de Magneron et al. (2003) qui a estimé une valeur limite maximale de $1,8 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$. L'incertitude calculée est une propagation des incertitudes de la fréquence de composé étudié et des actinomètres choisis, déterminées dans la chambre et leurs fréquences dans l'atmosphère. Compte tenu des incertitudes importantes sur les $J_{\text{Actinomètre}}$ dans l'atmosphère (environ 50%, Calvert et al. 2011), l'écart de $\sim 30\%$ entre les $J_{4\text{H}4\text{M}2\text{P}}$ déterminés avec les 2 actinomètres est considéré comme satisfaisant.

A partir de la fréquence de photolyse moyenne, on peut déduire la durée de vie atmosphérique de la 4H4M2P par rapport à la photolyse par la relation suivante :

$$\tau_{\text{atm}(4\text{H}4\text{M}2\text{P})} = \frac{1}{J_{\text{Atm}(4\text{H}4\text{M}2\text{P})}} \quad \text{(Equation III - 3)}$$

Un temps de vie de 10 jours est obtenu. En comparaison, la durée de vie par réaction avec OH^\bullet est de ≈ 3 jours (pour une concentration moyenne de radicaux OH^\bullet de 10^6 radicaux cm^{-3}). Par conséquent, le processus de photolyse sera minoritaire par rapport à la réaction avec le radical OH^\bullet et pourra représenter au maximum 20% de la dégradation de la 4H4M2P dans l'atmosphère.

Finalement, le rendement quantique effectif $\phi_{\text{Atm}(4\text{H}4\text{M}2\text{P})}$ est déterminé à partir du rapport entre la fréquence de photolyse $J_{\text{atm}(4\text{H}4\text{M}2\text{P})}$ estimée dans l'atmosphère (pour un soleil au zénith) et la fréquence de photolyse maximale $J_{\text{max}(4\text{H}4\text{M}2\text{P})}$ calculée en utilisant les sections efficaces d'absorption de 4H4M2P, le flux actinique à 40°N, le 1^{er} juillet et à l'angle zénithal de 20° et en supposant un rendement quantique $\Phi(\lambda) = 1$ sur toute la plage spectrale :

$$\phi_{\text{Atm}(4\text{H}4\text{M}2\text{P})} = \frac{J_{\text{Atm}(4\text{H}4\text{M}2\text{P})}}{J_{\text{max}(4\text{H}4\text{M}2\text{P})}} \quad \text{(Equation III - 4)}$$

avec

$$J(\lambda) = \int_{\lambda} \sigma(\lambda) \times \Phi(\lambda) \times F(\lambda) d\lambda \quad \text{(Equation III - 5)}$$

$$\text{Où } \phi(\lambda) = 1, \quad J_{\text{max}}(\lambda) = \int_{\lambda} \sigma(\lambda) \times 1 \times F(\lambda) d\lambda \quad \text{(Equation III - 6)}$$

Un rendement quantique effectif de 0,15 a été obtenu. Cette valeur est en très bon accord avec l'estimation de Magneron et al., (2003) ($\phi_{\text{Atm}(4\text{H}4\text{M}2\text{P})} < 0,20$) et du même ordre de grandeur que ceux déterminés précédemment pour 3H3M2B (0,10) (Bouzidi et al. 2014) et 4H2B (0,08) (Bouzidi et al. 2015).

2.2.4 Produits de photolyse

L'analyse de produits a été effectuée dans le but de mieux comprendre le mécanisme de photolyse de 4H4M2P. Cette étude nous permettra aussi de mieux évaluer l'impact des produits formés sur l'environnement et particulièrement sur la chimie de l'atmosphère.

2.2.4.1 Identification

Les produits de photolyse de la 4H4M2P ont été recherchés lors de 5 expériences par des analyses par FTIR-Cellule White, GC-FTIR/FID et par des prélèvements sur des cartouches DNPH analysées par HPLC-UV.

Les produits majoritaires identifiés par DNPH-HPLC sont le formaldéhyde et l'acétone avec une formation à l'état de traces de glycolaldéhyde. Les analyses par FTIR-Cellule White ont montré la formation de CO et du méthanol est observé par GC-FTIR/FID. Il faut noter que des tests préliminaires avant chaque expérience ont montré que ces composés ne sont pas présents initialement ni formés en absence d'irradiation.

2.2.4.2 Correction des concentrations en produits

Afin de quantifier les produits organiques, il faut les corriger : dans un premier temps, les vitesses de dépôt sur les parois de la chambre du formaldéhyde et de l'acétone ont été évaluées en réalisant des expériences dans l'obscurité pendant environ 8h. Les résultats ont montré que ces pertes étaient très faibles pour CH_2O et CH_3COCH_3 (perte < 1% par heure). Dans un deuxième temps, des tests pour les éventuelles pertes de produits par photolyse ont été effectués. Les résultats indiquent que la photolyse de l'acétone et du formaldéhyde était significative avec un taux de perte de 5% et 17% par heure, respectivement.

2.2.4.3 Quantification des produits organiques

Le Figure III - 5 présente les profils temporels de concentration du réactif et des produits au cours de la photolyse. Comme le montre la Figure III - 5, le tracé de l'acétone obtenu au cours de la photolyse présente une pente non nulle à l'origine, ce qui montre que ce produit est formé selon un processus primaire. En revanche, pour le méthanol et le formaldéhyde, il est plus difficile de conclure, compte tenu des faibles concentrations.

Pour chaque produit quantifié, la représentation graphique de sa formation en fonction de la consommation de 4H4M2P permet d'obtenir leur rendement molaire moyen. Les concentrations de CH_2O et CH_3COCH_3 ont été corrigées pour la photolyse selon les taux déterminés lors des expériences de test.

La Figure III - 6 montre les variations des concentrations des produits majoritaires formés au cours de la réaction de photolyse de 4H4M2P en absence et en présence de cyclopentane. Selon la régression des moindres carrés, les profils obtenus de l'acétone et du formaldéhyde sont linéaires et passent par l'origine, ce qui indique que ces deux composés proviennent d'un processus primaire avec des rendements de $(121 \pm 4)\%$ et $(20 \pm 1)\%$ respectivement. A l'inverse, le tracé du méthanol montre que ce produit serait essentiellement d'origine secondaire avec un rendement de $(3 \pm 0,3)\%$.

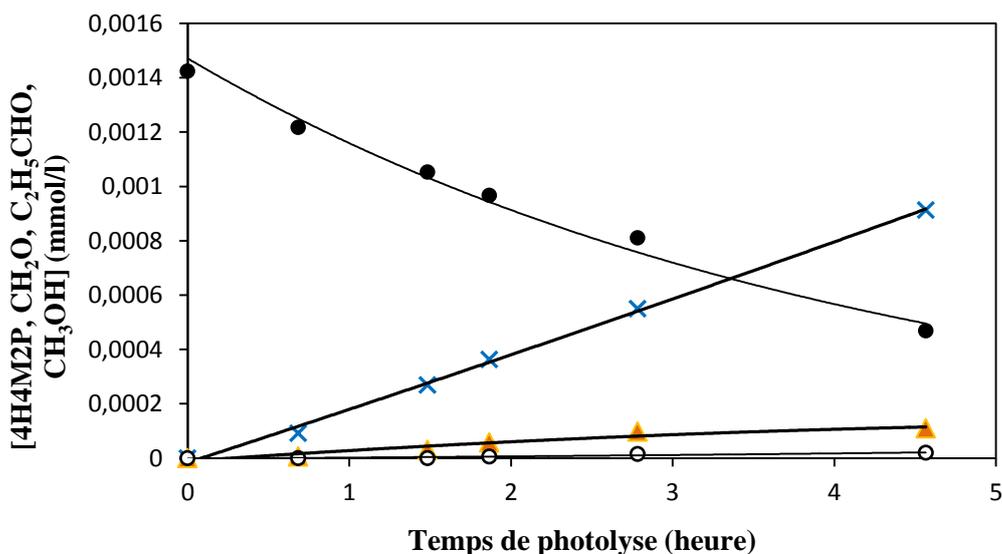


Figure III - 5: Profils temporels des produits obtenus durant la photolyse de 4H4M2P (●) : acétone ((CH_3CO ; x), du formaldéhyde (CH_2O ; ▲) et du méthanol (CH_3OH ; ○) pour $[4\text{H}4\text{M}2\text{P}]_0 = 30$ ppm. (Les profils des produits sont ajustés par une fonction polynomiale tandis que le profil de 4H4M2P est ajusté par une fonction exponentielle).

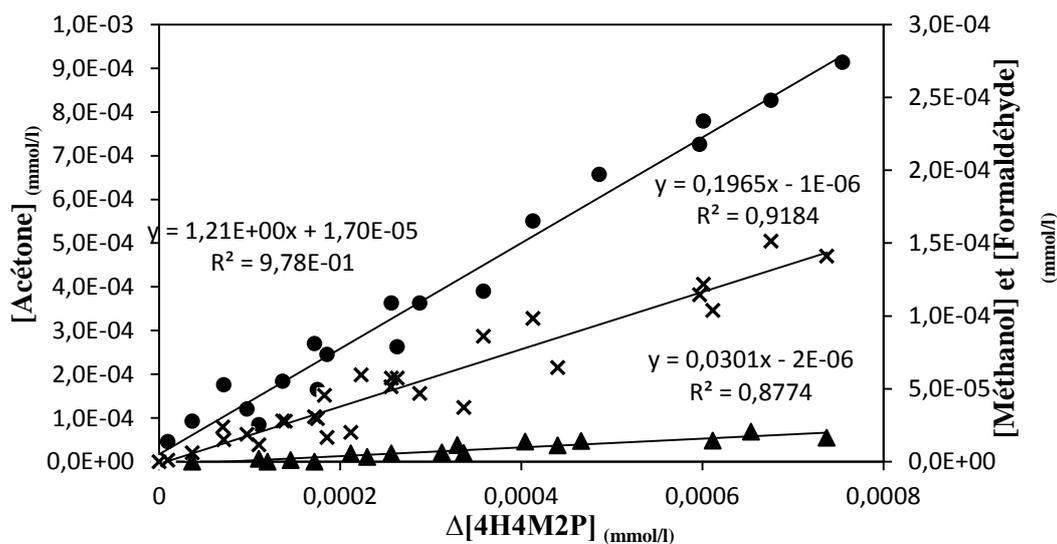


Figure III - 6: Rendements molaires de l'acétone (●), du formaldéhyde (x), et du méthanol (▲) obtenus au cours de la photolyse de la 4H4M2P

2.2.4.4 Rendement de CO

Les analyses par FTIR-Cellule White ont mis en évidence la formation de CO. Le logiciel TQ Analyst de Thermo a été utilisé pour quantifier le CO formé. La Figure III - 7 montre un exemple du spectre IR du mélange réactionnel après une heure d'irradiation où on observe la formation de CO dans la plage de 2000 à 2200 cm^{-1} . Le Figure III - 7 et Figure III - 8

illustrent l'évolution de la formation de CO en fonction du temps et en fonction de la consommation de 4H4M2P, respectivement.

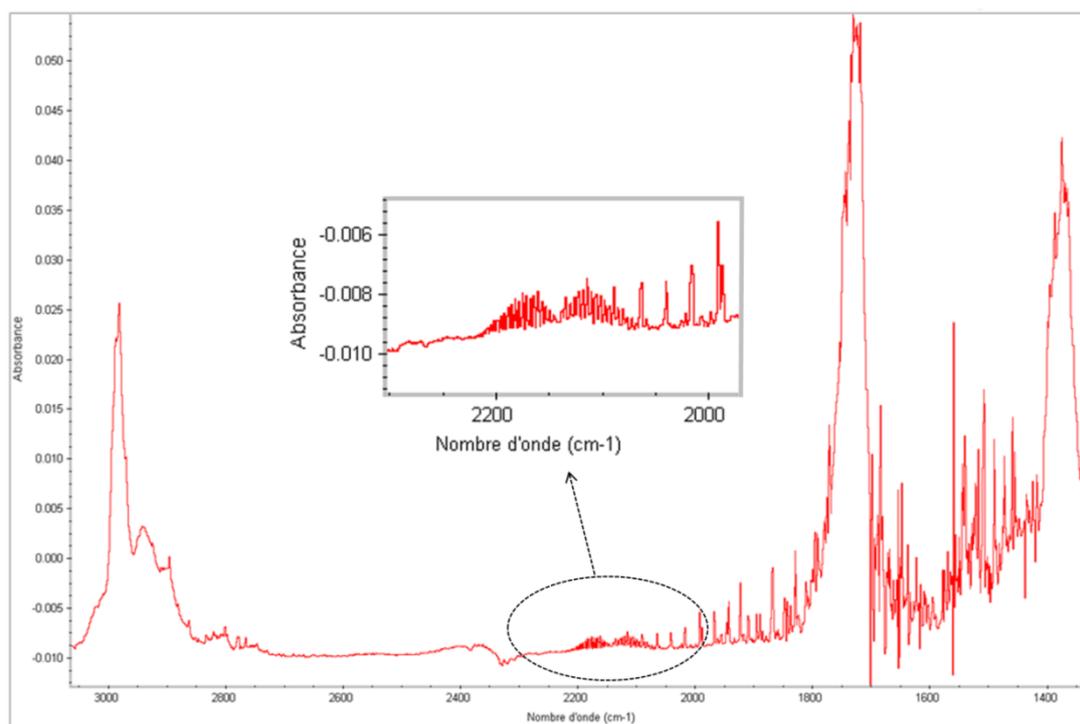


Figure III - 7: spectre IR du mélange réactionnel après environ 1h d'irradiation pour $[4H4M2P]_0 = 30$ ppm montrant la formation de CO

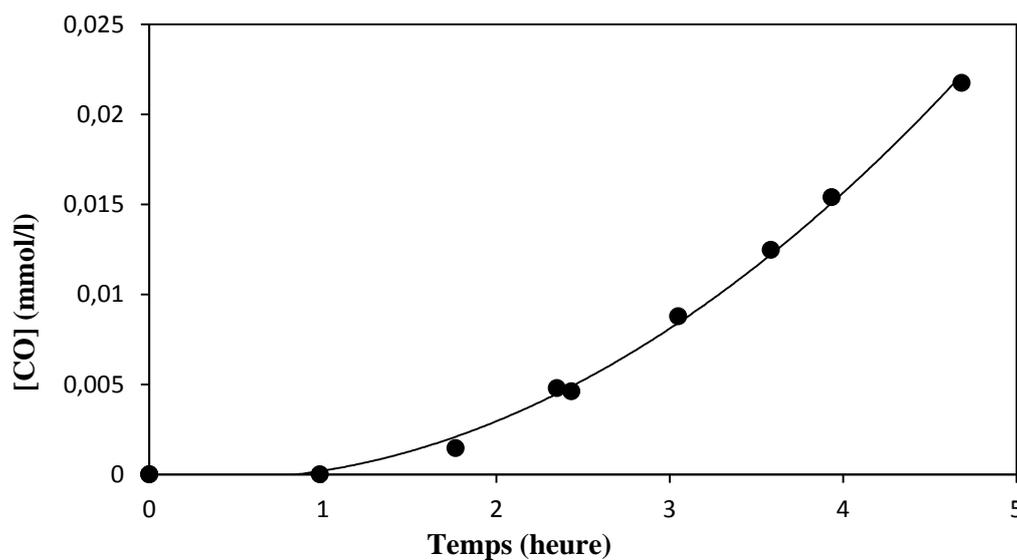
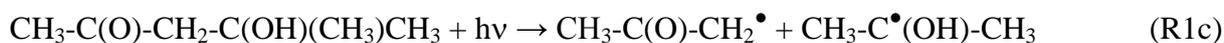
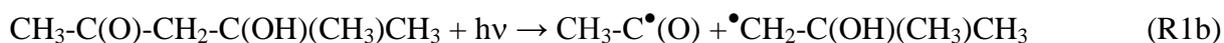
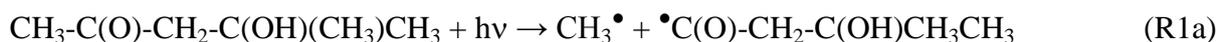


Figure III - 8: profil de concentration de CO obtenu au cours du temps ; la courbe correspond à un ajustement polynomial.

On constate que la courbe de rendement n'est pas linéaire, indiquant que le CO est formé selon un processus secondaire.

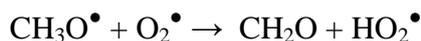
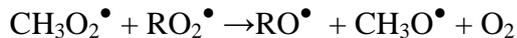
2.2.5 Mécanisme réactionnel

D'après les produits observés, il est possible de proposer un mécanisme de photolyse de la 4H4M2P. Ce mécanisme pourrait être initié par trois ruptures différentes d'une liaison carbone-carbone (type Norrish I) :

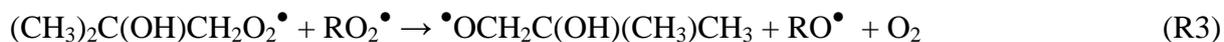
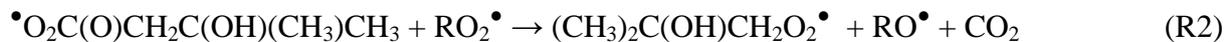


Voie (R1a) :

Dans la voie (R1a), le radical CH_3^\bullet conduit à la formation de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ qui génère le CH_2O suite à sa réaction avec un radical peroxy RO_2^\bullet :



Le second fragment ($\bullet\text{C(O)CH}_2\text{C(OH)(CH}_3\text{)CH}_3$) génère également du CH_2O ainsi que de l'acétone par la série d'étapes suivantes :



Le radical peroxy formé dans (R2), $(\text{CH}_3)_2\text{C(OH)CH}_2\text{O}_2^\bullet$, peut réagir avec $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ pour former du méthanol :

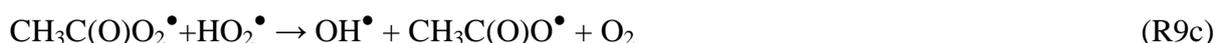




D'après notre connaissance, dans la littérature, aucune donnée cinétique expérimentale n'est disponible pour ces réactions. La cinétique de la réaction de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet + \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2^\bullet$ a été évaluée à $2,9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ par (Shallcross et al. 2005) ; les réactions (R6-R8) seront donc probablement négligeables pour le devenir de $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2^\bullet$ et $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ dans nos expériences.

Voie (R1b) :

Dans la voie (R1b), l'addition de dioxygène au radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})^\bullet$ produit $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2^\bullet$ qui conduit à la formation de CH_2O et de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ suite à sa réaction avec des RO_2^\bullet . La réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2^\bullet$ avec HO_2^\bullet présente les 3 voies suivantes :



avec des rapports de branchements de 0,12, 0,37 et 0,51, respectivement (Winiberg et al. 2016). De l'acide acétique (AA) est ainsi attendu par (R9a). Le second fragment issu de (R1b) ($^\bullet\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_3$) s'oxyde en $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2^\bullet$ et suit (R3-R5), en formant CH_2O et $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$. Comme expliqué pour la voie (R1a), le radical $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2^\bullet$ ne devrait pas réagir de façon significative avec $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$, ce qui limite la formation de méthanol dans (R1b).

Voie (R1c) :

Cette voie donne $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2^\bullet$ qui évolue en $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}^\bullet$, hydroxyacétone et méthylglyoxal par réaction avec RO_2^\bullet (IUPAC). Le radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}^\bullet$ se décompose en $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})^\bullet + \text{CH}_2\text{O}$ (Orlando et al., 2003) ; $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})^\bullet$ oxyde en $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2^\bullet$ qui conduit au CH_2O et aux produits des réactions (R9a) – (R9c). La réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2^\bullet$ avec HO_2^\bullet est connue pour afficher deux voies avec des rapport de branchement de 0,86 et 0,14, respectivement (IUPAC) :



La réaction de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ (formé à partir des réactions de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2^\bullet$) avec $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2^\bullet$ affiche trois voies, l'une (R11b) donnant du méthanol :



avec des rapports de branchements de 0,3, 0,5 et 0,2, respectivement (IUPAC).

Le second fragment de (R1c) donne $\text{HO}_2^\bullet + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ via (R5). La résolution du mécanisme chimique basé sur (R1c) uniquement (Tableau III - 13) conduit à des rendements en CH_2O , CH_3OH et CH_3COCH_3 de 0,52, 0,04 et 0,85, respectivement. Bien que ces rendements soient plus proches des valeurs expérimentales, les divergences persistent sur CH_2O et CH_3COCH_3 et montrent en particulier la présence d'une autre voie de photodissociation qui produit de l'acétone. De plus, un rendement théorique en AA de 0,06 est obtenu, supérieur au rendement minimum détectable d'AA de 0,03.

Lors de l'étude de la photolyse d'une autre β -hydroxycétone, la 4H2B, (Bouzidi et al. 2015) a proposé une voie de photodissociation de type Norrish II impliquant un réarrangement intramoléculaire. Une voie similaire pourrait également avoir lieu dans le cas de la 4H4M2P, comme suggéré sur la Figure III - 9. Dans ce mécanisme proposé, deux molécules d'acétone sont produites par chaque molécule de 4H4M2P photolysée, c'est-à-dire un rendement en acétone de 2 pour cette voie Norrish II.

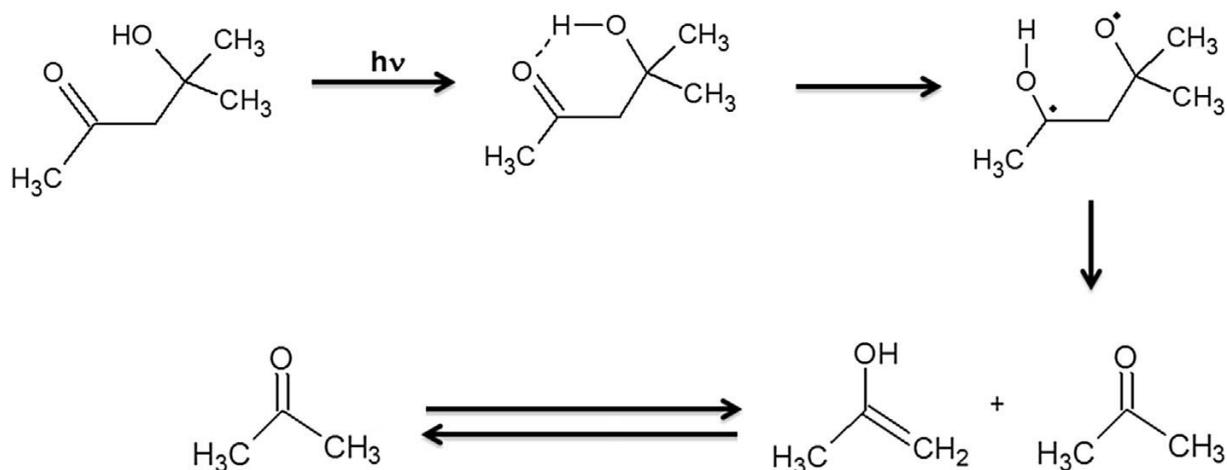


Figure III - 9 : Schéma du procédé photolytique proposé de type Norrish II conduisant à deux molécules d'acétone par molécule de 4H4M2P

Le rendement expérimental en acétone obtenu de 1,21, supérieur à 1, indique que la voie Norrish II joue un rôle clé dans la photolyse de 4H4M2P.

A partir de cette analyse de (R1a) à (R1c), on peut donc supposer que les principales voies de photodissociation sont la voie Norrish I (R1c) et la voie proposée Norrish II.

2.2.6 Modélisation et simulation des mécanismes proposés

La modélisation a pour objet de tester le degré de compréhension d'un mécanisme réactionnel en confrontant les concentrations simulées par le modèle à celles observées lors des expériences de photolyse. Ce travail de modélisation a été réalisé à l'aide d'un programme Labview développé au laboratoire « Physico-chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère » (PC2A) de l'Université de Lille. Le modèle intègre les équations différentielles correspondant à chaque réaction en se basant sur les connaissances actuelles des cinétiques et mécanismes des réactions des radicaux peroxy. La concentration initiale en 4H4M2P et sa fréquence de photolyse sont fixées aux valeurs expérimentales. Les constantes de vitesse non disponibles dans la littérature ont été remplacées par les constantes d'autres composés similaires comme indiqué dans le tableau.

Chacun des mécanismes découlant de la photolyse de la 4H4M2P et décrit dans les tableaux 11, 12 et 13 a été résolu indépendamment.

Voie (R1a) :

Un mécanisme chimique (Tableau III - 11) a été développé à partir de (R1a) et comprend toutes les réactions provenant des fragments CH_3^\bullet et $^\bullet\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_3$. Une intégration numérique des équations de vitesse de l'ensemble du mécanisme a permis de déterminer les rendements de CH_2O et $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ de 0,93 et 0,32, respectivement. En comparant avec les rendements expérimentaux obtenus du formaldéhyde et de l'acétone (0,20 et 1,21), la différence indique clairement que la voie (R1a) joue un rôle négligeable dans la photodissociation de 4H4M2P.

Voie (R1b) :

Encore une fois, des simulations du mécanisme réactionnel (Tableau III - 12) construit à partir de seulement (R1b) ont été effectuées, conduisant à un rendement élevé en CH_2O de 0,89 et à un faible rendement pour CH_3COCH_3 de 0,38, incompatible avec les rendements expérimentaux. De plus, un rendement en AA d'environ 0,09 est calculé, significativement

supérieur au rendement minimum détectable de $0,03 \pm 0,01$. Or, aucune formation d'AA n'a été observée dans les expériences. Ces observations indiquent que le canal (R1b) est de faible importance dans la photolyse de 4H4M2P.

Voie (R1c) :

Des simulations numériques sur la base des réactions chimiques impliquées (voir Tableau III - 13) ont été effectuées en ajustant le rapport de ramification entre (R1c) et Norrish II pour représenter au mieux les rendements des produits expérimentaux. Cela conduit à un branchement de 60% pour (R1c) et 40% pour Norrish II et des rendements de CH_2O , CH_3OH et CH_3COCH_3 de 0,33, 0,026 et 1,26. Le modèle surestime donc légèrement le rendement en CH_2O , ce qui peut être dû à des incertitudes dans les coefficients de vitesse et les rapports de branchement des réactions impliquant les radicaux peroxy dans le

Tableau III - 13. Un rendement en acide acétique de 0,04 a été calculé, proche du rendement minimum détectable de 0,03. Le méthylglyoxal (MeG) était également attendu du mécanisme réactionnel (Tableau III - 13) avec un rendement calculé de 0,07. Bien que la limite de détection était assez faible (environ $4,10^{-6}$ mmol / L correspondant à un rendement minimum détectable d'environ 0,005), le MeG n'a pas été détecté dans la présente étude, probablement en raison de sa forte absorption UV (Calvert et al. 2011) entraînant une vitesse de photolyse rapide sous l'irradiation UV utilisée.

Tableau III - 11: Mécanisme chimique issu de la photolyse de 4H4M2P après (R1a)

Réaction		k ($\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Référence
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + h\nu$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	$5,6 \times 10^{-5} \text{ a}$	ce travail
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	$\rightarrow 2 (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2$	$1,6 \times 10^{-11} \text{ b}$	(Atkinson et al. 2006)
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$	$1,44 \times 10^{-11} \text{ b}$	
	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CHO}$	$1,6 \times 10^{-12} \text{ b}$	
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$1,9 \times 10^4 \text{ a}$	(Caralp et al. 2003)
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$	$\rightarrow \text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2$	$5,6 \times 10^{-12} \text{ b}$	(Atkinson et al. 2006)
	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{O}_3$	$2,8 \times 10^{-12} \text{ b}$	
	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OOH} + \text{O}_2$	$5,6 \times 10^{-12} \text{ b}$	
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$9,9 \times 10^{-12} \text{ b}$	
	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	$1,1 \times 10^{-12} \text{ b}$	
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2$	$\rightarrow 2 (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$	$1,4 \times 10^{-12}$	(Chakir et al. 2004)
	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CHO}$	$1,4 \times 10^{-12}$	
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OOH}$	$2,1 \times 10^{-11}$	
$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$\rightarrow \text{adduct}$	$3,3 \times 10^{-14}$	(Morajkar et al. 2014)
adduct	$\rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	55 a	
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$2,8 \times 10^{-12}$	(Atkinson et al. 2004)
$\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{O}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$4,5 \times 10^{-12}$	(Aslan et al. 2017)
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{O}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{HO}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{OOH})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$8 \times 10^{-12} \text{ b}$	
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{O}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 +$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{O}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$\rightarrow 2 \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + 2 (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CHO}$	$6 \times 10^{-12} \text{ b}$	
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{O}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 +$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CHO} +$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{O}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$1,44 \times 10^{-11} \text{ b}$	(Atkinson et al. 2006)
	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 +$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$	$1,6 \times 10^{-12} \text{ b}$	
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{O}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$2,5 \times 10^{-12} \text{ b}$	
	$\rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$2,5 \times 10^{-12} \text{ b}$	

Chapitre 3 : Réactivité des hydroxycétones

$CH_3C(O)O_2 + CH_3C(O)O_2$	$\rightarrow 2 CH_3O_2$	$1,6 \times 10^{-11}$	
$CH_3C(O)O_2 + CH_3O_2$	$\rightarrow CH_3O_2 + CH_2O + HO_2$	$9,9 \times 10^{-12}$	
	$\rightarrow CH_3C(O)OH + CH_2O$	$1,1 \times 10^{-12}$	
$CH_3C(O)O_2 + HO_2$	$\rightarrow OH + CH_3O_2$	$1,2 \times 10^{-11}$	(Winiberg et al. 2016)
	$\rightarrow CH_3C(O)OH + O_3$	$2,9 \times 10^{-12}$	
	$\rightarrow CH_3C(O)OOH + O_2$	$9,1 \times 10^{-12}$	
$CH_3C(O)O_2 + (CH_3)_2C(OH)CH_2C(O)O_2$	$\rightarrow CH_3O_2 + (CH_3)_2C(OH)CH_2O_2$	$1,6 \times 10^{-11}$ b	(Atkinson et al. 2006)
$CH_3C(O)O_2 + (CH_3)_2C(OH)CH_2O_2$	$\rightarrow CH_3O_2 + (CH_3)_2C(OH)CH_2O$	$1,44 \times 10^{-11}$ b	
	$\rightarrow CH_3C(O)OH + (CH_3)_2C(OH)CHO$	$1,6 \times 10^{-12}$ b	
$OH + CH_2O$	$\rightarrow HO_2 + CO$	$8,5 \times 10^{-12}$	
$CH_3O_2 + HO_2$	$\rightarrow CH_3OOH$	$5,2 \times 10^{-12}$	

a: en s⁻¹

b: des constantes de vitesse indisponible dans la littérature, remplacées par des constantes de vitesse des réactions des radicaux acyle ou alkyl-peroxy les plus proches

Tableau III - 12: Mécanisme chimique issu de la photolyse de 4H4M2P après (R1b)

Réaction	k ($\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Référence
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + h\nu$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2$	$5,6 \times 10^{-5} \text{ a}$ ce travail
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	$\rightarrow 2 \text{CH}_3\text{O}_2$	$1,6 \times 10^{-11}$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$9,9 \times 10^{-12}$ (Atkinson et al. 2006)
	$\rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	$1,1 \times 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$	$\rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}_2$	$1,2 \times 10^{-11}$
	$\rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{O}_3$	$2,9 \times 10^{-12}$ (Winiberg et al. 2016)
	$\rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH} + \text{O}_2$	$9,1 \times 10^{-12}$
$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$\rightarrow \text{adduct}$	$3,3 \times 10^{-14}$ (Morajkar et al. 2014)
<i>adduct</i>	$\rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	55
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2$	$\rightarrow 2 (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$	$1,1 \times 10^{-12} \text{ b}$
	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CHO}$	$1,1 \times 10^{-12} \text{ b}$ (Atkinson et al. 2006)
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OOH}$	$1,2 \times 10^{-11} \text{ b}$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$1,9 \times 10^4 \text{ a}$ (Caralp et al. 2003)
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$	$1,44 \times 10^{-11} \text{ b}$
	$\rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CHO}$	$1,6 \times 10^{-12} \text{ b}$ (Atkinson et al. 2006)
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$2,5 \times 10^{-12}$ (Atkinson et al. 2004)
$\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{O}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$4,5 \times 10^{-12}$ (Aslan et al. 2017)
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{O}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{HO}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{OOH})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$8 \times 10^{-12} \text{ b}$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{O}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{O}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$\rightarrow 2 \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + 2 (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CHO}$	$6 \times 10^{-12} \text{ b}$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{O}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$2,5 \times 10^{-12} \text{ b}$
	$\rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$2,5 \times 10^{-12} \text{ b}$ (Atkinson et al. 2006)
$\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	$8,5 \times 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{OOH}$	$5,2 \times 10^{-12}$

 a: en s^{-1}

b: des constantes de vitesse indisponibles dans la littérature, remplacées par des constantes de vitesse des réactions des radicaux acyle ou alkyl-peroxy les plus proches

Tableau III - 13: Mécanisme chimique issu de la photolyse de 4H4M2P après (R1c)

Réaction	K ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Référence
$\text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{C(OH)(CH}_3\text{)CH}_3 + h\nu$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{O}_2 + \text{C(OH)(CH}_3\text{)CH}_3$	$5,6 \times 10^{-5} \text{ a}$ ce travail
$\text{C(OH)(CH}_3\text{)CH}_3 + \text{O}_2$	$\rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{C(O)CH}_3$	$3,7 \times 10^{-11}$ (Miyoshi et al. 1990)
$\text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{O}_2$	$\rightarrow 2 \text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{O}$	6×10^{-12}
	$\rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{C(O)CHO}$	2×10^{-12} (Atkinson et al. 2006)
$\text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$\rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{C(O)O}_2$	$1,6 \times 10^6 \text{ a}$
$\text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{OOH}$	$7,74 \times 10^{-12}$
	$\rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{O}$	$1,26 \times 10^{-12}$ (Hasson et al. 2012)
$\text{CH}_3\text{C(O)O}_2 + \text{CH}_3\text{C(O)O}_2$	$\rightarrow 2 \text{CH}_3\text{O}_2$	$1,6 \times 10^{-11}$
$\text{CH}_3\text{C(O)O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}$	$9,9 \times 10^{-12}$
	$\rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)OH} + \text{CH}_2\text{O}$	$1,1 \times 10^{-12}$ (Atkinson et al. 2006)
$\text{CH}_3\text{C(O)O}_2 + \text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{O}_2$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{O}$	$2,5 \times 10^{-12}$
	$\rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)OH} + \text{CH}_3\text{C(O)CHO}$	$2,5 \times 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{C(O)O}_2 + \text{HO}_2$	$\rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}_2$	$1,2 \times 10^{-11}$
	$\rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)OOH} + \text{O}_2$	$2,9 \times 10^{-12}$ (Winiberg et al. 2016)
	$\rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)OH} + \text{O}_3$	$9,1 \times 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	$\rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$1,9 \times 10^{-15}$
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{OOH}$	$5,2 \times 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{O}_2$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{O}$	$1,1 \times 10^{-12}$ (Atkinson et al. 2006)
	$\rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{C(O)CHO}$	$1,9 \times 10^{-12}$
	$\rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{OH}$	$7,6 \times 10^{-13}$
$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$\rightarrow \text{OHCH}_2\text{O}_2$	$3,3 \times 10^{-14}$
OHCH_2O_2	$\rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	55 a (Morajkar et al. 2014)
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{C(OH)(CH}_3\text{)CH}_3$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C(OH)CH(O}_2\text{)C(O)CH}_3$	$4,6 \times 10^{-12}$ (Aslan et al. 2017)
$\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	$8,5 \times 10^{-12}$ (Atkinson et al. 2006)
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{M}$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$2,8 \times 10^{-12}$ (Atkinson et al. 2004)
$(\text{CH}_3)_2\text{C(OH)CH(O}_2\text{)C(O)CH}_3 + \text{HO}_2$	$\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C(OH)CH(OOH)C(O)CH}_3$	$8 \times 10^{-12} \text{ b}$
$(\text{CH}_3)_2\text{C(OH)CH(O}_2\text{)C(O)CH}_3 +$ $(\text{CH}_3)_2\text{C(OH)CH(O}_2\text{)C(O)CH}_3$	$\rightarrow 2 \text{CH}_3\text{C(O)O}_2 + 2 (\text{CH}_3)_2\text{C(OH)CHO}$	$6 \times 10^{-12} \text{ b}$ (Atkinson et al. 2006)

Chapitre 3 : Réactivité des hydroxycétones



a: en s^{-1}

b: des constantes de vitesse indisponible dans la littérature, remplacées par des constantes de vitesse des réactions des radicaux acyle ou alkyl-peroxy les plus proches

3 Etude cinétique de la 4H4M2P avec l'atome de chlore

Comme tous les composés carbonylés, en plus des réactions de photolyse sous l'effet du rayonnement solaire, les hydroxycétones en phase gazeuse peuvent être dégradées par les oxydants atmosphériques (OH^\bullet , Cl^\bullet).

La réaction des hydroxycétones avec les atomes de Cl^\bullet peut jouer un rôle important dans le devenir de ces espèces surtout au début de la matinée (Thornton et al. 2010), dans les régions continentales et dans les milieux côtiers et marins (Cavender et al. 2008, Jobson et al. 1994, Keil et al. 2006, Singh et al. 1996). Bien que la concentration moyenne en atomes de Cl^\bullet ($10^3 - 10^4$ atomes cm^{-3}) (Spicer et al. 1998) soit beaucoup plus faible que celle des radicaux OH^\bullet (10^6 atomes cm^{-3}) (Hein et al. 1997, Lawrence et al. 2001), les deux réactions peuvent entrer en compétition dans les régions susmentionnées où la concentration de chlore atomique peut atteindre 10^5 atomes cm^{-3} (Atkinson et al. 1989).

Tableau III - 14: Constantes de vitesse connues (k , $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$) pour la réaction de Cl^\bullet avec les hydroxycétones et temps de vie correspondants τ .

composé	$k/10^{-11}$	Technique	τ (jours)	Référence
3H3M2B	$11,4 \pm 1,7$	RR (propène)		(Sleiman et al. 2014)
	$10,6 \pm 2,0$	RR (1,3-butanediène)	102	
4H2B	$13,5 \pm 3,0$	RR (éthane)		(Messaadia et al. 2013)
	$16,1 \pm 3,5$	RR (cyclohexane)		
	$13,9 \pm 2,0$	RR (éthylformate)	80	
3H2B	$5,28 \pm 1,1$	RR (éthane)		(Messaadia et al. 2013)
	$4,60 \pm 0,4$	RR (cyclohexane)		
	$4,47 \pm 1,1$	RR (1,3-dioxolane)	236	
1H2P	$5,6 \pm 0,7$	RR (éthylène, méthanol et méthanal)		(Stoeffler et al 2013)
	$4,4 \pm 0,5$	RR (méthanol)	219	
	$6,1 \pm 0,1$	RR (éthanol)		

$[\text{Cl}^\bullet] = 1,0 \times 10^3$ atome cm^{-3} (concentration moyenne sur 24 heures) (Singh et al. 1996)

D'après le Tableau III - 14, les études précédentes concernant la réactivité des hydroxycétones avec l'atome de chlore ont été focalisées d'abord sur l'hydroxyacétone. Ces études ont été réalisées tout d'abord par Orlando et al. à température ambiante avec une

constante de vitesse moyenne égale à $(5,6 \pm 0,7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ensuite, Stoeffler et al. ont étudié la même réaction sur une plage de température de 281 K à 350 K. Leur valeur moyenne $(5,3 \pm 0,4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ est en bon accord avec Orlando et al.

Cependant, très peu d'informations existent concernant le devenir atmosphérique des hydroxycétones à longue chaîne ($> \text{C}_4$) avec les atomes de Cl^\bullet . Dans un premier temps, les cinétiques des réactions de la 3-hydroxy-2-butanone (3H2B) et de la 4-hydroxy-2-butanone (4H2B) avec Cl^\bullet étudiés par Messaadia et al. valent respectivement $(4,9 \pm 0,45) \times 10^{-11}$ et $(14,5 \pm 1,5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Sleiman et al. a déterminé la cinétique et quelques produits de la dégradation de 3H3M2B par Cl^\bullet (Sleiman et al. 2014).

De ce fait, pour accroître le niveau de connaissance de la réactivité de la 4H4M2P et mieux définir son devenir atmosphérique, des expériences complémentaires concernant la cinétique de réaction de ce composé avec l'atome de chlore sont réalisées. Elles permettront de déterminer le temps de vie relativement à la réaction avec Cl^\bullet et d'enrichir les bases de données cinétiques.

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude des cinétiques de la réaction $4\text{H}4\text{M}2\text{P} + \text{Cl}^\bullet$. A notre connaissance, ce travail constitue la première étude cinétique de cette réaction.

3.1 Conditions expérimentales et méthodologie

La constante de vitesse de réaction a été mesurée à température ambiante (296 K) par la méthode relative, décrite précisément dans divers ouvrages et publications (Finlayson-Pitts and Pitts et al. 2000). Cette méthode met en jeu la compétition cinétique avec Cl^\bullet entre la 4H4M2P et un composé de référence dont la cinétique est connue avec une bonne précision. Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est décrit en détail dans le chapitre II. Il s'agit ici de présenter seulement les conditions expérimentales spécifiques à la réaction étudiée. La plupart des expériences ont été effectuées dans l'air zéro ; quelques expériences ont également été réalisées dans l'azote. Le réacteur était entouré de 9 tubes fluorescents (Philips TL-K 40W / 05) émettant dans la région 330-480 nm avec un maximum près de 370 nm afin de générer des atomes Cl^\bullet grâce à la photolyse de Cl_2 . Trois composés de référence ont été utilisés dans cette étude : l'éthanol, le cyclohexane et le cyclopentane. Les concentrations du 4H4M2P, de l'éthanol et du cyclohexane ont été mesurées en utilisant la cellule de White alors que la chromatographie en phase gazeuse (GC-FID) a été utilisée pour mesurer celle du cyclopentane, ce dernier composé présentant trop d'interférence IR avec la 4H4M2P.

Les spectres IR ont été obtenus à partir de la co-addition de 100 balayages avec une résolution de 2 cm^{-1} . La procédure pour une expérience typique a été la suivante : les réactifs à l'état liquide sont injectés dans la chambre et laissés dans l'obscurité pendant une heure pour assurer leur homogénéité dans le réacteur. Ensuite, 3 échantillons sont prélevés successivement pour déterminer la concentration initiale des réactifs permettant également de vérifier la stabilité de l'espèce. Après le 3^{ème} prélèvement, on introduit du Cl_2 dans le réacteur et on allume les lampes. Environ 6 échantillons ont été prélevés le long de l'expérience (2-3 h). Avant l'introduction du chlore dans la chambre, on a vérifié qu'il n'y avait pas de consommation des réactifs en réalisant des tests préliminaires. Les résultats de ces tests ont montré qu'il n'y avait pas de pertes observables sur les parois dans l'obscurité ni par photolyse directe des réactifs ($< 3\%$ par heure). Le mélange initial a été préparé avec différents rapports de concentrations de la 4H4M2P et du composé de référence.

Les constantes de vitesse ($k_{\text{réf}}$) de l'éthanol, du cyclopentane et du cyclohexane sont assez bien établies avec des incertitudes limitées : pour l'éthanol, l'IUPAC recommande un coefficient de vitesse de $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (IUPAC); pour le cyclopentane, nous avons utilisé la moyenne de trois déterminations : $(3,0 \pm 0,06) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Crawford et al. 1997, Rowley et al. 1992, et Wallington et al. 1989) ; pour le cyclohexane, nous avons utilisé la moyenne de déterminations par (Aschmann et al. 1995, Li et al. 2006, Anderson et al. 2007) : $(3,1 \pm 0,04) \times 10^{-10} \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3$. Les concentrations initiales de réactifs utilisées sont synthétisées dans le Tableau III - 16.

Une fois les lampes allumées, les atomes de $\text{Cl}\cdot$ générés par photolyse de dichlore gazeux Cl_2 consomment les réactifs suivant :



Les spectres respectifs de la 4H4M2P et de l'éthanol sont donnés dans la Figure III - 10.

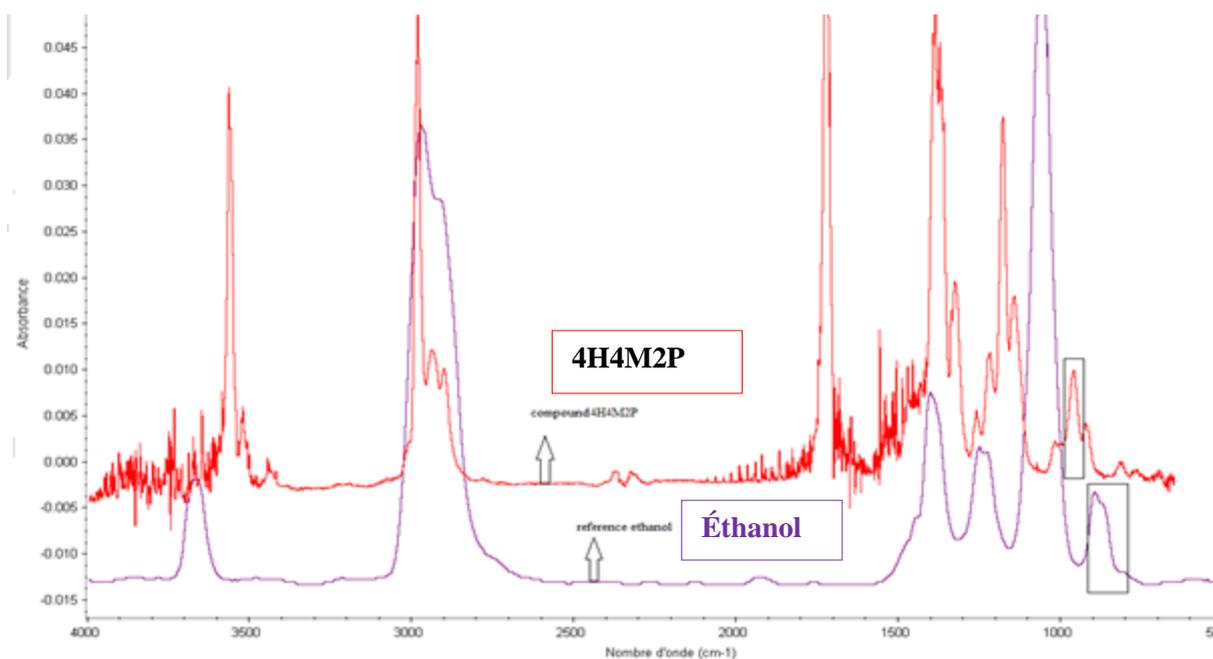


Figure III - 10: Spectres IR de la 4H4M2P et de l'éthanol et bandes IR utilisées pour la quantification.

Les pics qui ont été intégrés pour l'analyse sont résumés dans le Tableau III - 15.

Tableau III - 15: Tableau récapitulatif des pics intégrés pour le composé étudié et les références choisis

Composé	Pic intégré (en cm^{-1})
4H4M2P	950-1100
Ethanol	800-920
Cyclohexane	855-865
Cyclopentane	875-900

L'évolution temporelle de la concentration de 4H4M2P et du composé de référence a été décrite selon l'équation suivante:

$$\ln \left(\frac{[4H4M2P]_0}{[4H4M2P]_t} \right) = \frac{k_{4H4M2P}}{k_{réf}} \times \ln \left(\frac{[Référence]_0}{[Référence]_t} \right) \quad (\text{Equation III - 7})$$

avec $[4H4M2P]_0$, $[4H4M2P]_t$, $[Référence]_0$ et $[Référence]_t$ les concentrations des réactifs avant l'irradiation à t_0 et au temps t , respectivement. Le tracé $\ln \left(\frac{[4H4M2P]_0}{[4H4M2P]_t} \right)$ en fonction de $\ln \left(\frac{[Référence]_0}{[Référence]_t} \right)$ est une droite dont la valeur de la pente vaut $\frac{k_{4H4M2P}}{k_{réf}}$. La valeur de ce rapport fournit la constante de vitesse recherchée connaissant $k_{réf}$.

3.2 Résultats

La valeur de la constante de vitesse k_{4H4M2P} est déterminée à partir de la moyenne de trois expériences avec l'éthanol, trois expériences avec le cyclopentane et quatre expériences avec le cyclohexane, pour différentes concentrations. Les données expérimentales obtenues sont regroupées dans le Tableau III - 16 et illustrées par les courbes cinétiques présentées en Figure III - 11.

Tableau III - 16: Tableau récapitulatif des constantes de vitesse de la réaction $4H4M2P + Cl$ déterminées à partir des références choisies.

<i>Concentrations initiales</i> (ppm)	<i>Nombre</i> <i>d'expérience</i>	$k_{4H4M2P}/k_{ref} (\pm 1\sigma)$	$k (\pm 1\sigma)^a$
<i>4H4M2P</i>	15 - 61		
<i>Cl₂</i>	4 - 8		
<i>Ethanol</i>	32 - 64	3	0,64 ± 0,06
<i>Cyclopentane</i>	16 - 27	3	0,25 ± 0,02
<i>Cyclohexane</i>	21 - 34	4	0,24 ± 0,01
			Moyenne : 7,3 ± 0,5

^a: $\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Une très bonne linéarité est observée avec un coefficient de corrélation supérieur à 95% et une ordonnée à l'origine qui passe par zéro (Figure III - 11). Aucune différence de cinétique n'a été observée entre les expériences dans l'air et dans l'azote pur. La cohérence des valeurs obtenues à partir des trois références différentes ajoute à la fiabilité des résultats. La moyenne des valeurs obtenues à partir des trois références donne un coefficient de vitesse moyen de

$$k_{4H4M2P+Cl} = (7,3 \pm 0,5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Où l'incertitude représente un écart type de la moyenne. La combinaison des incertitudes relatives conduit à une erreur globale d'environ 20% sur la constante de vitesse.

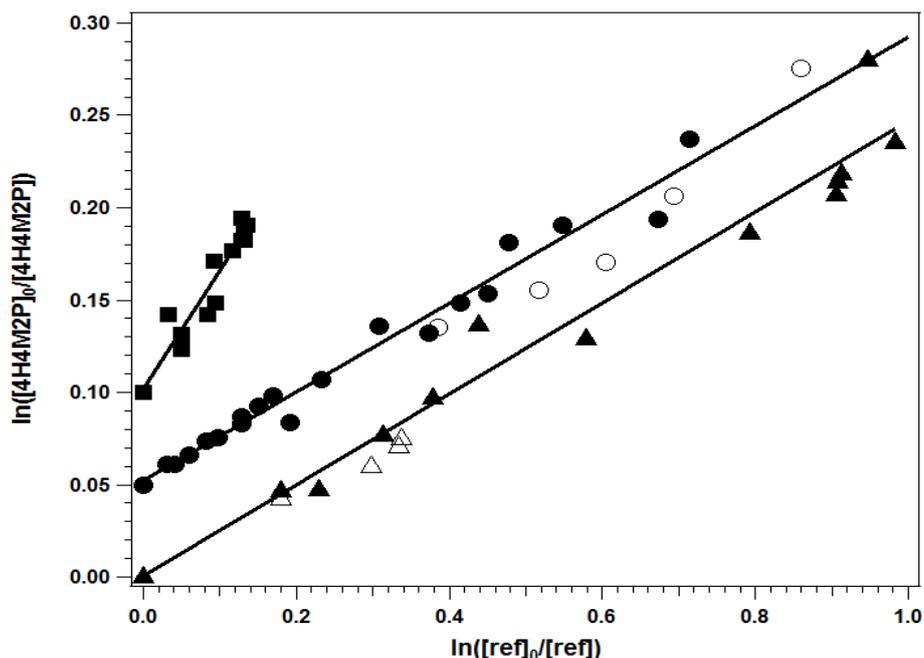


Figure III - 11: constantes de vitesse de 4H4M2P en appliquant l'Eq. 1 en utilisant l'éthanol (■, décalé de 0,10 pour l'axe de y), cyclohexane (●,○, décalé de 0,05 pour l'axe de y) et cyclopentane (▲,△) comme des composés de référence. Les symboles pleins sont pour les expériences réalisées dans l'air tandis que les symboles vides sont pour les expériences réalisées dans l'azote N₂.

3.3 Discussion

A ce jour, ce travail constitue la seconde étude pour la cinétique de la réaction de la 4H4M2P avec l'atome de chlore. Sleiman en 2013 a déterminé la constante de vitesse à pression atmosphérique et température ambiante par méthode relative en utilisant comme références le cyclohexane et le propène. La valeur révisée obtenue (El Dib et al. 2016, communication personnelle) est :

$$k_{(4H4M2P+Cl)} = (7,9 \pm 0,1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La valeur moyenne déterminée dans notre travail est donc en très bon accord avec la valeur obtenue dans la littérature. L'effet de la structure sur la réactivité des hydroxycétones avec Cl sera discuté dans la partie 5. Relation structure-réactivité de ce chapitre.

3.4 Implications atmosphériques

Comme déjà mentionné, les hydroxycétones sont chimiquement dégradées dans l'atmosphère, soit par réaction avec les photo-oxydants atmosphériques (X) OH• et Cl•, soit par photolyse. Les études cinétiques réalisées dans ce travail permettent de déterminer la durée de vie dans la troposphère de la 4H4M2P vis-à-vis de ses réactions de photolyse et avec l'atome de chlore.

Les études réalisées avec le radical OH• dans les laboratoires partenaires du projet permettent de compléter ce tableau et d'évaluer la persistance de la 4H4M2P dans l'atmosphère. La durée de vie est estimée selon l'équation suivante :

$$\tau = \frac{1}{k(4H4M2P) \times [X]} \quad \text{(Equation III - 8)}$$

La durée de vie de la 4H4M2P dans la troposphère pour la réaction avec les atomes de Cl est d'environ 97 jours pour une concentration moyenne de Cl• de 1×10^3 molécules cm^{-3} (Wingenter et al. 1999). Toutefois, cette valeur peut se réduire à environ 1 jour si on envisage une concentration de Cl• dans les zones côtières égale à 1×10^5 molécules cm^{-3} (Singh et al. 1996). Les durées de vie de la 4H4M2P calculées selon les différentes voies d'oxydation possibles sont regroupées dans le Tableau III - 17.

Tableau III - 17 : Tableau récapitulatif des durées de vie de la 4H4M2P calculées selon les différentes voies d'oxydation possibles

	τ_{Cl} (zone normale)	τ_{Cl} (zone côtière)	τ_{OH}	$\tau_{Photolyse}$
	(jours)	(jours)	(jours)	(jours)
4H4M2P	97	1,5	2,5	10

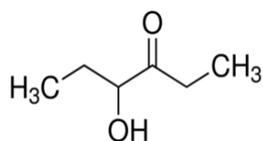
$[OH^\bullet] = 1,0 \times 10^6$ radical cm^{-3} (concentration moyenne sur 24 heures) (Hein et al. 1997; Prinn et al. 2003),
 $[Cl^\bullet] = 1,0 \times 10^3$ atome cm^{-3} (concentration moyenne sur 24 heures) (Singh et al. 1996)
 Conditions d'ensoleillement : ciel sans nuage, soleil au zénith (22 juin) (Calvert et al. 2011)

Les valeurs déterminées dans le tableau indiquent que la réaction en phase gazeuse avec les radicaux OH• domine le devenir de la 4H4M2P. Cependant, dans les zones côtières, la réactivité de la 4H4M2P avec l'atome de chlore n'est pas négligeable et pourrait être un processus d'élimination compétitif par rapport à la réaction avec les radicaux OH•. De plus, la photolyse peut être un processus de perte non négligeable pour 4H4M2P dans des conditions d'ensoleillement favorable. Ces résultats signifient que ce composé est non persistant dans l'atmosphère et que son impact environnemental est à l'échelle locale.

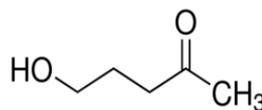
Compte tenu des produits préliminaires détectés dans ce travail, la réaction des atomes de Cl• avec 4H4M2P peut contribuer à la pollution photochimique dans les zones urbaines côtières contaminées. Les produits obtenus par FTIR et HPLC dans ce travail suggèrent la formation de formaldéhyde et d'acide acétique qui sont une source de pollution une fois émise dans la troposphère pour former des radicaux HOx qui peuvent influencer le budget de l'ozone (Jaegle et al. 2001).

4 Etude des cinétiques de photolyse de la 4H3H et de la 5H2P

Comme mentionné précédemment, la réactivité des hydroxycétones vis-à-vis de la photolyse est affectée par la structure de la molécule. Afin de mieux comprendre l'influence de la position du groupe hydroxyle par rapport au groupe carbonyle et d'évaluer l'effet de la longueur de la chaîne carbonée sur la réactivité des hydroxycétones par photolyse, il est nécessaire de réaliser d'autres études cinétiques expérimentales. De ce fait, il est intéressant d'étudier la cinétique de photolyse de la 4-hydroxy-3-hexanone (4H3H) où la fonction OH est en position α par rapport à la fonction carbonyle et la 5-hydroxy-2-pentanone (5H2P) où les deux fonctions sont séparées par 3 atomes de carbone. A notre connaissance, cette étude représente la première étude cinétique de la photolyse de la 4H3H et de la 5H2P.



4-hydroxy-3-hexanone (4H3H)



5-hydroxy-2-pentanone (5H2P)

4.1 Conditions expérimentales

Les mesures des constantes de vitesse de photolyse de la 4H3H et de la 5H2P ont été réalisées en utilisant la chambre de simulation atmosphérique souple en Téflon de 300 L, couplée à la cellule de White – FTIR, en présence et en absence de piègeur des radicaux OH \cdot , qui peuvent être formés dans le mécanisme réactionnel, par exemple au cours des réactions HO $_2\cdot$ + RO $_2\cdot$ (Winiberg et al. 2016), selon la procédure expérimentale décrite et détaillé dans le chapitre II. Les conditions expérimentales spécifiques sont regroupées dans le Tableau III - 18.

Les expériences ont été réalisées dans l'air zéro sec à 298 K et à la pression atmosphérique, dans une chambre équipé de 9 tubes actiniques (Philips TL-K 40W / 05) émettant entre 275-330 nm avec un pic d'énergie maximum à 312 nm. Une aliquote du composé (4H3H ou 5H2P) est introduite dans une chambre en Pyrex légèrement chauffée à basse pression. Après introduction dans la chambre de simulation, le mélange réactionnel est laissé dans l'obscurité pendant environ 1h afin de vérifier la stabilité de la concentration du réactif (entre 16 et 33 ppm dans le cas de 4H3H et entre 19 et 38 ppm dans le cas de 5H2P). Deux à trois échantillons sont analysés pour déterminer la concentration initiale du réactif. Ensuite, les lampes sont allumées et environ sept échantillons sont prélevés le long des expériences de photolyse durant 8 h. Dans ce travail, le cyclopentane a été utilisé comme piègeur car il n'est

pas sensible à la lumière UV utilisée et présente de faibles interférences spectrales avec la 4H3H et la 5H2P dans la région infrarouge moyenne. Dans les expériences en présence de piègeurs des radicaux OH•, les concentrations de cyclopentane étaient telles que les vitesses de réactions des piègeurs avec le radical OH• étaient au moins 10 fois plus élevées que celle avec la 4H3H et la 5H2P. Les bandes IR qui ont été intégrées pour l'analyse de la 4H3H et de la 5H2P sont dans les plages spectrales 950-1012 cm⁻¹ et 946-925 cm⁻¹, respectivement.

Tableau III - 18 : Conditions expérimentales utilisés pour la photolyse de la 4H3H et de la 5H2P dans la chambre de simulation atmosphérique

		<i>Sans piègeur des radicaux OH•</i>	<i>Avec piègeur des radicaux OH•</i>	<i>Technique analytique utilisée</i>
	<i>Nombre d'expériences</i>	5	3	
<i>4H3H</i>	<i>[4H3H]₀ (ppm)</i>	16-33	16-33	Cellule de White /FTIR
	<i>Nombre d'expériences</i>	2	2	
<i>5H2P</i>	<i>[5H2P]₀ (ppm)</i>	38	19-38	

4.2 Travaux préliminaires

Comme pour la 4H4M2P, des tests ont été effectués dans le but de vérifier la stabilité de ces composés dans le noir, sur un intervalle de temps de 7h avec une concentration initiale d'environ 16 ppm dans le cas de la 4H3H et un intervalle de temps environ 4h avec une concentration initiale d'environ 38 ppm pour la 5H2P. La Figure III - 12 présente la variation des aires des pics mesurées par FTIR au cours du temps pour la 4H3H. Le coefficient de variation obtenu est égal à 1,6%.

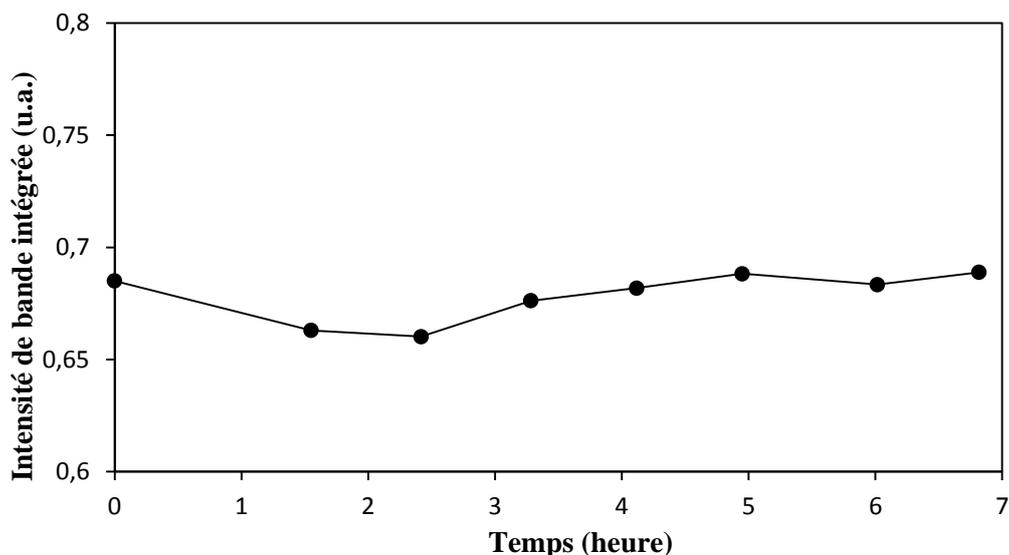


Figure III - 12: Stabilité de la concentration de la 4H3H dans la chambre de simulation atmosphérique à l'obscurité ($[4H3H]_0 = 16 \text{ ppm}$)

Dans nos conditions expérimentales, on a évalué un taux de perte inférieur à 0,12% par heure, ce qui indique qu'il n'y a pas de perte significative de 4H3H dans le noir.

La Figure III - 13 illustre la variation des aires des pics mesurées par FTIR au cours du temps pour la 5H2P sous l'obscurité. On observe une légère augmentation de la concentration de 1% par heure. Dans nos conditions expérimentales, les valeurs calculées montrent qu'aucune perte significative de la 5H2P à l'obscurité ne peut être retenue.

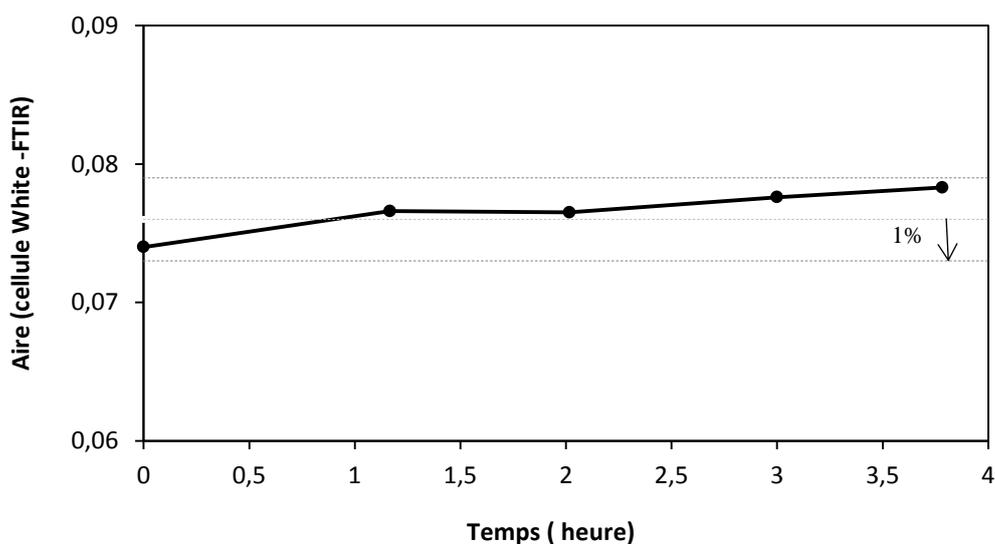


Figure III - 13: stabilité de la concentration de la 5H2P dans la chambre de simulation atmosphérique à l'obscurité.

4.3 Etude cinétique sans et avec piègeur des radicaux OH

Le principe de détermination du coefficient de vitesse de photolyse est bien détaillé dans la partie sur la photolyse de la 4H4M2P.



Les constantes de vitesse de photolyse ont été déterminées en suivant la décroissance de la concentration de ces composés en fonction du temps. Comme déjà mentionné, la photolyse est du premier ordre, de ce fait, le tracé de l'équation $\ln([\text{HX}]_0/[\text{HX}]_t)$, $\ln([\text{5H2P}]_0/[\text{5H2P}]_t)$ en fonction du temps permet de fournir la constante de photolyse $J_{4\text{H}3\text{H}}$ et $J_{5\text{H}2\text{P}}$.

$$\ln\left(\frac{[\text{HX}]_0}{[\text{HX}]_t}\right) = J_{\text{HX},\text{cham}} \times t \quad \text{(Equation III - 9)}$$

où $[\text{HX}]_0$ et $[\text{HX}]_t$ sont les concentrations de 4H3H et de 5H2P à $t = 0$ et au temps t , respectivement.

Le Tableau III - 19 récapitule les fréquences de photolyse moyennes obtenues dans ce travail. De même, la Figure III - 14 et la Figure III - 15 présentent l'ensemble des expériences de photolyse de ces deux composés.

Tableau III - 19 : Fréquences de photolyse de la 4H3H et de la 5H2P

	Sans piègeur des radicaux OH [•]	Avec piègeur des radicaux OH [•]	Technique analytique utilisée
$J_{4\text{H}3\text{H},\text{chamb}} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	(0,33±0,01)	(0,28±0,01)	Cellule-White /FTIR
$J_{5\text{H}2\text{P},\text{chamb}} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	(0,075±0,007)	(0,073±0,008)	

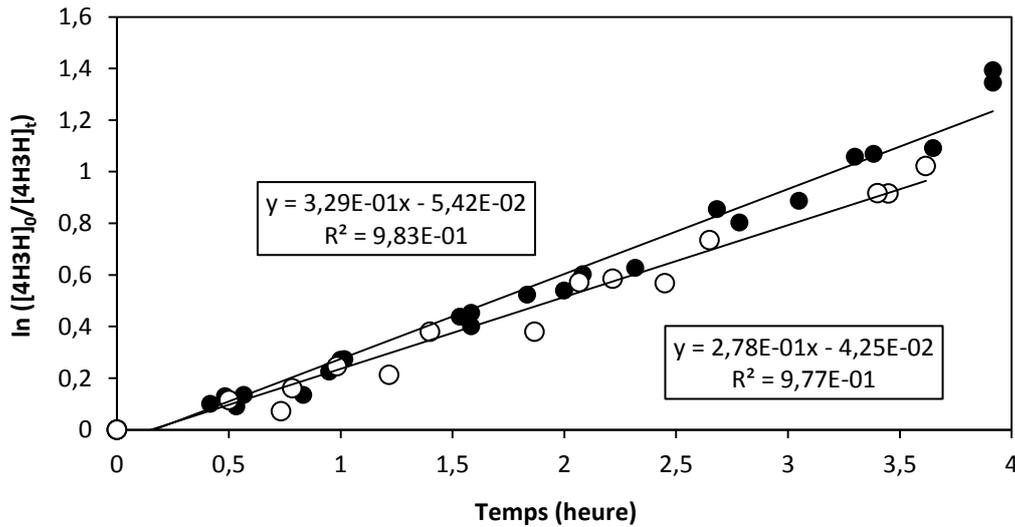


Figure III - 14: Cinétique de photolyse de la 4H3H en absence et en présence de cyclopentane comme piègeur des OH^\bullet avec des concentrations du réactif variant entre 16 et 33 ppm. Les cercles pleins (●) sont pour les expériences sans piègeur (5 expériences), alors que les cercles vides (○) sont pour les expériences avec excès de cyclopentane comme piègeur (3 expériences).

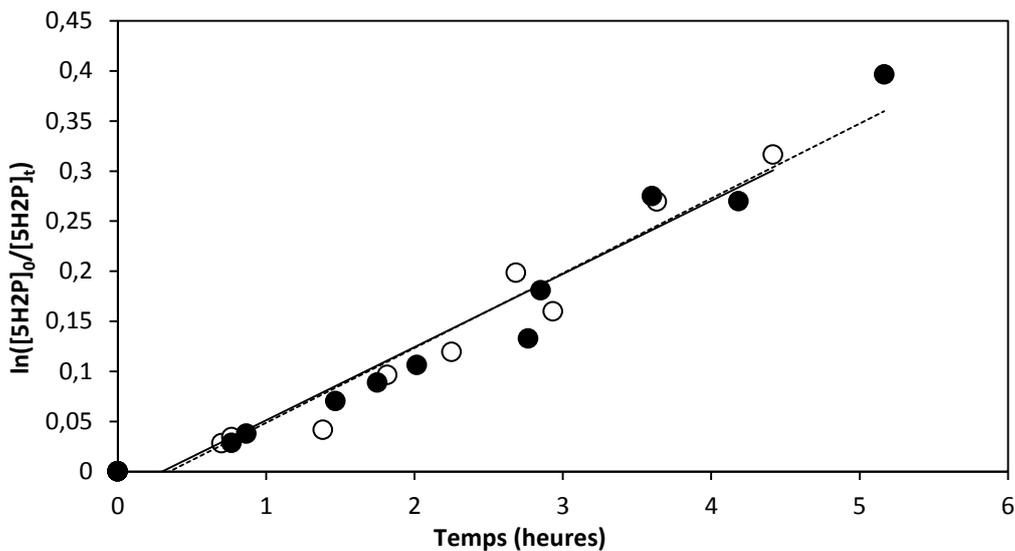


Figure III - 15 : cinétiques de photolyse de la 5H2P en absence et en présence de cyclopentane comme piègeur avec des concentrations du réactif variant entre 19 et 38 ppm. Les cercles pleins (●) sont pour les expériences sans piègeur (2 expériences) avec une droite en pointillée, alors que les cercles vides (○) sont pour les expériences avec excès de cyclopentane comme piègeur (2 expériences) avec une droite pleine.

4.3.1 Cinétique de photolyse de la 4H3H

Une très bonne linéarité est observée pour toutes les expériences avec un coefficient de corrélation supérieur à 97%. Le léger décalage à l'origine pourrait être dû à un effet de

température lors de l'allumage des lampes. Les pentes des droites, égales à $(0,28 \pm 0,01) \text{ h}^{-1}$ et $(0,33 \pm 0,01) \text{ h}^{-1}$, correspondent aux fréquences de photolyse de 4H3H observées respectivement en présence et en absence de piègeur d' OH^\bullet . Les incertitudes correspondent à un écart-type (1σ) de l'incertitude sur la pente.

On observe une augmentation d'environ 15% de $J_{4\text{H}3\text{H}}^{\text{observé, cham}}$ en absence de piègeur de OH^\bullet , ce qui indique la formation de radicaux OH^\bullet pendant la photolyse 4H3H. Cette formation dans le réacteur est confirmée par l'observation de cyclopentanol en présence de cyclopentane. Il est bien connu que ce composé est le produit de la réaction $\text{OH}^\bullet + \text{cyclopentane}$ (Atkinson et al. 1997). En utilisant la constante de vitesse moyenne de la réaction $\text{OH}^\bullet + 4\text{H}3\text{H}$ de $1,41 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Aschmann et al. 2000) (corrigée par la constante de vitesse d' $\text{OH}^\bullet + \text{n-octane}$ mise à jour de (Atkinson et al. 2003), une concentration photo-stationnaire de radicaux OH^\bullet de $1 \times 10^6 \text{ radical cm}^{-3}$ peut être estimée.

4.3.2 Cinétique de photolyse de la 5H2P

Que ce soit en présence ou en absence de cyclopentane, les tracés obtenus présentent une bonne linéarité avec un coefficient de corrélation supérieure à 0,95. D'après la Figure III - 15, il y n'a pas de différence entre les fréquences de photolyse mesurées en absence et en présence de piègeur. Ceci montre que la production de radicaux OH^\bullet au cours du mécanisme chimique est négligeable.

4.4 Temps de vie troposphérique et rendement quantique

La fréquence de photolyse de 4H3H dans l'atmosphère est estimée en utilisant l'acétone et l'acétaldéhyde comme actinomètres, car leurs spectres UV sont proches de celui de 4H3H et de 5H2P (Calvert et al. 2011) et leurs fréquences atmosphériques sont assez bien connues. On applique la relation suivante :

$$J_{\text{HX,atm}} = J_{\text{HX,cham}} \times \frac{J_{\text{act,atm}}}{J_{\text{act,cham}}} \quad \text{(Equation III - 10)}$$

où $J_{\text{HX, atm}}$ et $J_{\text{act, atm}}$ sont, respectivement, les fréquences de photolyse des composés (4H3H et 5H2P) et de l'actinomètre dans l'atmosphère, et $J_{\text{HX, cham}}$ et $J_{\text{actino, cham}}$ sont les fréquences de photolyse des composés et de l'actinomètre déterminées dans la chambre de simulation. Les fréquences de l'actinomètre dans l'atmosphère sont égales à $(9,4 \pm 4,7) \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ et $(7,6 \pm 3,8) \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ pour l'acétone et l'acétaldéhyde respectivement (ciel sans nuage (22 juin), (Calvert et al. 2011) .

4.4.1 Temps de vie pour 4H3H :

Une fréquence de photolyse moyenne de $J_{4H3H, atm} = (5,9 \pm 3,0) \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ est calculée dans les conditions de cycle diurne (22 juin, 40°N).

La durée de vie atmosphérique de la 4H3H par rapport à la photolyse peut ensuite être déduite selon :

$$\tau_{atm(4H3H)} = \frac{1}{J_{Atm(4H3H)}} \quad \text{(Equation III - 11)}$$

Elle est égale à 7 jours. Quant à l'oxydation de 4H3H par les radicaux OH^\bullet , une durée de vie d'environ 1 jour a été déterminée (Aschmann et al. 2000). Par conséquent, il est clair que la réaction avec OH^\bullet est le processus dominant pour ce composé, bien que la photolyse puisse représenter jusqu'à 15% de la dégradation en phase gazeuse de ce composé dans l'atmosphère. Le rendement quantique effectif (QY) de photolyse de la 4H3H dans l'atmosphère peut être extrait à partir de la fréquence $J_{4H3H, atm}$ (calculée pour le soleil au zenith, 22 juin, 40°N, en supposant un rendement quantique égal à 1 sur toute la plage d'absorption) :

$$\phi_{Atm(4H3H)} = \frac{J_{Atm(4H3H)}}{J_{max(4H3H)}} \quad \text{(Equation III - 12)}$$

En utilisant les sections efficaces d'absorption de 4H3H (Chakir, 2017) et le flux actinique solaire (Demerjian et al. 1980), on a déterminé la fréquence maximale de photolyse de 4H3H dans l'atmosphère, $J_{4H3H, max} = 0,20 \text{ h}^{-1}$. Ainsi, un QY effectif de 0,10 a été obtenu. Cette valeur de QY est du même ordre de grandeur que celle estimée pour 4H2B (0,08) (Bouzidi et al. 2015), 3H3M2B (0,10) (Bouzidi et al. 2014) et 4H4M2P (0,15) (ce travail).

4.4.2 Temps de vie pour 5H2P :

Les fréquences calculées sont reportées dans le Tableau III - 20.

Tableau III - 20 : fréquence de photolyse de la 5H2P en utilisant des actinomètres, acétone et l'acétaldéhyde.

	$J_{Acétone} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$J_{Acétaldéhyde} \text{ (h}^{-1}\text{)}$
Chambre de simulation atmosphérique, 298 K	$(5,8 \pm 0,7) \times 10^{-2}$	$(3,1 \pm 0,7) \times 10^{-1}$
Atmosphère, 40°N, 298 K, ciel sans nuage (22 juin) Cycle diurne aux équinoxes (Calvert et al. 2011)	$(9,4 \pm 4,7) \times 10^{-4}$	$(7,6 \pm 3,8) \times 10^{-3}$
	Actinomètre	
$J_{5H2P} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	Acétone	Acétaldéhyde
	$(1,2 \pm 0,7) \times 10^{-3}$	$(1,8 \pm 0,7) \times 10^{-3}$
	Moyenne	
	$1,5 \times 10^{-3}$	

La durée de vie de la 5H2P est calculée à travers la constante de vitesse de la photolyse selon l'équation suivante :

$$\tau_{5H2P} = \frac{1}{J_{5H2P \text{ atm}}} \quad \text{(Equation III - 13)}$$

Elle est égale à 28 jours, alors que la durée de vie par réaction avec OH• est de $\approx 0,7$ jours (pour une concentration moyenne de radicaux OH• de 10^6 radicaux cm^{-3}). La valeur obtenue dans ce travail montre que le processus d'élimination prédominante pour la 5H2P est la réaction avec le radical OH• et la photolyse est une voie négligeable. Les données obtenues dans cette partie suggèrent que la proximité des deux fonctions, carbonyle et hydroxyle, joue un rôle important dans la réactivité des hydroxycétones. Lorsque les deux fonctions s'éloignent, la voie de photolyse deviendra moins significative.

5 Relations Structure-Réactivité

Afin d'évaluer l'effet de la structure sur la réactivité, il serait intéressant de comparer la réactivité des hydroxycétones étudiées dans ce travail avec les données de la littérature. Le Tableau III - 21 montre l'évolution de la réactivité des différentes hydroxycétones regroupées avec les radicaux OH•, Cl• et par photolyse.

5.1 Photolyse

En se basant sur nos résultats cinétiques et ceux trouvés dans la littérature, on peut déduire que la structure des hydroxycétones a un effet sur leur réactivité vis-à-vis de la photolyse. D'abord, on peut voir que les fréquences de photolyse varient considérablement, en changeant d'un facteur 3-4 entre 4H3H et 5H2P.

Ensuite, si on compare la réactivité de 4H4M2P avec celle de 3H3M2B (fonctions carbonyle et hydroxyle en position β et α , respectivement), on constate que la constante de photolyse de la 4H4M2P est inférieure d'un facteur 1,5 à celle de la 3H3M2P. De même, en considérant la valeur de $J_{HX,atm}$ pour 4H2B (fonctions en β) avec celle de 3H2P (fonctions en α) dans la littérature, on observe la même tendance. Enfin, la 5H2P (fonctions hydroxyle et carbonyle en γ l'une par rapport à l'autre) est l'hydroxycétone la moins photolabile de la série. Sur la base de ces données, on peut prédire que la position de la fonction alcool par rapport au groupement carbonyle présente un effet sur la cinétique de photolyse dans l'atmosphère : l'éloignement des 2 fonctions diminue la cinétique.

Dans un deuxième temps, si on compare la fréquence de photolyse de 3H3M2B avec celle de 3H2P, on remarque que la valeur de 3H3M2B est supérieure d'un facteur 2 à celle de 3H2P. De même, si on compare celle de 4H4M2P avec celle de 4H2B, on trouve que la valeur de 4H4M2P est supérieure d'un facteur 2 à celle de 4H2B.

Il semble donc que les ramifications sur le carbone où le groupe hydroxyle est lié augmentent la réactivité des composés par photolyse.

Cette comparaison montre que la photolyse des hydroxycétones est affectée par la structure de la molécule : la position du groupe hydroxyle par rapport au groupe carbonyle et la ramification au niveau du carbone porteur du -OH.

Puisque la photolyse dépend de l'absorption du rayonnement par la molécule, il peut être intéressant de comparer les spectres d'absorption des hydroxycétones afin d'expliquer l'ordre suivant observé :

$$J_{4H3H \text{ atm}} > J_{3H3M2B \text{ atm}} > J_{4H4M2P \text{ atm}} > J_{3H2P \text{ atm}} > J_{4H2B \text{ atm}} > J_{5H2P \text{ atm}}$$

Sur la Figure III - 16 suivante, les spectres d'absorption UV de ces composés sont présentés dans la région 260-360 nm.

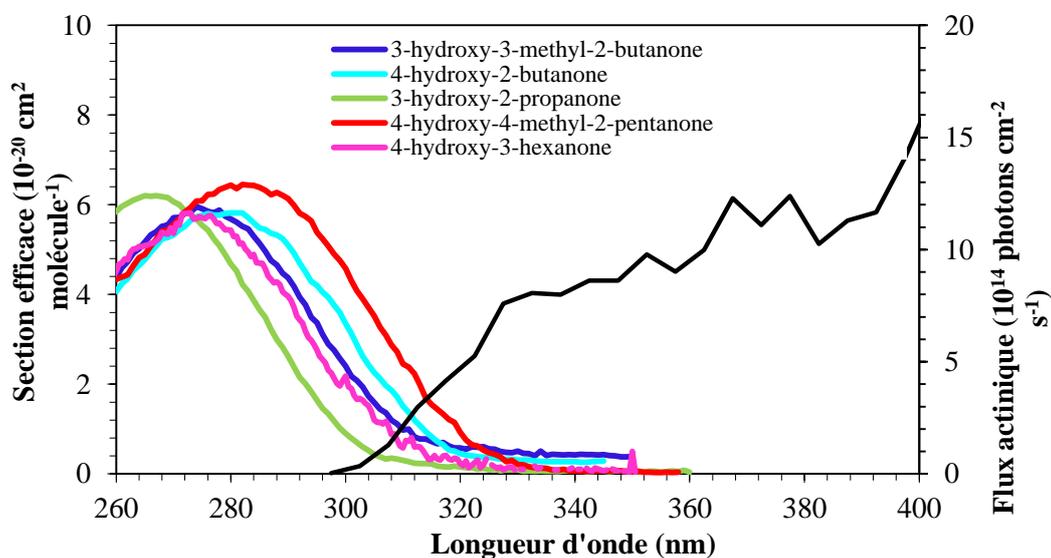
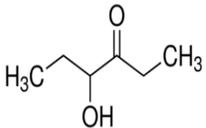
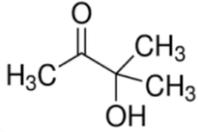
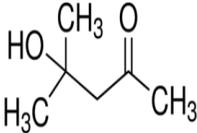
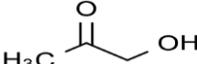
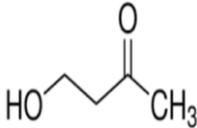
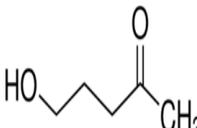


Figure III - 16: Spectres d'absorption de quelques hydroxycétones : 3H3M2B et 4H2B (Messaadia et al. 2012), 4H3H (Aslan et al. 2017a), 4H4M2P (Aslan et al. 2017b) et flux actinique (Demerjian et al. 1980)

Tableau III - 21 : Constantes de vitesse et durée de vie troposphérique des hydroxycétones (HX) étudiées dans ce travail et dans la littérature

						
	4H3H	3H3M2B	4H4M2P	3H2P	4H2B	5H2P
$J_{HX,atm} (\times 10^{-3} \text{ h}^{-1})$	5,9 ^a	5,8 ^c	4,2 ^a	3 ^d	1,6 ^e	1,5 ^a
$\tau_{\text{photolyse}} (\text{jours})$	7 ^a	7 ^c	10 ^a	>14 ^d	26 ^e	28 ^a
$k_{HX + OH\cdot} (\times 10^{-12})$	13,6 ^g	0,77 ^c	5,2 ^a	5,95 ^d	11,3 ^e	15,5 ^h
$\tau_{OH} (\text{jours})$	≈ 1 ^g	15 ^c	2,5 ^a	2 ^d	1,1 ^e	≈ 1 ^h
$k_{HX + Cl\cdot} (\times 10^{-11})$		11,3 ^b	7,4 ^a	5,6 ^d	14,5 ^f	
$\tau_{Cl} (\text{jours})$		102 ^b	97 ^a	207 ^d	80 ^f	

^aValeur déterminée par Aslan et al. (2017), ^bValeur déterminée par Sleiman et al. (2014), ^cValeur déterminée par Bouzidi et al. (2014) ($J_{\text{photolyse}}$ et $\tau_{\text{photolyse}}$ ont été corrigé par les mêmes actinomètres utilisés pour nos composés) ^dValeur déterminée par Orlando et al. (1999, 2011), ^eValeur déterminée par Bouzidi et al. (2015), ^fValeur déterminée par Messadia et al. (2013), ^gValeur déterminée par Aschmann et al. (2000), ^hValeur déterminée par la moyenne des valeurs de Aschmann et al. (2003) et Backer et al. (2005).

$[OH\cdot] = 1,0 \times 10^6 \text{ radical cm}^{-3}$ (concentration moyenne sur 24 heures) (Hein et al. 1997; Prinn et al. 2003),

$[Cl\cdot] = 1,0 \times 10^3 \text{ atome cm}^{-3}$ (concentration moyenne sur 24 heures) (Singh et al. 1996)

Conditions d'ensoleillement : ciel sans nuage (22 juin) (Calvert et al. 2011)

On peut remarquer d'après la Figure III - 16 que l'absorption maximale se situe à 281 nm, 275 nm, 275 nm et 282 nm pour 4H2B, 3H3M2B, 4H3H et 4H4M2P, respectivement. Dans ce domaine, on remarque que le 4H4M2P absorbe plus que les autres hydroxycétones, en particulier les 4H3H et 3H3M2P ; de même le 4H2B absorbe légèrement plus que les 3H3M2B et 4H3H. Ces observations montrent qu'on ne peut pas expliquer l'ordre des $J_{\text{HX,atm}}$ par les spectres d'absorption ; par conséquent, on peut faire l'hypothèse que le rendement quantique $\Phi(\lambda)$ doit jouer un rôle important dans la photolyse.

Des expériences sous irradiation naturelle seraient intéressantes pour confirmer ces hypothèses et l'importance relative de la photolyse dans le devenir des hydroxycétones. Dans ce cadre, une campagne a été réalisée en juillet 2017 au photoréacteur européen Euphore grâce à un financement Eurochamp 2020. Les résultats seront présentés lors de la soutenance. Par ailleurs, pour l'hydroxyacétone, seule une valeur J limite supérieure est disponible dans la littérature (Orlando et al. 1999) et d'autres expériences seraient utiles. Par conséquent, les résultats actuels soulignent la nécessité d'une connaissance précise des taux de photolyse des hydroxycétones et des rendements quantiques primaires dans des conditions réelles pour mieux contraindre les modèles de chimie atmosphérique.

5.2 Cinétique avec le chlore

Jusqu'à présent, il n'y a pas beaucoup d'études concernant la réactivité de Cl avec les hydroxycétones $> C_4$. La valeur obtenue dans ce travail pour 4H4M2P est un facteur 1,5 à 2 plus faible que celles obtenues pour 3H3M2B et 4H2B. Le groupe carbonyle a généralement un effet de désactivation sur la cinétique d'arrachement d'un atome H positionné sur un carbone en α du carbonyle (Messaadia et al. 2013). Cependant, si on compare la cinétique de 4H4M2P + Cl avec la constante de vitesse de Cl + 2-méthyl-2-butanol (une seule valeur dans la littérature : $7,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Horie et al. 1992), aucun effet ne peut être mis en évidence. L'effet du groupe hydroxyle peut être observé par comparaison avec la 4-méthyl-2-pentanone (4M2P) pour laquelle une constante de vitesse moyenne de $9,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ peut être calculée (Hermans et al. 2005, Cours et al. 2007). Le remplacement de l'atome H tertiaire dans 4M2P par un OH dans 4H4M2P diminue légèrement la réactivité (environ 20%). Finalement, la constante de vitesse pour la réaction avec le chlore est presque un ordre de grandeur supérieure à la moyenne des valeurs de la littérature pour OH + 4H4M2P (Aslan et al. 2016), (Atkinson et al. 1995), (Magneron et al. 2003), (Baker et al. 2004). Ceci est en accord avec ce qui est généralement observé pour les COV, où les atomes Cl sont plus réactifs que les radicaux OH car ils sont plus électrophiles que les radicaux OH.

Références du chapitre III

Anderson et al. "Measurements of the $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ kinetic isotope effects in the gas-phase reactions of light alkanes with chlorine atoms." *The Journal of Physical Chemistry A* 111.3 (2007): 495-504.

Anderson et al. "Measurements of the $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ kinetic isotope effects in the gas-phase reactions of light alkanes with chlorine atoms." *The Journal of Physical Chemistry A* 111.3 (2007): 495-504.

Aschmann et al. "Rate constants for the gas-phase reactions of alkanes with Cl atoms at 296 ± 2 K." *International Journal of Chemical Kinetics* 27.6 (1995): 613-622.

Aschmann et al. "Atmospheric chemistry of selected hydroxycarbonyls." *The Journal of Physical Chemistry A* 104.17 (2000): 3998-4003.

Aschmann et al. "Formation of β -hydroxycarbonyls from the OH radical-initiated reactions of selected alkenes." *Environmental Science & Technology* 34.9 (2000): 1702-1706.

Aschmann et al. "Kinetics and products of the gas-phase reaction of OH radicals with 5-hydroxy-2-pentanone at 296 ± 2 K." *Journal of atmospheric chemistry* 45.3 (2003): 289-299.

Atkinson et al. "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II—gas phase reactions of organic species." *Atmospheric Chemistry and Physics* 6.11 (2006): 3625-4055.

Atkinson et al. "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement III." *International journal of chemical kinetics* 21.2 (1989): 115-150.

Atkinson et al. "IUPAC Task Group on atmospheric chemical kinetic data evaluation." *Atmos. Chem. Phys* 4 (2004): 1461-1738.

Atkinson et al. "Atmospheric chemistry of alkanes: Review and recent developments." *Atmospheric Environment* 42.23 (2008): 5859-5871.

Atkinson et al. "Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 26.2 (1997): 215-290.

Atkinson et al. "Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the NO₃ radical with organic compounds." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 20.3 (1991): 459-507.

Atkinson et al. "Rate constants for the atmospheric reactions of alkoxy radicals: An updated estimation method." *Atmospheric Environment* 41.38 (2007): 8468-8485.

Baker et al. "Rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with a series of hydroxyaldehydes at 296±2 K." *The Journal of Physical Chemistry A* 108.34 (2004): 7032-7037.

Baker et al. "Rate constants for the reactions of OH radicals with a series of 1, 4-hydroxyketones." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 176.1 (2005): 143-148.

Bethel et al. "Hydroxycarbonyl products of the reactions of selected diols with the OH radical." *The Journal of Physical Chemistry A* 107.32 (2003): 6200-6205.

Bethel et al. "Kinetics and products of the reactions of selected diols with the OH radical." *International Journal of Chemical Kinetics* 33.5 (2001): 310-316.

Bouzidi et al. "Photolysis of 2, 3-pentanedione and 2, 3-hexanedione: kinetics, quantum yields, and product study in a simulation chamber." *Atmospheric environment* 82 (2014): 250-257.

Bouzidi et al. "Investigation of the gas-phase photolysis and temperature-dependent OH reaction kinetics of 4-hydroxy-2-butanone." *Environmental science & technology* 49.20 (2015): 12178-12186.

Calam et al. "Biocatalytic production of alpha-hydroxy ketones and vicinal diols by yeast and human aldo-keto reductases." *Chemico-biological interactions* 202.1 (2013): 195-203.

Calvert et al. *Mechanisms of atmospheric oxidation of the oxygenates*. OUP USA, 2011.

Caralp et al. "Chemical activation in OH radical-oxidation of 1-n-alkenes." *Physical Chemistry Chemical Physics* 5.3 (2003): 476-486.

Carter et al. "Development and evaluation of a detailed mechanism for the atmospheric reactions of isoprene and NO_x." *International Journal of Chemical Kinetics* 28.7 (1996): 497-530.

Cavender et al. "Volatile organic compound ratios as probes of halogen atom chemistry in the Arctic." *Atmospheric Chemistry and Physics* 8.6 (2008): 1737-1750.

Chakir et al. "Study of (CH₃)₂C(OH)CH₂O₂ using modulated photolysis: ultra-violet spectrum and self-reaction kinetics." *Physical Chemistry Chemical Physics* 6.13 (2004): 3389-3395.

Chakir et al. "Study of (CH₃)₂C(OH)CH₂O₂ using modulated photolysis: ultra-violet spectrum and self-reaction kinetics." *Physical Chemistry Chemical Physics* 6.13 (2004): 3389-3395.

Cours et al. "Features of the potential energy surface for the reaction of HO₂ radical with acetone." *International Journal of Quantum Chemistry* 107.6 (2007): 1344-1354.

Crawford et al. "Kinetics of the reaction between cyclopentylperoxy radicals and HO₂." *The Journal of Physical Chemistry A* 101.29 (1997): 5337-5343.

Demerjian et al. "Theoretical Estimates of Actinic (Spherically Integrated) Flux and Photolytic Rate Constants of Atmospheric Species in the Lower Troposphere." *JOHN WILEY & SONS, 605 THIRD AVE., NEW YORK, NY 10016*. 10 (1980): 369-459.

Destailats et al. "Ambient air measurement of acrolein and other carbonyls at the Oakland-San Francisco Bay Bridge toll plaza." *Environmental science & technology* 36.10 (2002): 2227-2235.

Devolder et al. "Atmospheric fate of small alkoxy radicals: recent experimental and theoretical advances." *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 157.2 (2003): 137-147.

Dib et al. "First experimental determination of the absolute gas-phase rate coefficient for the reaction of OH with 4-hydroxy-2-butanone (4H2B) at 294 K by vapor pressure measurements of 4H2B." *The Journal of Physical Chemistry A* 117.1 (2012): 117-125.

Dillon et al. "Reaction of HO with hydroxyacetone (HOCH₂C(O)CH₃): rate coefficients (233–363 K) and mechanism." *Physical Chemistry Chemical Physics* 8.2 (2006): 236-246.

Finlayson-Pitts et al. "Preface." *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere* (2000).

Hasson et al. "Branching ratios for the reaction of selected carbonyl-containing peroxy radicals with hydroperoxy radicals." *The Journal of Physical Chemistry A* 116.24 (2012): 6264-6281.

Hein et al. "An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle." *Global Biogeochemical Cycles* 11.1 (1997): 43-76.

Hermans et al. "Kinetics of α -hydroxy-alkylperoxyl radicals in oxidation processes. HO₂-Initiated oxidation of ketones/aldehydes near the tropopause." *The Journal of Physical Chemistry A* 109.19 (2005): 4303-4311.

Horie et al. "Reactions of CH₃C(O)O₂ radicals with CH₃O₂ and HO₂ between 263 and 333 K. A product study." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 88.22 (1992): 3305-3312.

<http://www.inrs.fr/default/dms/inrs/.../TI-FT-61/ft61.pdf>. 2014.

Ichikawa et al. "Synthesis of 3-buten-2-one from 4-hydroxy-2-butanone over anatase-TiO₂ catalyst." *Catalysis Communications* 6.1 (2005): 19-22.

IUPAC, Task Group on Atmospheric Chemical Kinetic Data Evaluation, (<http://iupac.pole-ether.fr>).

Jaeglé et al. "Chemistry of HO_x radicals in the upper troposphere." *Atmospheric Environment* 35.3 (2001): 469-489.

Jobson et al. "Measurements of C₂-C₆ hydrocarbons during the Polar Sunrise1992 Experiment: Evidence for Cl atom and Br atom chemistry." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 99.D12 (1994): 25355-25368.

Keil et al. "Chlorine and bromine atom ratios in the springtime Arctic troposphere as determined from measurements of halogenated volatile organic compounds." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 111.D17 (2006).

Lawrence et al. "What does the global mean OH concentration tell us?." *Atmospheric Chemistry and Physics* 1.1 (2001): 37-49.

Li et al. "Kinetic study of the reactions of atomic chlorine with several volatile organic compounds at 240–340 K." *International journal of chemical kinetics* 38.6 (2006): 386-398.

Magneron et al. "The OH-initiated oxidation of hexylene glycol and diacetone alcohol." *Environmental science & technology* 37.18 (2003): 4170-4181.

Messaadia et al. "Gas phase UV absorption cross-sections for a series of hydroxycarbonyls." *Chemical Physics Letters* 529 (2012): 16-22.

Messaadia et al. "Gas-phase rate coefficients for the reaction of 3-hydroxy-2-butanone and 4-hydroxy-2-butanone with OH and Cl." *Atmospheric environment* 77 (2013): 951-958.

Miyoshi et al. "Rates of reaction of hydroxyalkyl radicals with molecular oxygen." *Journal of Physical Chemistry* 94.7 (1990): 3016-3019.

Morajkar et al. "Direct measurement of the equilibrium constants of the reaction of formaldehyde and acetaldehyde with HO₂ radicals." *International Journal of Chemical Kinetics* 46.5 (2014): 245-259.

Orlando et al. "The rate and mechanism of the gas-phase oxidation of hydroxyacetone." *Atmospheric Environment* 33.10 (1999): 1621-1629.

Orlando et al. "The atmospheric chemistry of alkoxy radicals." *Chemical reviews* 103.12 (2003): 4657-4690.

Prinn et al. "Ozone, hydroxyl radical, and oxidative capacity." *Treatise on Geochemistry* 4 (2003): 347.

Rivas et al. "Carbon material and bioenergetic balances of xylitol production from corncobs by *Debaryomyces hansenii*." *Biotechnology progress* 19.3 (2003): 706-713.

Rowley et al. "Kinetic and mechanistic studies of the reactions of cyclopentylperoxy and cyclohexylperoxy radicals with hydroperoxy radical." *The Journal of Physical Chemistry* 96.12 (1992): 4889-4894.

Shallcross et al. "A semi-empirical correlation for the rate coefficients for cross-and self-reactions of peroxy radicals in the gas-phase." *Atmospheric Environment* 39.4 (2005): 763-771.

Sims et al. "Rate constants for the reactions of CN with hydrocarbons at low and ultra-low temperatures." *Chemical Physics Letters* 211.4-5 (1993): 461-468.

Singh et al. "Correction to "Tetrachloroethylene as an indicator of low Cl atom concentrations in the troposphere"." *Geophysical Research Letters* 23.19 (1996): 2713-2713.

Sleiman et al. "Kinetics and Mechanism of the Tropospheric Reaction of 3-Hydroxy-3-methyl-2-butanone with Cl Atoms." *The Journal of Physical Chemistry A* 118.32 (2014): 6163-6170.

Sleiman et al. "Atmospheric Degradation of 4-Hydroxy 4-Methyl 2-Pentanone with OH in the Gas Phase at 297K." *Energy Procedia* 36 (2013): 502-510.

Smith et al. "Pyrolysis Studies. XV. Thermal Retrograde Aldol Condensation of β -Hydroxy Ketones 1a." *The Journal of Organic Chemistry* 30.6 (1965): 2067-2068.

Spaulding et al. "Comparison of methods for extraction, storage, and silylation of pentafluorobenzyl derivatives of carbonyl compounds and multi-functional carbonyl compounds." *Analytical and bioanalytical chemistry* 372.7-8 (2002): 808-816.

Spicer et al. Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air. *Nature* (1998), 394, 353-356.

Stoeffler et al. "Kinetic study of the reaction of chlorine atoms with hydroxyacetone in gas-phase". *Chemical Physics Letters* **2013**, 590, 221-226.

Thornton et al. "A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry." *Nature* 464.7286 (2010): 271.

Tuazon et al. "A product study of the gas-phase reaction of methyl vinyl ketone with the OH radical in the presence of NO_x." *International journal of chemical kinetics* 21.12 (1989): 1141-1152.

Tuazon et al. "A product study of the gas-phase reaction of Methacrolein with the OH radical in the presence of NO_x." *International Journal of Chemical Kinetics* 22.6 (1990): 591-602.

Wallington et al. "A relative rate study of the reaction of chlorine atoms with a series of chloroalkanes at 295 K." *The Journal of Physical Chemistry* 93.9 (1989): 3649-3651.

Wingenter et al. "Tropospheric hydroxyl and atomic chlorine concentrations, and mixing timescales determined from hydrocarbon and halocarbon measurements made over the Southern Ocean." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 104.D17 (1999): 21819-21828.

Winiberg et al. "Direct measurements of OH and other product yields from the HO₂ + CH₃C(O)O₂ reaction." *Atmospheric Chemistry and Physics* 16.6 (2016): 4023-4042.

Yang et al. "Temperature dependence of cyanogen radical reactions with selected alkanes: CN reactivities towards primary, secondary and tertiary C-H bonds." *Chemical physics* 160.2 (1992): 307-315.

Liste des figures du chapitre III

Figure III - 1: Spectre d'absorption de 4H4M2P (données GSMA) et spectre solaire enregistré au sol avec angle zénithal de 16,9° (midi, 1er juillet, 40° N) (Demerjian et al. 1980).	66
Figure III - 2: Courbe d'étalonnage de la 4H4M2P réalisée par IRTF-cellule White.....	70
Figure III - 3: Stabilité de la concentration de la 4H4M2P dans la chambre de simulation atmosphérique dans le noir.....	70
Figure III - 4 : Cinétiques de photolyse de la 4H4M2P en absence et en présence de cyclopentane avec des concentrations du réactif variant entre 3 et 30 ppm ; (●) : expériences sans piègeur (9 expériences) ; (○) : expériences avec excès de cyclopentane (6 expériences). Pour une meilleure clarté, les valeurs de l'axe de y pour ces dernières expériences ont été décalées de 0,2.....	73
Figure III - 5: Profils temporels des produits obtenus durant la photolyse de 4H4M2P (●) : acétone ((CH ₃) ₂ CO ; ×), du formaldéhyde (CH ₂ O ; ▲) et du méthanol (CH ₃ OH ; ○) pour [4H4M2P] ₀ = 30 ppm. (Les profils des produits sont ajustés par une fonction polynomiale tandis que le profil de 4H4M2P est ajusté par une fonction exponentielle).....	77
Figure III - 6: Rendements molaires de l'acétone (●), du formaldéhyde (×), et du méthanol (▲) obtenus au cours de la photolyse de la 4H4M2P	77
Figure III - 7: spectre IR du mélange réactionnel après environ 1h d'irradiation pour [4H4M2P] ₀ = 30 ppm montrant la formation de CO	78
Figure III - 8: profil de concentration de CO obtenu au cours du temps ; la courbe correspond à un ajustement polynomial.....	78
Figure III - 9 : Schéma du procédé photolytique proposé de type Norrish II conduisant à deux molécules d'acétone par molécule de 4H4M2P.....	81
Figure III - 10: Spectres IR de la 4H4M2P et de l'éthanol et bandes IR utilisées pour la quantification.....	92
Figure III - 11: constantes de vitesse de 4H4M2P en appliquant l'Eq. 1 en utilisant l'éthanol (■, décalé de 0,10 pour l'axe de y), cyclohexane (●, ○, décalé de 0,05 pour l'axe de y) et cyclopentane (▲, △) comme des composés de référence. Les symboles pleins sont pour les expériences réalisées dans l'air tandis que les symboles vides sont pour les expériences réalisées dans l'azote N ₂	94
Figure III - 12: Stabilité de la concentration de la 4H3H dans la chambre de simulation atmosphérique à l'obscurité ([4H3H] ₀ = 16 ppm).....	98
Figure III - 13: stabilité de la concentration de la 5H2P dans la chambre de simulation atmosphérique à l'obscurité.	98
Figure III - 14: Cinétique de photolyse de la 4H3H en absence et en présence de cyclopentane comme piègeur des OH [•] avec des concentrations du réactif variant entre 16 et 33 ppm. Les cercles pleins (●) sont pour les expériences sans piègeur (5 expériences), alors que les cercles vides (○) sont pour les expériences avec excès de cyclopentane comme piègeur (3 expériences).....	100
Figure III - 15 : cinétiques de photolyse de la 5H2P en absence et en présence de cyclopentane comme piègeur avec des concentrations du réactif variant entre 19 et 38 ppm. Les cercles pleins (●) sont pour les expériences sans piègeur (2 expériences) avec une droite en pointillée,	

alors que les cercles vides (○) sont pour les expériences avec excès de cyclopentane comme piéreur (2 expériences) avec une droite pleine. 100

Figure III - 16: Spectres d'absorption de quelques hydroxycétones : 3H3M2B et 4H2B (Messaadia et al. 2012), 4H3H (Aslan et al. 2017a), 4H4M2P (Aslan et al. 2017b) et flux actinique (Demerjian et al. 1980)..... 104

Liste des tableaux du chapitre III

Tableau III - 1: Constantes de vitesse (k , $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) pour la réaction du radical OH^\bullet avec les hydroxycétones et temps de vie correspondants τ	64
Tableau III - 2: Constantes de vitesse (k , $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) pour la réaction du radical NO_3^\bullet avec les hydroxycétones et temps de vie correspondants τ	64
Tableau III - 3: Constantes de vitesse (k , h^{-1}) pour la réaction de photolyse des hydroxycétones et temps de vie correspondants τ . Conditions d'ensoleillement : ciel sans nuage (22 juin)	65
Tableau III - 4: Synthèse des hydroxycétones étudiées dans ce travail	65
Tableau III - 5: Propriétés physiques de la 4H4M2P (INRS, édition 2014)	67
Tableau III - 6: Propriétés physiques de la 4H3H (PubChem, édition 2004)	67
Tableau III - 7: Tableau récapitulatif des conditions expérimentales de l'étalonnage et résultats obtenus	69
Tableau III - 8: Tableau récapitulatif des cinétiques de photolyse de la 4H4M2P : conditions expérimentales et résultats	72
Tableau III - 9: Tableau récapitulatif des fréquences de photolyse des actinomètres dans l'atmosphère ainsi que celles mesurées dans la chambre de simulation atmosphérique.....	74
Tableau III - 10: Tableau récapitulatif des fréquences de photolyse de la 4H4M2P déterminées à partir des actinomètres.....	74
Tableau III - 11: Mécanisme chimique issu de la photolyse de 4H4M2P après (R1a).....	84
Tableau III - 12: Mécanisme chimique issu de la photolyse de 4H4M2P après (R1b).....	86
Tableau III - 13: Mécanisme chimique issu de la photolyse de 4H4M2P après (R1c).....	87
Tableau III - 14: Constantes de vitesse connues (k , $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) pour la réaction de Cl^\bullet avec les hydroxycétones et temps de vie correspondants τ	89
Tableau III - 15: Tableau récapitulatif des pics intégrés pour le composé étudié et les références choisis	92
Tableau III - 16: Tableau récapitulatif des constantes de vitesse de la réaction $4\text{H4M2P} + \text{Cl}^\bullet$ déterminées à partir des références choisies.	93
Tableau III - 17 : Tableau récapitulatif des durées de vie de la 4H4M2P calculées selon les différentes voies d'oxydation possibles	95
Tableau III - 18 : Conditions expérimentales utilisés pour la photolyse de la 4H3H et de la 5H2P dans la chambre de simulation atmosphérique.....	97
Tableau III - 19 : Fréquences de photolyse de la 4H3H et de la 5H2P	99

Tableau III - 20 : fréquence de photolyse de la 5H2P en utilisant des actinomètres, acétone et l'acétaldéhyde.....	102
Tableau III - 21 : Constantes de vitesse et durée de vie troposphérique des hydroxycétones (HX) étudiées dans ce travail et dans la littérature.....	105

Chapitre IV :
Dégradation atmosphérique des composés organiques
biogéniques oxygénés : Les aldéhydes insaturés

Sommaire du chapitre IV

1	Bibliographie du trans-2-hexenal et du trans-2-pentenal	123
1.1	Sources des composés	123
1.2	Réactivité du T2H.....	124
1.2.1	Avec le radical OH.....	124
1.2.2	Avec le radical NO ₃	125
1.2.3	Avec l’ozone O ₃	125
1.2.4	Par photolyse	125
1.3	Réactivité du T2P	127
2	Objectifs.....	128
3	Etude de la photolyse du T2H et T2P.....	128
3.1	Conditions expérimentales et tests préliminaires	128
3.2	Cinétiques de photolyse.....	129
3.2.1	Etude cinétique du T2H.....	129
3.2.2	Etude cinétique du T2P	133
3.3	Temps de vie troposphérique.....	133
3.4	Etude des produits de disparition de T2H	134
3.4.1	Identification	134
3.4.2	Quantification.....	135
3.4.3	Rendement de formation de CO.....	136
3.5	Discussion.....	137
	Références du chapitre IV	139
	Liste des figures du chapitre IV	143
	Liste des tableaux du chapitre IV	144

Nous avons vu dans le premier chapitre que les COV sont des composants clés en chimie atmosphérique, qui peuvent avoir une influence importante sur la composition de la troposphère et le climat, à cause notamment de leur forte réactivité et que les sources biogéniques constituent la principale source d'émission de COV dans l'atmosphère. Guenther et al. ont montré que ces émissions à l'échelle globale sont estimées à environ 1 000 Tg an⁻¹ (Guenther et al. 2012), dont environ 71 % proviennent des arbres, 17 % des arbustes et 0,4 % des océans (Guenther et al. 1995). Les émissions par la végétation relèvent de plusieurs processus biochimiques et impliquent des milliers de composés différents. En outre, l'ensoleillement, la température, le stress induit par des blessures ou encore l'âge de développement des feuilles, sont des facteurs qui peuvent multiplier les émissions et changer leur nature. Parmi ces composés, une petite fraction, les composés les plus volatils, sont libérés dans l'air. Les composés émis forment un ensemble très hétérogène comprenant de nombreux groupes chimiques (alcane, alcène, aldéhyde, cétone, éther, alcool...) avec des structures linéaires ou bien cycliques.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux COVB oxygénés provenant des émissions induites (émissions perturbées par des facteurs externes comme la sécheresse) : en effet, au niveau européen, un inventaire des émissions de COVB oxygénés a montré que les émissions induites sont majoritaires (Oderbolz et al. 2013). Ainsi, compte tenu de la diminution attendue des émissions anthropiques dans les prochaines années, le rôle relatif des COVB dans la qualité de l'air va augmenter (Karl et al. 2009). Les points qui seront abordés sont les suivants : d'abord, nous présenterons une introduction générale sur la famille de COVB oxygénés choisis, puis les composés sélectionnés afin de déterminer leur devenir dans l'atmosphère.

Les composés oxygénés insaturés en C5 et C6 tels que les alcools et les aldéhydes insaturés ont été détectés dans l'atmosphère à des concentrations de l'ordre de quelques ppbv. La plupart des végétaux sont concernés par ce type d'émission comme les feuilles de vigne (Karl et al. 2001, Watkins et al. 2006).

Une fois dans l'atmosphère, ces composés peuvent être éliminés par des processus physiques de dépôt humide (pluies) ou sec et peuvent subir des transformations par photolyse ou par réaction avec des radicaux, ainsi que par réaction avec Cl[•] dans les environnements côtiers. Les réactions de quelques alcools et aldéhydes insaturés avec les radicaux OH[•] ont été décrites dans quelques travaux (Atkinson et al. 1995, Jiménez et al. 2009, Davis et al. 2011,

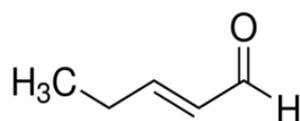
Albaladejo et al. 2002, Gao et al. 2009), mais des études complémentaires sont nécessaires pour évaluer les autres voies réactionnelles.

Cette partie de la thèse s'intéresse à la réactivité des aldéhydes insaturés et entre dans le cadre du programme LEFE-CHAT financé par l'INSU/CNRS. L'objet de ce travail est d'apporter des informations sur l'importance de la voie de photolyse dans le devenir atmosphérique des aldéhydes linéaires insaturés $\geq C_5$.

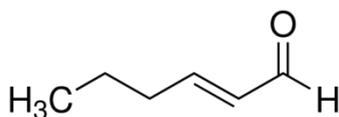
Sur le plan spectroscopique, la détermination des spectres d'absorption UV-Visible des aldéhydes insaturés $\geq C_5$ est menée au GSMA (Reims) ainsi que l'étude cinétique et mécanistique de leur dégradation par O_3 et par les radicaux NO_3 . Ces études spectroscopiques ont révélé une absorption importante des aldéhydes insaturés au-dessus de 300 nm, ce qui rend leur photolyse potentiellement importante.

Notre choix s'est porté sur les deux composés suivants, disponibles commercialement :

1. L'aldéhyde en C_5 insaturé : trans-2-pentenal



2. L'aldéhyde en C_6 insaturé : trans-2-hexenal



Les critères de sélection de ces deux composés sont basés sur leur présence dans l'atmosphère et sur l'influence de leur structure sur leur devenir.

1 Bibliographie du trans-2-hexenal et du trans-2-pentenal

1.1 Sources des composés

Le trans-2-hexenal (T2H, nommé : aldéhyde foliaire) est un aldéhyde à six atomes de carbone, membre d'une classe de composés volatils produits par pratiquement tous les tissus végétaux verts (tels que les herbes (Karl et al. 2005) et les feuilles (Fall et al. 1999, Malik et al. 1996, Hatakana et al. 1993) et provenant de graminées et de plusieurs cultures agricoles (Ohta et al. 1984, Arey et al. 1991). Il existe une émission particulièrement forte de T2H à partir de feuilles blessées (Fall et al. 1999, Kirstine et al. 1998).

Ce composé est l'un des principaux contributeurs à l'odeur caractéristique des plantes. Il est aussi largement utilisé dans les saveurs alimentaires pour reconstituer l'odeur des fruits et légumes perdue lors du traitement (Noordermeer et al. 2002). Dans les plantes, le T2H est produit par la voie de la lipoxycgénase et il est impliqué dans la cicatrisation des plaies et la résistance aux ravageurs. Drawert et al. 1965, 1966, ont rapporté que le T2H est produit enzymatiquement avec la participation de l'oxygène atmosphérique, de l'acide linoléique et de l'acide linoléique, respectivement, par les pommes et les raisins.

Le trans-2-pental (T2P) est un aldéhyde à cinq atomes de carbone, membre d'une classe de composés volatils. Les constituants volatils des raisins (récoltés 1972-1974) analysés par la chromatographie en phase gazeuse couplée à spectrométrie de masse ont conduit à l'identification de 225 composés dont le T2P (Schreier et al. 1976).

1.2 Réactivité du T2H

La réactivité du T2H a déjà été étudiée avec OH^\bullet , NO_3^\bullet et l'ozone et quelques données sont également disponibles concernant les rendements quantiques de photolyse et les sections efficaces d'absorption.

1.2.1 Avec le radical OH

La constante de vitesse des radicaux OH^\bullet avec T2H a été étudiée précédemment en plusieurs études : Atkinson et al. 1995 et Gao et al. 2009 ont utilisé la méthode relative et comme composé de référence, respectivement, le trans-2-butène et les 2-méthyl-2-butène et β -pinène. Les trois autres études ont utilisé la méthode absolue pour déterminer $k_{\text{OH} + \text{trans-2-hexenal}}$. Le Tableau IV - 1 suivant résume ces études avec leurs constantes de réaction. A notre connaissance, aucune étude des produits n'existe dans la littérature.

Tableau IV - 1 : Synthèse des études cinétiques avec le radical OH

	$k_{(\text{T2H} + \text{OH})} (\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1})$	Références
	$3,10 \times 10^{-11}$ (estimation)	Grosjean et Williams, 1992
OH^\bullet	$(4,41 \pm 0,94) \times 10^{-11}$	Atkinson et al. 1995
	$(2,95 \pm 0,45) \times 10^{-11}$	Albaladejo et al. 2002
	$(4,68 \pm 0,5) \times 10^{-11}$	Jiménez et al. 2007
	$(3,93 \pm 0,17) \times 10^{-11}$	Gao et al. 2009
Moyenne	$3,8 \times 10^{-11}$	

1.2.2 Avec le radical NO₃

La constante de vitesse pour la réaction en phase gazeuse du T2H avec des radicaux NO₃ a été mesurée par quatre études. Deux d'entre elles ont utilisé la méthode de cinétique relative (Atkinson et al. 1995 et Zhao et al. 2011). Les deux autres l'ont déterminée par la méthode absolue (Cabañas et al. 2001b et Kerdouci et al. 2012). Cette constante a été déterminée pour la première fois en 1995 par Atkinson et al. Le Tableau IV - 2 au dessous résume ces études avec leurs constantes de réaction.

Tableau IV - 2 : Synthèse des études cinétiques avec le radical NO₃

$k_{(T2H+NO_3)} (cm^3 \text{ molécule}^{-1} s^{-1})$	Références
$(1,21 \pm 0,44) \times 10^{-14}$	Atkinson et al. 1995
$(5,49 \pm 0,95) \times 10^{-14}$	Cabanas et al. 2001b
$(1,36 \pm 0,29) \times 10^{-14}$	Zhao et al. 2011
$(4,7 \pm 1,5) \times 10^{-15}$	Kerdouci et al. 2012

On remarque que les deux études d'Atkinson et al. et Zhao et al. sont en accord ensemble alors qu'il y a un désaccord avec les autres études.

1.2.3 Avec l'ozone O₃

En 1995, Atkinson et al. et Grosjean et al. ont déterminé la constante de vitesse de la réaction avec l'ozone et ont obtenu comme valeur $(2,0 \pm 1,0)$ et $(1,28 \pm 0,28) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} s^{-1}$ respectivement.

1.2.4 Par photolyse

Les études concernant la dégradation atmosphérique du T2H par photolyse sont limitées. A notre connaissance, les deux seules études ont été réalisées à la chambre de simulation EUPHORE (Valencia, Espagne), sous irradiation solaire : Plagens (2001) et O'Connor et al. 2006.

Le spectre d'absorption UV de ce composé déterminé par deux études (Jimenez et al. 2007, O'Connor et al. 2006) a été enregistré à température ambiante dans la plage de longueur d'onde de 290 à 370 nm. Il y a un bon accord entre les deux études. La Figure IV - 1 ci-dessous illustre le spectre d'absorption du T2H.

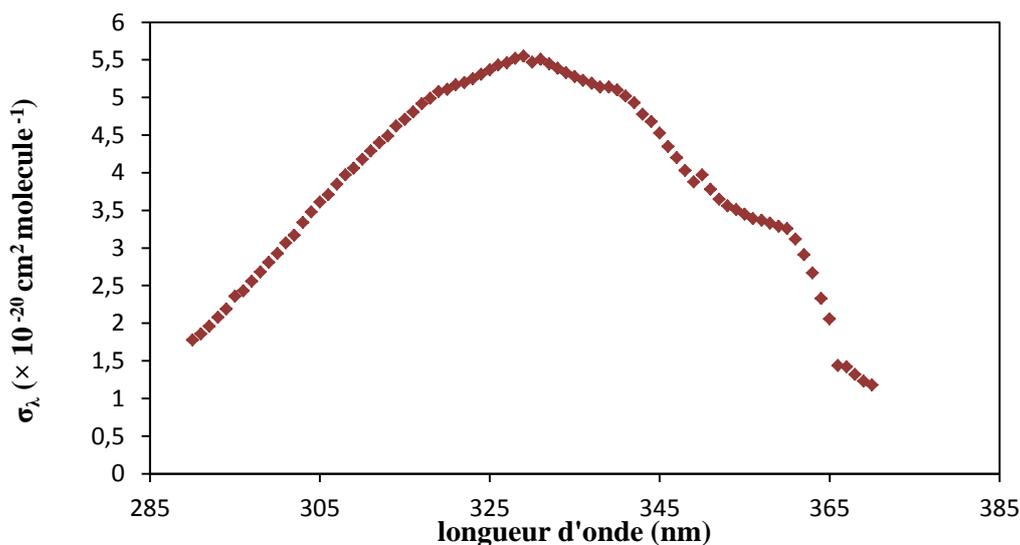
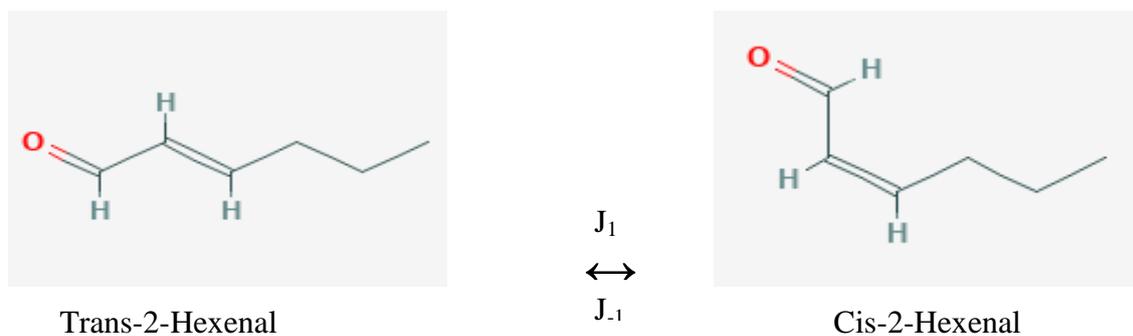


Figure IV - 1 : Spectre d'absorption UV de T2H (O'Connor et al. 2006)

Le maximum d'absorption autour de 329 nm pour T2H correspond à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du chromophore C=O. La conjugaison entre les électrons π des 2 doubles liaisons produit un déplacement vers des longueurs d'onde plus longues (≥ 290 nm) pour T2H, d'où l'ensemble de la bande qui se trouve dans la région actinique solaire. Ce fait indique que la photolyse pourrait être une voie d'élimination importante pour cet aldéhyde dans la troposphère.

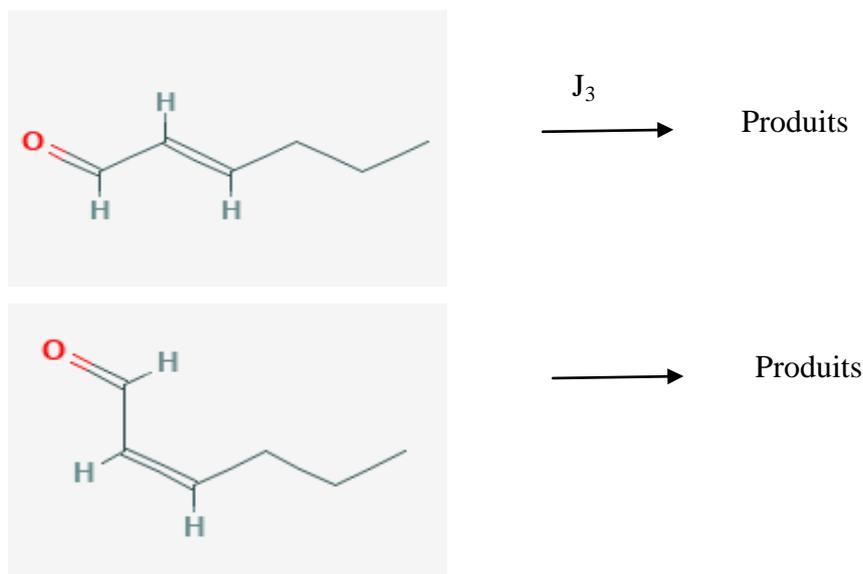
En 2001, Plagens et al. a rapporté que la photolyse du T2H sous rayonnement solaire (Euphore, mars 1999) a entraîné une photoisomérisation rapide vers le cis-2-hexenal.



Où J_1 et J_{-1} sont les coefficients de photoisomérisation pour les réactions aller et retour, respectivement.

O'Connor et al. a aussi étudié la photolyse à Euphore (novembre 2004). Il a proposé un mécanisme de photolyse similaire à Plagens et al. Les valeurs de J_1 et J_{-1} sont respectivement de $1,45 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour Plagens et al. et $1,02 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $1,59 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour O'Connor et al. Ces valeurs sont assez cohérentes entre elles.

En outre, et contrairement à O'Connor et al., Plagens et al. a observé une photodissociation directe lente des deux isomères.



où J_2 et J_3 sont les coefficients de photolyse pour les réactions des isomères trans et cis, respectivement. La simulation des profils temporels donne $J_2 = 2,8 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ et $J_3 = 2,5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$. La formation d'ozone a été observée. En plus, des produits ont été observés par GC et HPLC tel que le propanal et le butanal avec des rendements de 6,8% et 3,5% respectivement (Ruppert et al. 2002). O'Connor et al. n'ont observé qu'un seul produit, le cis-2-hexenal, résultant de la photo-isomérisation de T2H. Par conséquent ils ont conclut qu'il n'y a pas de photodissociation du T2H. Ce désaccord pourrait être dû à un ensoleillement plus fort dans le cas de Plagens et al. (La valeur moyenne de J_{NO_2} n'est pas disponible).

1.3 Réactivité du T2P

Le nombre d'études de la réactivité de T2P effectuées à ce jour est relativement faible. Le Tableau IV - 3 ci-après contient une synthèse des données cinétiques de réaction de ce composé avec OH^\bullet , NO_3^\bullet et Cl^\bullet . A notre connaissance, il n'y a pas d'étude sur la réactivité de T2P par photolyse et avec O_3 .

Tableau IV - 3 : Synthèse des données de réactivité de T2P

	$k_{(T2P+X)} (cm^3 \text{ molécule}^{-1} s^{-1})$	τ (jours)	Références
Cl	$(1,31 \pm 0,19) \times 10^{-10}$	17,67	Rodriguez et al. 2005
OH	$(2,35 \pm 0,32) \times 10^{-11}$	0,98	Albaladejo et al. 2002
NO₃	$(2,88 \pm 0,29) \times 10^{-14}$	54,29	Cabanas et al. 2001
	$(1,93 \pm 0,04) \times 10^{-14}$		Zhao et al. 2011

$[OH] = 1,6 \times 10^6 \text{ molécule cm}^{-3}$ (Prinn et al. 1995).
 $[Cl] = 10^3\text{--}10^4$ (Pszenny et al. 1993 ; Wingenter et al. 1996)
 $[NO_3] = 5 \times 10^8 \text{ molécule cm}^{-3}$ (Shu, Y. et al. 1995).

2 Objectifs

Les connaissances sur la réactivité chimique de ces composés sont limitées et incomplètes : La photolyse atmosphérique de T2H reste donc mal connue : l'étude de O'Connor semble indiquer exclusivement une photoisomérisation réversible qui fournit une bonne description du processus de photolyse, comme indiqué dans la réaction ci-dessus, tandis que Plagens et al. a rapporté une photodissociation. Le désaccord entre les deux études implique que la pertinence de la voie de dégradation par photolyse du T2H n'est pas claire.

L'objectif tout d'abord de notre travail est donc de clarifier la réactivité par photolyse de ce composé, évaluer son importance atmosphérique et déterminer, le cas échéant, les produits de photolyse. Ensuite d'étudier la réactivité de T2P pour enrichir les bases de données cinétiques et mécanistiques et améliorer nos connaissances de type structure-réactivité.

Dans ce chapitre, les cinétiques de photolyse des aldéhydes insaturés T2H et T2P sont déterminées à température et à pression ambiante en utilisant la chambre de simulation atmosphérique souple en Téflon (300 L). La méthodologie développée depuis plusieurs années au laboratoire nous a ensuite permis d'estimer le temps de vie par photolyse des composés étudiés. Par manque de temps, ces résultats doivent être considérés comme préliminaires.

3 Etude de la photolyse du T2H et T2P

3.1 Conditions expérimentales et tests préliminaires

Dans la chambre de simulation souple en Téflon, avec 11 lampes centrées à 312 nm, les expériences ont été effectuées à température ambiante et à pression atmosphérique, en

présence et en absence d'un piègeur des radicaux OH^\bullet . Après injection du réactif mais avant le démarrage de chaque expérience, le réacteur a été laissé au repos dans le noir pendant 1h, temps suffisant pour assurer une concentration homogène dans le réacteur. Les concentrations initiales en T2H ont varié entre 17-34 ppm tandis que celle de T2P est restée fixe à 40 ppm. Les analyses ont été réalisées par IRTF en cellule de White dans le domaine spectral 945-1025 cm^{-1} et 1172-1112 cm^{-1} pour T2H et T2P, respectivement.

Quelques tests ont aussi été réalisés avec 11 lampes centrées à 365 nm (320-460 nm) : la concentration des deux composés est restée constante pendant 5h, indiquant que la photolyse est négligeable dans ce domaine de longueur d'onde.

Comme dans le cas des hydroxycétones étudiées au chapitre III, des tests préliminaires ont été réalisés dans le but de vérifier la stabilité des deux composés à l'obscurité, dans un intervalle de temps s'étendant sur environ 6h. Ces tests montrent que, dans nos conditions expérimentales, aucune perte significative de T2H et T2P dans le noir n'a été observée (< 1%).

3.2 Cinétiques de photolyse

Pour compléter les études cinétiques sur le devenir atmosphérique de ces deux composés, et plus particulièrement, pour préciser l'importance de la photolyse, nous avons étudié la cinétique de la photolyse à température ambiante. Le principe de détermination des fréquences de photolyse est détaillé dans la partie concernant la photolyse des hydroxycétones (chapitre III).

3.2.1 Etude cinétique du T2H

Les résultats des cinétiques sont illustrés sous la forme d'une courbe $\ln([\text{T2H}]_0/[\text{T2H}]_t)$ en fonction du temps (Figure IV - 2) et montrent une excellente linéarité. Le ou les processus de consommation du T2H sont donc du premier ordre ; la moitié du T2H a disparu au bout de 3h de réaction.

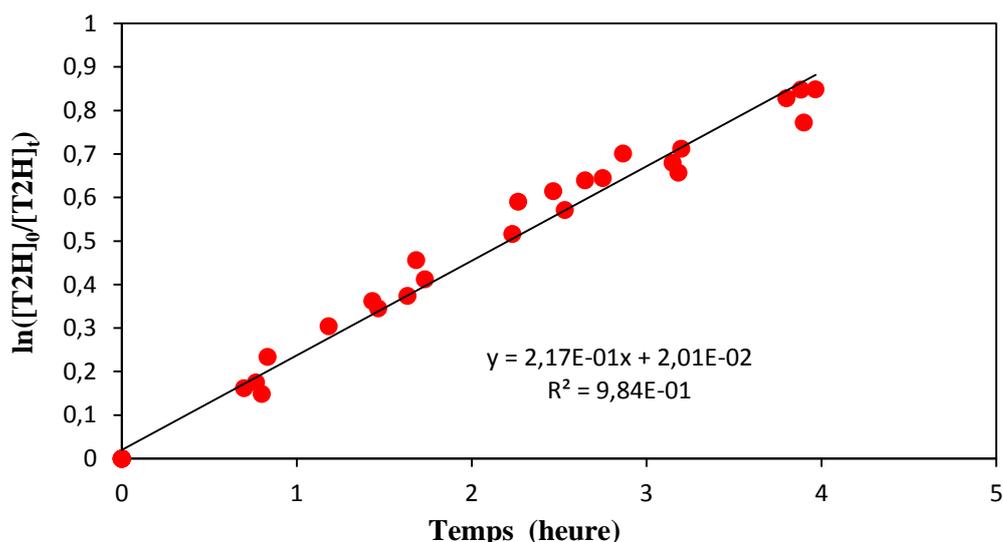


Figure IV - 2 : Cinétiques de photolyse de T2H en absence de piègeur des radicaux OH• avec un suivi analytique par FTIR- cellule white

La pente de la droite fournit la constante de disparition du composé selon trois voies de dégradations possibles :

► Par photolyse

► Par ozonolyse : la formation d'ozone a été observée dans le réacteur (155 ppb au bout d'une heure), confirmant les observations de Plagens et al. qui a mesuré jusqu'à 40 ppb d'O₃

► Par réaction avec le radical OH• : en effet, Atkinson et al, 1995 a déterminé un rendement de OH• de 60% dans la réaction T2H + O₃ et a détecté les deux produits de réaction, la cyclohexanone et le cyclohexanol, observations confirmées par Grosjean et al. 1996. La présence d'O₃ implique donc la formation de radicaux OH• au sein du réacteur.

Pour la photoisomérisation, il est important de noter que la difficulté de distinguer les deux isomères, Cis et Trans, est liée à l'indisponibilité des techniques analytiques spécifiques.

Par conséquent, le coefficient $k_{\text{observé}}$ de disparition de T2H est la somme des trois processus :

$$k_{\text{observé}} = J_{\text{photolyse}} + k_{\text{O}_3} \times [\text{O}_3] + k_{\text{OH}} \times [\text{OH}^\bullet] = 2,17 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$$

Des expériences supplémentaires en présence d'un piègeur des radicaux OH• (cyclohexane) ont également été réalisées et les cinétiques sont présentées sur la Figure IV - 3.

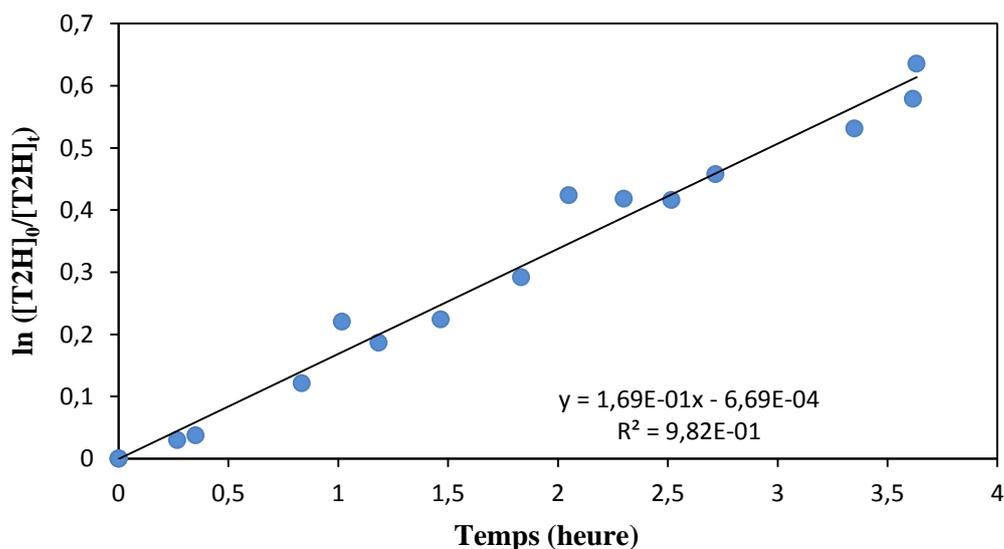


Figure IV - 3 : Cinétiques de photolyse de T2H en présence de piègeur des radicaux OH• avec un suivi analytique par FTIR- cellule white

D'après la Figure IV - 2 et la Figure IV - 3, on remarque qu'il y a une différence importante entre les fréquences de photolyse déterminées en absence ($0,217 \text{ h}^{-1}$) et en présence de cyclohexane ($0,169 \text{ h}^{-1}$) ce qui indique une production de radicaux OH• au cours du mécanisme chimique. La constante déterminée en absence d'un piègeur des radicaux OH• correspond à une augmentation d'environ 20% par rapport à celle trouvée en présence de cyclohexane. La réaction de OH• avec le cyclohexane est connue pour produire la cyclohexanone et le cyclohexanol (Rowley et al. 1991 ; Aschmann et al. 1997). L'analyse du mélange réactionnel par GC-FID/IRTF a montré la formation de ces deux composés dans les expériences de photolyse en présence de cyclohexane. Le Tableau IV - 4 suivant reporte les constantes de disparition observées du trans-2-hexenal obtenues avec les conditions expérimentales.

Tableau IV - 4 : Constantes de disparition observées k_{obs} du T2H obtenus en présence et en absence d'un piègeur des radicaux OH•.

	Sans piègeur	Avec piègeur-cyclohexane
<i>Nombre d'expériences</i>	7	3
<i>[T-2-H]₀ (ppm)</i>	17-34	17-34
<i>[Cyclohexane]₀ (ppm)</i>	-	1530-3060
<i>k_{observée} (h⁻¹)</i>	0,22 ± 0,01	0,17 ± 0,01

Les incertitudes déterminées correspondent à 1σ sur la régression linéaire (incertitude sur la pente du tracé $\ln([T2H]_0/[T2H]_t)$ en fonction du temps).

La concentration photo-stationnaire des radicaux OH^\bullet estimée à partir de la constante de vitesse d' $OH^\bullet + T2P$ ($k_{OH+T2P} = 4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, moyenne des valeurs trouvées dans la littérature) et de la différence des fréquences de photolyse en présence et en absence d'un piègeur de radicaux OH^\bullet est d'environ $3,5 \times 10^5 \text{ radical cm}^{-3}$.

En présence d'un piègeur d' OH , le coefficient $k_{\text{observé}}$ de disparition de T-2-H devient :

$$k_{\text{observée}} = J_{\text{photolyse}} + k_{\text{ozonolyse}} [O_3] = 1,7 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$$

Par ailleurs, on a :

$$\ln([T2H]_0/[T2H]_t) = k_{\text{observé}} \times t = J_{\text{photolyse}} \times t + k_{\text{ozonolyse}} \times [O_3] \times t$$

avec $k_{\text{ozonolyse}} = 1,64 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (moyenne des deux valeurs trouvées dans la littérature). Le tracé de l'équation $\ln([T2H]_0/[T2H]_t) - (k_{\text{ozonolyse}} \times [O_3])t$ en fonction du temps permet d'extraire une estimation de la fréquence de photolyse de T2H (Figure IV - 4 ; les valeurs présentés correspondent à une seule expérience en présence des piègeurs des radicaux OH^\bullet).

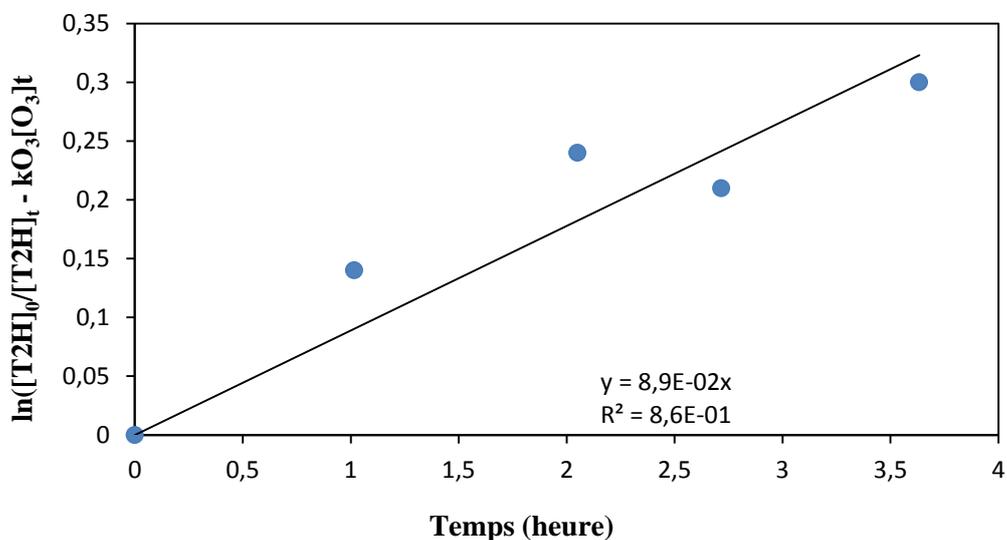


Figure IV - 4 : Courbe de $\ln([T2H]_0/[T2H]_t) - (k_{\text{ozonolyse}} \times [O_3])t$ en fonction du temps

D'après la Figure IV - 4, la fréquence de photolyse de T-2-H dans la CSA vaut $J_{\text{CSA},T2H} = 8,9 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$. En comparant cette valeur obtenue avec celle observée initialement ($k_{\text{observé}} = 2,17 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$), on remarque que la photolyse de T2H n'est pas négligeable dans la chambre, avec le système d'irradiation utilisé.

3.2.2 Etude cinétique du T2P

Une série de 3 expériences avec une concentration initiale en T2P de 40 ppm a été réalisée. Le coefficient de vitesse observé (Figure IV - 5) déterminé en absence d'un piègeur de radicaux OH^\bullet est égal à $(0,25 \pm 0,01) \text{ h}^{-1}$.

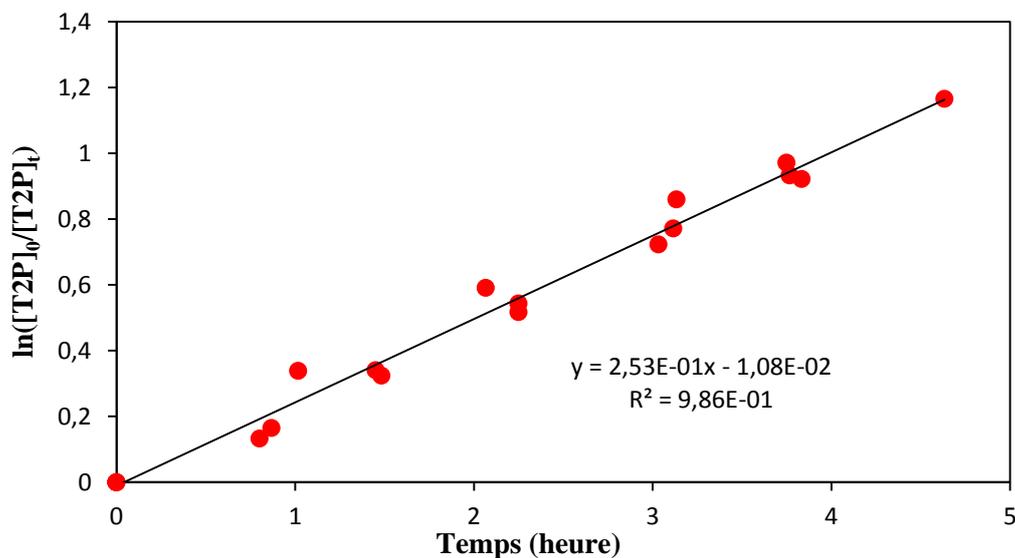


Figure IV - 5 : Cinétiques de photolyse de T2P en absence de piègeur des radicaux OH^\bullet avec un suivi analytique par FTIR- cellule white

D'après la Figure IV - 5, on trouve une valeur de disparition k proche pour les 2 composés T2H et T2P. Par manque de temps, aucune expérience en présence d'un piègeur d' OH^\bullet n'a pu être effectuée.

3.3 Temps de vie troposphérique

La durée de vie atmosphérique du T2H par rapport à la photolyse, $\tau_{\text{atm}, T2H}$ peut être estimée à partir de la fréquence de photolyse atmosphérique $J_{\text{atm}, T2H}$ selon l'équation suivante :

$$\tau_{\text{atm}, T2H} = \frac{1}{J_{\text{atm}, T2H}} \quad \text{Equation IV - 1}$$

Comme déjà mentionné dans le chapitre précédent, $J_{\text{atm}, T2H}$ peut être estimée en utilisant les fréquences de photolyse atmosphérique connues d'actinomètres et en appliquant la relation suivante :

$$J_{\text{atm}, T2H} = J_{\text{CSA}, T2H} \times \frac{J_{\text{Atm}}(\text{actino})}{J_{\text{CSA}}(\text{actino})} \quad \text{Equation IV - 2}$$

Dans ce travail, les mêmes actinomètres que ceux choisis précédemment ont été utilisés, l'acétone et l'acétaldéhyde. Le Tableau IV - 5 résume les fréquences de photolyse du T2H dans l'atmosphère déterminées à partir de ces deux actinomètres.

Tableau IV - 5 : Tableau récapitulatif des fréquences de photolyse du T2H déterminées à partir des actinomètres

		<i>Actinomètre</i>		
		Acétone	Acétaldéhyde	Moyenne
<i>Jatm, T2H</i> <i>(h⁻¹)</i>	<i>Cycle diurne</i> <i>(solstice)</i>	$(9,28 \pm 4,83) \times 10^{-4}$	$(1,42 \pm 0,78) \times 10^{-3}$	$(1,17 \pm 0,63) \times 10^{-3}$

Une valeur moyenne de $(1,17 \pm 0,63) \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ pour la fréquence de photolyse du T2H dans l'atmosphère en conditions diurnes a été déterminée. Cette valeur nous permet d'extraire la durée de vie atmosphérique de ce composé relativement au processus de photolyse égale à environ 35 jours. En comparant avec le temps de vie par rapport à la réaction avec le radical OH^\bullet ($\tau_{\text{OH}} = 6$ heures), il est évident que la réaction avec OH^\bullet est le processus dominant pour T2H.

On observe une différence très significative entre la valeur obtenue dans ce travail avec celle de Plagens qui est égale à $0,19 \text{ h}^{-1}$. En revanche, notre travail est en accord avec les résultats de O'Connor et al. qui a montré que la photolyse est négligeable dans l'atmosphère. Nos résultats semblent donc confirmer que, dans l'atmosphère, le T2H est seulement photoisomérisé par absorption UV.

3.4 Etude des produits de disparition de T2H

Au cours des expériences, un certain nombre de produits ont été observés et quantifiés. A notre connaissance, seul Ruppert et al. 2002 a identifié et quantifié des produits lors de la photolyse du T2H.

3.4.1 Identification

Les produits de réaction ont été suivis lors des 7 expériences sans piègeur d' OH^\bullet par des analyses par FTIR-Cellule White, dont 1 expérience par GC-FTIR/FID et 3 expériences par des prélèvements sur des cartouches DNPH et analysés par HPLC-UV.

Les produits identifiés par DNPH-HPLC sont le méthanal, l'éthanal, le butanal et l'acétone. En plus, les prélèvements ont permis de mettre en évidence la formation à l'état de traces de glyoxal. Quant aux analyses par FTIR-Cellule White, elles ont montré la formation de CO. De ce qui suit, ces produits ont été quantifiés pour ces expériences. Il faut noter que des tests préliminaires avant chaque expérience ont montré que ces composés ne sont pas présents ni formés en absence d'irradiation.

La Figure IV - 6 présente l'évolution temporelle des concentrations des produits carbonylés au cours de la réaction.

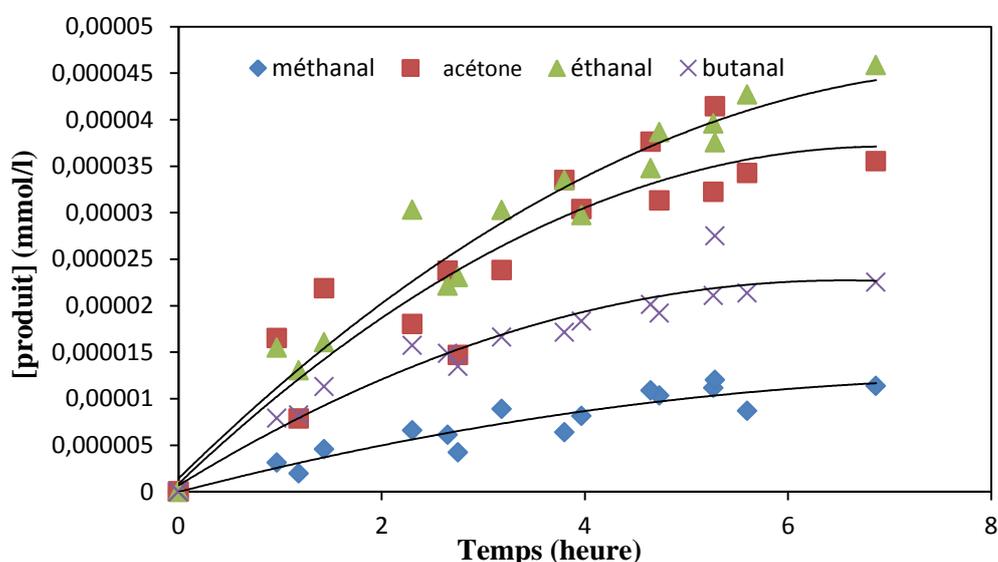


Figure IV - 6 : Profils temporels corrigés des produits obtenus durant la photolyse de 34 ppm de trans-2-hexenal : butanal (×), méthanal (♦), acétone (■) et éthanal (▲). Les tracés des produits obtenus sont ajustés par une fonction polynomiale du second ordre.

Les tracés des produits obtenus au cours de la réaction présentent des tangentes non nulles à l'origine, ce qui indique que ce sont des produits primaires.

3.4.2 Quantification

Les concentrations de méthanal et d'éthanal ont été corrigées pour le dépôt et la photolyse selon les taux déterminés lors des expériences de test. Pour chaque produit, la représentation graphique de sa formation en fonction de la consommation du trans-2-hexenal ($[produit] = f(\Delta[trans - 2 - hexenal])$) permet d'obtenir leur rendement molaire moyen.

La Figure IV - 7 montre les variations des concentrations des produits formés détectés par HPLC-UV au cours de la réaction du trans-2-hexenal.

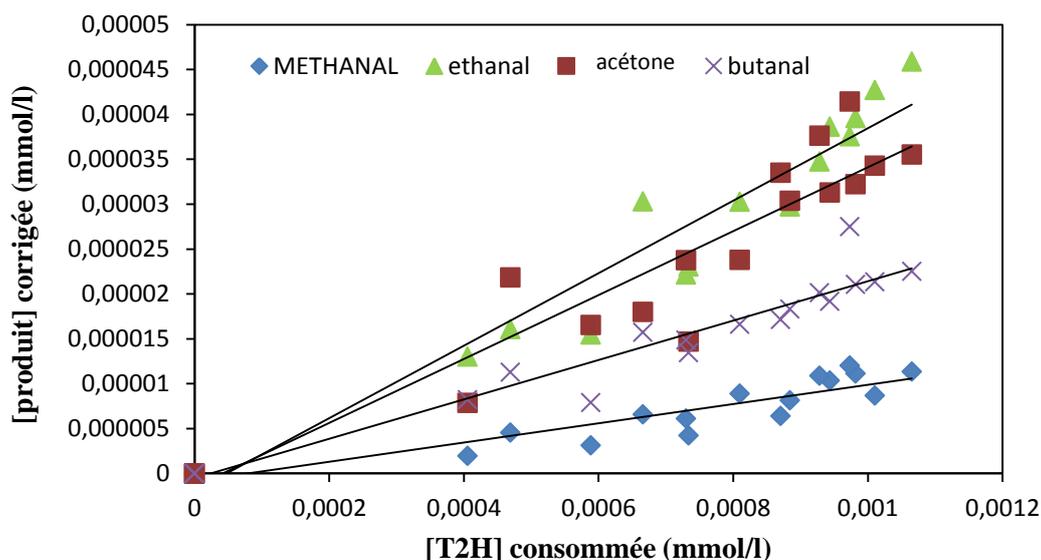


Figure IV - 7 : Rendements molaires des produits observés lors de la photolyse du *trans*-2-hexenal

Les rendements obtenus sont reportés dans le Tableau IV - 6.

Tableau IV - 6 : Rendements des produits carbonylés.

<i>Produits</i>	<i>Rendements molaires</i>
<i>Acétone</i>	4 %
<i>Butanal</i>	2 %
<i>Ethanal</i>	4 %
<i>Méthanal</i>	1 %

La consommation de *trans*-2-hexenal au bout de 5 heures est d'environ 60 %.

3.4.3 Rendement de formation de CO

Les analyses par FTIR en cellule White ont mis en évidence la formation de CO avec un rendement de 5%. Un exemple de courbe expérimentale de production de CO pendant la photolyse du T2H est représenté sur la Figure IV - 8.

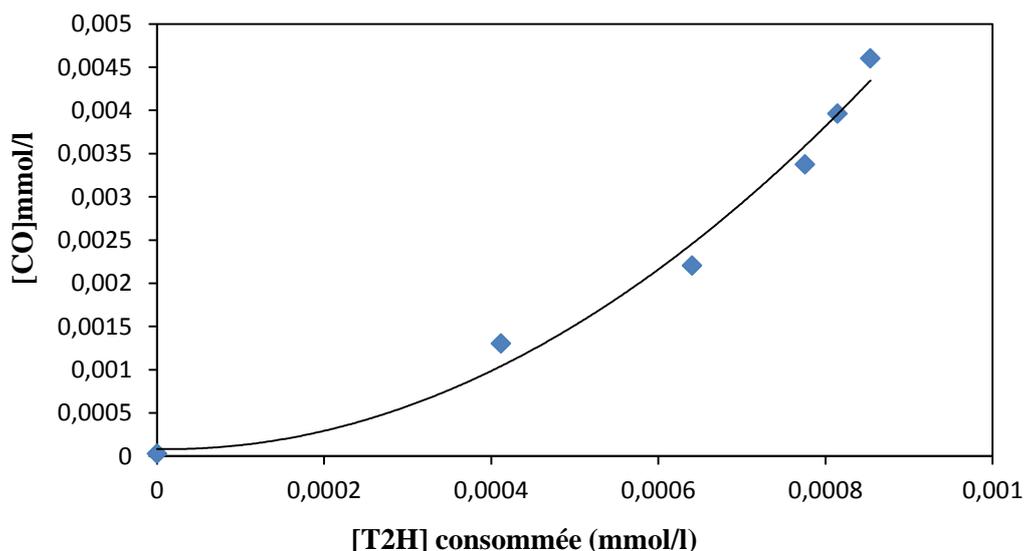


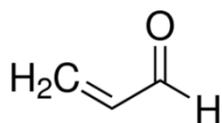
Figure IV - 8 : Courbe de rendement de production de CO, Conditions : $[T2H]_0 = 34 \text{ ppm}$. Le fit est un polynôme du second degré.

La courbe $[CO]$ vs ($[T2H]_{\text{consommée}}$) n'est pas linéaire ; la vitesse de production de CO augmente au cours du temps, indiquant que le CO est formé par des processus secondaires.

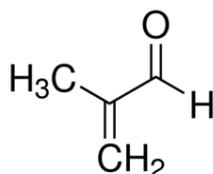
3.5 Discussion

Les produits obtenus dans notre travail sont comparés avec ceux de Ruppert et al. 2002 : propanal (6,8%) et butanal (3,5%). Les rendements plus faibles obtenus dans notre travail pourraient être dus soit au système d'irradiation différent, soit à des pertes par photolyse non prise en compte ; par ailleurs, les produits carbonylés observés peuvent aussi être éliminés par réaction avec le radical OH^\bullet produit lors de l'ozonolyse (les concentrations en propanal et en butanal n'ont pas été corrigées). Lors de l'étude de l'ozonolyse de T2H, Grosjean et al. 1995 a observé les produits (rendements) suivants : butanal ($0,5 \pm 0,05$), glyoxal ($0,5 \pm 0,03$), éthanal ($0,1 \pm 0,02$), propanal ($0,06 \pm 0,008$). En outre, la cyclohexanone a aussi été observée indiquant ainsi une formation du radical OH^\bullet . D'après ces observations, on constate que ces produits sont identiques à ceux observés dans notre travail. Les produits détectés dans la photolyse de T2H proviennent probablement en bonne partie de la voie de l'ozonolyse et de la réaction $OH^\bullet + T2H$, comme suggéré par Ruppert et al., 2002. Les produits issus directement de la photolyse restent donc encore à ce jour inconnus.

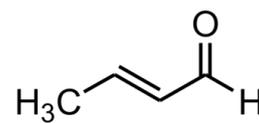
Il est également intéressant de comparer le taux de photolyse de T2H avec ceux obtenus pour des aldéhydes insaturés plus petits comme l'acroléine, la méthacroléine et le trans-crotonaldéhyde (Tableau IV - 7).



Acroléine



Méthacroléine



Trans-crotonaldéhyde

Tableau IV - 7 : taux de photolyse pour des aldéhydes insaturés (Magneron et al. 2002)

	$J \text{ (s}^{-1}\text{)}$
<i>Acroléine</i>	$< 1 \times 10^{-6}$
<i>Méthacroléine</i>	$< 1 \times 10^{-6}$
<i>Trans-crotonaldéhyde</i>	$1,2 \times 10^{-5}$

La photolyse atmosphérique de l'acroléine et de la méthacroléine est très lente (Magneron et al, 2002), alors que le taux de photolyse pour le trans-crotonaldéhyde est similaire à celui des aldéhydes saturés. Cependant, les rendements quantiques efficaces pour la photolyse des composés de type 2-alcenal sont très faibles, ce qui suggère une grande photostabilité, probablement due à la stabilisation de la molécule par résonance. L'augmentation du fréquence et du taux de photolyse des composés suivants : acroléine, trans-crotonaldéhyde, trans-2-hexenal, indique que la photostabilité diminue à mesure que la longueur de la chaîne alkyle attachée à la liaison C=C augmente ($J_{\text{Acroléine}} < J_{\text{Trans-crotonaldéhyde}} < J_{\text{T2H}}$).

Références du chapitre IV

Albaladejo et al. A PLP–LIF kinetic study of the atmospheric reactivity of a series of C 4–C 7 saturated and unsaturated aliphatic aldehydes with OH. *Atmospheric environment*, (2002). 36(20), 3231-3239.

Arey et al. The emission of (Z)-3-hexen-1-ol,(Z)-3-hexenylacetate and other oxygenated hydrocarbons from agricultural plant species. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* (1991), 25(5-6), 1063-1075.

Aschmann et al. Products of the gas-phase reaction of OH radicals with cyclohexane: reactions of the cyclohexoxy radical. *The Journal of Physical Chemistry* (1997), 101(43), 8042-8048.

Atkinson et al. Rate constants for the gas-phase reactions of cis-3-Hexen-1-ol, cis-3-Hexenylacetate, trans-2-Hexenal, and Linalool with OH and NO₃ radicals and O₃ at 296±2 K, and OH radical formation yields from the O₃ reactions. *International Journal of Chemical Kinetics* (1995), 27(10), 941-955.

Cabanas et al. An experimental study on the temperature dependence for the gas-phase reactions of NO₃ radical with a series of aliphatic aldehydes. *Journal of atmospheric chemistry* (2000), 40(1), 23-39.

Cabanas et al. Night-time atmospheric loss process for unsaturated aldehydes: Reaction with NO₃ radicals. *The Journal of Physical Chemistry* (2001), 105(18), 4440-4445.

Davis et al. Rate coefficients for the gas-phase reaction of OH with (Z)-3-hexen-1-ol, 1-penten-3-ol,(E)-2-penten-1-ol, and (E)-2-hexen-1-ol between 243 and 404 K. *Atmospheric Chemistry and Physics* (2011), 11(7), 3347-3358.

Drawert et al. Über die Biogenese von Aromastoffen bei Pflanzen und Früchten, II. Enzymatische Bildung von Hexen-(2)-al-(1), Hexanal und deren Vorstufen. *European Journal of Organic Chemistry* (1966), 694(1), 200-208.

Fall et al. Volatile organic compounds emitted after leaf wounding: On-line analysis by proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1999), 104(D13), 15963-15974.

Gao et al. Rate constants of the gas-phase reactions of OH radicals with trans-2-hexenal, trans-2-octenal, and trans-2-nonenal. *International Journal of Chemical Kinetics* (2009), 41(7), 483-489.

Grosjean et al. Environmental persistence of organic compounds estimated from structure-reactivity and linear free-energy relationships. Unsaturated aliphatics. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* (1992), 26(8), 1395-1405.

Grosjean et al. Gas-phase reaction of ozone with trans-2-hexenal, trans-2-hexenyl acetate, ethylvinyl ketone, and 6-methyl-5-hepten-2-one. *International journal of chemical kinetics* (1996), 28(5), 373-382.

Guenther et al. The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2. 1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions.(2012)

Guenther et al. A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1995), 100(D5), 8873-8892.

Hatanaka et al. The biogenesis of green odour by green leaves. *Phytochemistry* (1993), 34(5), 1201-1218.

Jiménez et al. Photooxidation of leaf-wound oxygenated compounds, 1-penten-3-ol,(Z)-3-hexen-1-ol, and 1-penten-3-one, initiated by OH radicals and sunlight. *Environmental science & technology* (2009), 43(6), 1831-1837.

Jiménez et al. Daytime tropospheric loss of hexanal and trans-2-hexenal: OH kinetics and UV photolysis. *Atmospheric Chemistry and Physics* (2007), 7(6), 1565-1574.

Karl et al. A new European plant-specific emission inventory of biogenic volatile organic compounds for use in atmospheric transport models. *Biogeosciences* (2009), 6.

Karl et al. Eddy covariance measurements of oxygenated volatile organic compound fluxes from crop harvesting using a redesigned proton-transfer-reaction mass spectrometer. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (2001), 106(D20).

Karl et al. Senescing grass crops as regional sources of reactive volatile organic compounds. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (2005), 110(D15).

Kerdouci et al. An experimental study of the gas-phase reactions of NO₃ radicals with a series of unsaturated aldehydes: trans-2-hexenal, trans-2-heptenal, and trans-2-octenal. *The Journal of Physical Chemistry A*(2012), 116(41), 10135-10142.

Kirstine et al. Emissions of volatile organic compounds (primarily oxygenated species) from pasture. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1998), 103(D9), 10605-10619.

Magneron et al. A study of the photolysis and OH-initiated oxidation of acrolein and trans-crotonaldehyde. *The Journal of Physical Chemistry A* (2002), 106(11), 2526-2537.

Malik et al. Investigation of the trans 2-hexenal content in leaves of grapevines during the vegetation period. *Vitis* (1996), 35(3), 129-132.

Noordermeer et al. Development of a biocatalytic process for the production of C₆-aldehydes from vegetable oils by soybean lipoxygenase and recombinant hydroperoxide lyase. *Journal of agricultural and food chemistry* (2002), 50(15), 4270-4274.

O'Connor et al. The atmospheric photolysis of E-2-hexenal, Z-3-hexenal and E, E-2, 4-hexadienal. *Physical Chemistry Chemical Physics* (2006), 8(44), 5236-5246.

Oderbolz et al. A comprehensive emission inventory of biogenic volatile organic compounds in Europe: improved seasonality and land-cover. *Atmospheric Chemistry and Physics* (2013), 13(4), 1689-1712.

Ohta et al. Emission of hexenol from higher plants. *Geochemical Journal* (1984), 18(3), 135-141.

Plagens et al. Untersuchungen zum atmosphärenchemischen Abbau langkettiger Aldehyde, Thèse, Université de Wuppertal (Germany), 2001.

Prinn et al. Atmospheric Trends and Lifetime of CH₃ CCl₃ and Global OH Concentrations. *Science* (1995), 187-192.

Rodríguez et al. Kinetic study of the gas-phase reaction of atomic chlorine with a series of aldehydes. *Atmospheric Chemistry and Physics* (2005), 5(12), 3433-3440.

Schreier et al. Identification of volatile constituents from grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (1976), 24(2), 331-336.

Shu et al. Atmospheric lifetimes and fates of a series of sesquiterpenes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1995), 100(D4), 7275-7281.

Watkins et al. Application of zNose™ for the analysis of selected grape aroma compounds. *Talanta* (2006), 70(3), 595-601.

Wingenter et al. Hydrocarbon and halocarbon measurements as photochemical and dynamical indicators of atmospheric hydroxyl, atomic chlorine, and vertical mixing obtained during Lagrangian flights. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1996), 101(D2), 4331-4340.

Liste des figures du chapitre IV

Figure IV - 1 : Spectre d'absorption UV de T2H (O'Connor et al. 2006).....	126
Figure IV - 2 : Cinétiques de photolyse de T2H en absence de piègeur des radicaux OH [•] avec un suivi analytique par FTIR- cellule white.....	130
Figure IV - 3 : Cinétiques de photolyse de T2H en présence de piègeur des radicaux OH [•] avec un suivi analytique par FTIR- cellule white.....	131
Figure IV - 4 : Courbe de $\ln ([T2H]_0/[T2H]_t) - (k_{\text{ozonolyse}} \times [O_3])_t$ en fonction du temps	132
Figure IV - 5 : Cinétiques de photolyse de T2P en absence de piègeur des radicaux OH [•] avec un suivi analytique par FTIR- cellule white.....	133
Figure IV - 6 : Profils temporels corrigés des produits obtenus durant la photolyse de 34 ppm de trans-2-hexenal : butanal (×), méthanal (◆), acétone(■) et éthanal (▲). Les tracés des produits obtenus sont ajustés par une fonction polynomiale du second ordre.	135
Figure IV - 7 : Rendements molaires des produits observés lors de la photolyse du trans-2-hexenal	136
Figure IV - 8 : Courbe de rendement de production de CO, Conditions : [T2H]0 = 34 ppm. Le fit est un polynôme du second degré.	137

Liste des tableaux du chapitre IV

Tableau IV - 1 : Synthèse des études cinétiques avec le radical OH	124
Tableau IV - 2 : Synthèse des études cinétiques avec le radical NO ₃	125
Tableau IV - 3 : Synthèse des données de réactivité de T2P	128
Tableau IV - 4 : Constantes de disparition observées kobservé du T2H obtenus en présence et en absence d'un piègeur des radicaux OH [•]	131
Tableau IV - 5 : Tableau récapitulatif des fréquences de photolyse du T2H déterminées à partir des actinomètres	134
Tableau IV - 6 : Rendements des produits carbonylés	136
Tableau IV - 7 : taux de photolyse pour des aldéhydes insaturés (Magneron et al. 2002)	138

Conclusion générale

La qualité de l'air continue d'être une question très importante pour la santé publique, l'économie et l'environnement. Pour une meilleure connaissance des phénomènes de pollution atmosphérique, il reste à franchir des étapes déterminantes, notamment dans le domaine de l'élucidation des mécanismes photochimiques de dégradation des composés organiques, pour développer des modèles de chimie de l'atmosphère plus représentatifs de la réalité. Afin de répondre à cette problématique, il est nécessaire de mener des études expérimentales permettant de déterminer les constantes de vitesse et les mécanismes chimiques des réactions d'intérêt troposphérique. La réactivité de certaines espèces est encore peu connue et il y a un besoin réel pour une meilleure caractérisation de leur réactivité photochimique. C'est dans ce cadre que ces travaux de thèse ont été réalisés.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet financé par le programme national CHAT-LEFE/INSU (Chimie Atmosphérique - Les Enveloppes Fluides et l'Environnement / coordonné par l'Institut National des Sciences de l'Univers du CNRS) avec un thème centré sur l'étude de la réactivité des composés organiques multifonctionnels, les hydroxycétones et les aldéhydes insaturés. Le projet associe des études mettant en œuvre différents dispositifs expérimentaux complémentaires dans 3 laboratoires (Groupe de Spectroscopie Moléculaire Atmosphérique, GSMA-Reims, Institut de Physique de Rennes IPR-Rennes et SAGE-Douai) et des études de chimie théorique.

Les travaux menés au GSMA concernent l'étude cinétique et mécanistique de la dégradation des composés visés par les radicaux OH et la détermination des spectres d'absorption UV-visible de ces composés. Les travaux qui seront menés à l'Institut de Physique de Rennes (IPR) portent sur l'étude en laboratoire de la cinétique des Composés hydroxycétones avec le radical OH. Les études proposées consistent à mesurer en fonction de la température T (de -100 à +25 °C) et de la pression (10-760 Torr) les constantes de vitesses $k(T,P)$ des réactions impliquant les composés proposés. Les objectifs spécifiques des travaux qui sont menés à IMT-Lille-Douai concernent l'évaluation de l'importance de la voie de photolyse des composés dans leur dégradation atmosphérique, compte tenu du rôle majeur de ce processus dans le bilan radicalaire.

Au cours de ce travail de thèse, l'évaluation de l'importance de la voie de photolyse pour quelques COV oxygénés a été menée en utilisant une chambre de simulation atmosphérique. Deux familles de COVO multifonctionnels ont été choisies : les hydroxycétones, composés représentatifs des produits oxygénés attendus lors de l'oxydation des COV dans l'atmosphère

et les aldéhydes insaturés, concernant une catégorie de composés organiques polyfonctionnels d'origine biogénique.

Dans ce mémoire, j'ai présenté deux grandes parties :

- L'étude de la dégradation d'une série d'hydroxycétones, une sous-famille de COV carbonylés, par photolyse et avec le photo-oxydant atmosphérique Cl.
- L'étude cinétique de la photolyse de deux aldéhydes insaturés.

Dans une première partie, je me suis intéressée aux cinétiques de photolyse d'une famille de trois hydroxycétones : la 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone (4H4M2P), la 4-hydroxy-3-hexanone (4H3H) et la 5-hydroxy-2-pentanone (5H2P) par photolyse à température ambiante en utilisant une chambre de simulation. Ces mesures ont permis d'estimer les durées de vie atmosphériques des trois composés par photolyse qui s'échelonnent de 7 à 28 jours.

La comparaison des constantes de vitesse obtenues dans cette partie de la thèse entre elles et avec d'autres hydroxycétones a montré que la structure de ces molécules affecte significativement la réactivité : la position de la fonction alcool par rapport au groupement carbonyle présente un effet sur la cinétique de photolyse dans l'atmosphère : l'éloignement des 2 fonctions ralentit la cinétique. En outre, les travaux à Reims sur les spectres ont montré qu'il y a peu de différences entre les spectres des hydroxycétones et par conséquent, on ne peut pas expliquer la tendance observée sur les fréquences de photolyse par les spectres d'absorption ; donc, on peut supposer que ce sont les rendements quantiques qui expliquent ce changement en réactivité.

Les principaux produits issus de la réaction de 4H4M2P par photolyse ont également été identifiés et quantifiés par différentes techniques analytiques : l'acétone et le formaldéhyde avec des rendements de $(121 \pm 4)\%$ et $(20 \pm 1)\%$ respectivement, et un mécanisme réactionnel pour la formation de chacun des produits a été proposé : on a supposé que les principales voies de photodissociation de ce composé sont la voie Norrish I, une rupture homolytique carbone-carbone (R1c : $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_2^\bullet + \text{CH}_3\text{-C}^\bullet(\text{OH})\text{-CH}_3$) et la voie Norrish II, processus de réarrangement intramoléculaire qui semble être le seul impliqué dans la formation de l'acétone et d'une quantité équimolaire de formaldéhyde. Ce processus avait déjà été observé pour une autre β -hydroxycétone, la 4-hydroxy-2-butanone (Bouzidi et al. 2015).

Concernant la réaction du 4H4M2P par photolyse, cette étude constitue la première étude dans la littérature. Les résultats obtenus de cette partie ont été publiés en 2017 conjointement

avec d'autres travaux réalisés par les partenaires du projet dans « *Atmospheric Environment* » :

Aslan, L., Laversin, H., Coddeville, P., Fittschen, C., Roth, E., Tomas, A., Chakir, A. (2017). Kinetics of the photolysis and OH reaction of 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone: Atmospheric implications. *Atmospheric Environment*, 150, 256-263.

Le deuxième volet de l'étude a consisté à étudier pour la première fois la réactivité de 4H4M2P avec l'atome Cl[•]. La constante de vitesse obtenue expérimentalement ($k_{4H4M2P+Cl} = (7,4 \pm 0,6) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) a permis de déterminer une durée de vie atmosphérique de 4H4M2P avec Cl[•] d'environ 97 jours. Ceci montre que la réaction des hydroxycétones avec Cl[•] dans les zones côtières est un processus de dégradation important et compétitif par rapport à leurs réactions avec OH[•] et leur dégradation par photolyse. Cette étude a donné lieu à un article, avec d'autres travaux réalisés par les partenaires du projet, paru dans « *Atmospheric Environment* » :

Aslan L., Priya AM., Sleiman C., Zeineddine MN., Coddeville P., Fittschen C., Ballesteros B., Canosa A., Senthilkumar L., El Dib G., Tomas A. (2017), Experimental and theoretical investigations of the kinetics and mechanism of the Cl+ 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone reaction. *Atmospheric Environment*, 166, 315-326.

En outre, l'ensemble des résultats expérimentaux pour 4H3H ainsi que les données spectrales déterminées par le GSMA font l'objet d'un article actuellement en révision dans « *Chem. Phys. Lett* » :

Aslan, L., Laversin, H., Roth, E., Coddeville, P., Fittschen, C., Chakir, A., & Tomas, A. (2017). Gas-phase UV absorption cross-sections and photolysis kinetics of 4-hydroxy-3-hexanone: Atmospheric implications. *Chemical Physics Letters*, 688, 43-46.

La deuxième partie de mon travail concerne l'étude de la cinétique de photolyse de deux aldéhydes insaturés à température ambiante et à pression atmosphérique. Les expériences ont mis en évidence la formation d'ozone et de radicaux OH[•] au cours de la photolyse. La constante de vitesse estimée pour la photolyse du T2H ($(1,17 \pm 0,63) \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$) a montré une différence très significative avec celle trouvée dans la littérature qui est égale à $0,19 \text{ h}^{-1}$ (thèse de Plagens en 2001). En revanche, notre travail est en accord avec les résultats de (O'Connor

et al. 2006) qui ont observé qu'un seul produit, le cis-2-hexenal, résultant de la photoisomérisation de T2H et par conséquent ils ont conclu que la photodissociation du T2H est négligeable dans l'atmosphère.

Afin de déterminer la relation structure - réactivité par rapport à l'effet de la longueur de la chaîne carbonée, nous avons étudié la réactivité de T2P par photolyse. Par manque de temps, ces travaux n'ont pas pu être menés jusqu'au bout, mais les quelques expériences réalisées avec le T2P semblent indiquer un comportement assez similaire au T2H.

En termes de perspectives, tout d'abord, la validation de la relation Structure-Réactivité pour la famille des hydroxycétones mérite un travail théorique et expérimental plus poussé :

► Etudier la réactivité des composés par photolyse à l'aide d'un simulateur solaire et en utilisant un lazer.

► Déterminer une étude théorique pour confirmer les mécanismes suggérés.

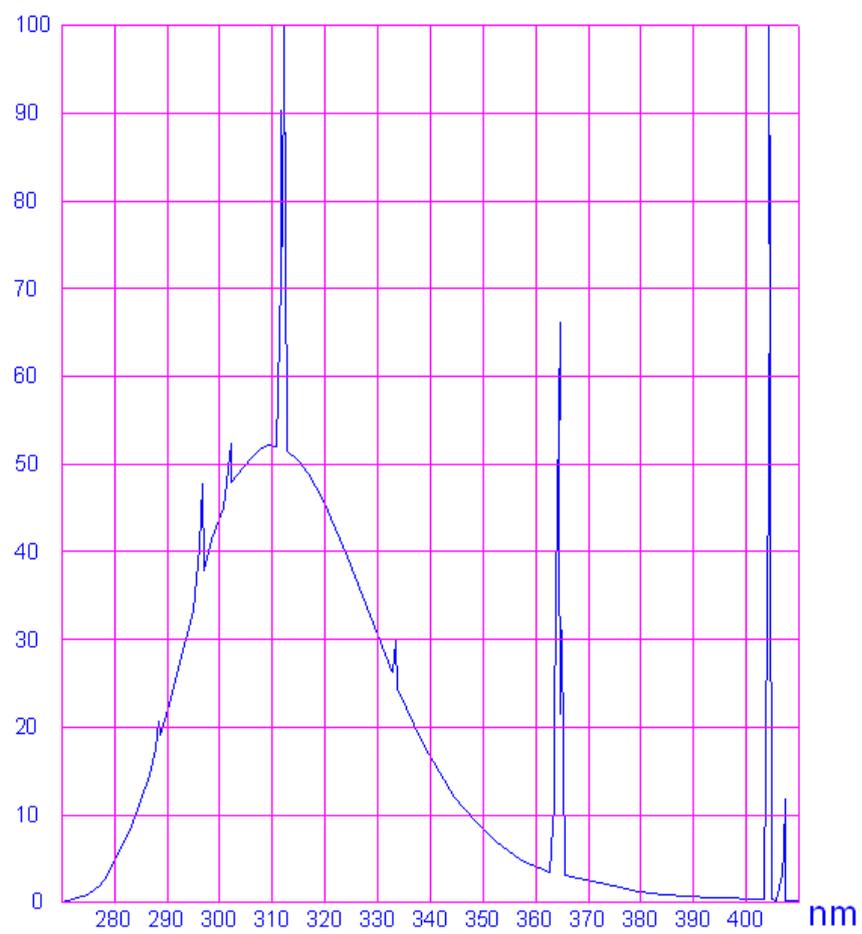
Pour les aldéhydes insaturés, il est besoin d'étudier la réactivité (photolyse, OH^\bullet et O_3), notamment les composés ramifiés et cycliques, pour améliorer nos connaissances sur leur devenir et dégager des relations structures-activité utiles pour les modèles de chimie de l'atmosphère.

* Pour T2H, à la lueur des résultats préliminaires sur les produits renseignés dans cette partie de la thèse, il semble utile d'effectuer des expériences supplémentaires afin de compléter les informations sur les produits issus de chaque réaction.

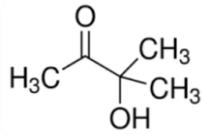
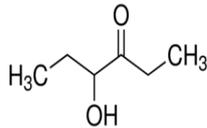
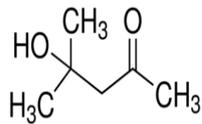
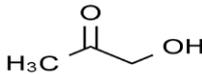
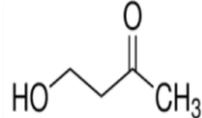
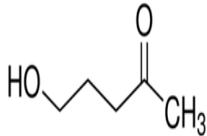
* Pour T2P, des expériences complémentaires s'avèrent encore nécessaires en utilisant des piègeurs des radicaux OH^\bullet et la mesure continue d' O_3 pour estimer une fréquence de photolyse et évaluer l'importance de cette voie.

Il serait très intéressant que ces réactions soient étudiées via d'autres techniques complémentaires à la nôtre afin d'avoir plus d'informations sur les produits issus des réactions.

ANNEXE I :



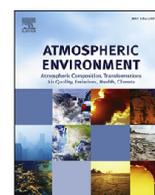
ANNEXE II :

Composé	Structure chimique
3-Hydroxy-3-méthyl-2-butanone (3H3M2B)	 <chem>CC(C)(O)C(=O)C</chem>
4-Hydroxy-3-hexanone (4H3H)	 <chem>CCC(O)C(=O)CC</chem>
4-Hydroxy-4-méthyl-2-pentanone (4H4M2P)	 <chem>CC(C)(O)CC(=O)C</chem>
3-Hydroxy -2-propanone (3H2P)	 <chem>CC(O)C(=O)C</chem>
4-Hydroxy -2-butanone (4H2B)	 <chem>CCC(O)C(=O)C</chem>
5-Hydroxy -2-pentanone (5H2P)	 <chem>CCC(O)CC(=O)C</chem>



Contents lists available at ScienceDirect

Atmospheric Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/atmosenv

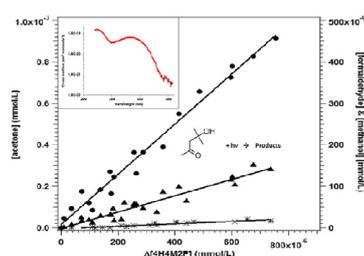
Kinetics of the photolysis and OH reaction of 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone: Atmospheric implications

L. Aslan^{a, b}, H. Laversin^c, P. Coddeville^{a, b}, C. Fittschen^d, E. Roth^c, A. Tomas^{a, b, **}, A. Chakir^{c, *}^a Mines Douai, Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE), 59508 Douai, France^b Université Lille Nord de France, 59500 Lille, France^c Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, UMR CNRS 7331, Université de Reims, 51687 Reims, France^d Université Lille, CNRS, UMR 8522, PC2A-Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, F-59000 Lille, France

HIGHLIGHTS

- This work provides the kinetic of the photolysis and OH reaction of 4H4M2P.
- Slight negative temperature dependence in the OH + 4H4M2P reaction kinetics.
- Results are compared to those found in literature.
- The tropospheric lifetimes of this compound is estimated.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 July 2016

Received in revised form

10 November 2016

Accepted 23 November 2016

Available online 28 November 2016

Keywords:

4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone

Photolysis

Kinetics

OH radicals

Tropospheric lifetimes

ABSTRACT

This study provides the first kinetic and mechanistic study of the photolysis of 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone (4H4M2P) and the determination of the temperature dependence of the relative rate coefficient for the reaction of OH radicals with 4H4M2P. The UV absorption spectrum of 4H4M2P was determined in the spectral range 200–360 nm. The photolysis frequency of this compound in the atmosphere was evaluated relative to actinometers and found to be $J_{4H4M2P}^{atm} = 4.2 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, corresponding to a lifetime of about 10 days. Using 4H4M2P cross section measurements, an atmospheric effective quantum yield of 0.15 was calculated. The main primary photolysis products were acetone (121 ± 4 %) and formaldehyde (20 ± 1 %). A low methanol yield of (3.0 ± 0.3) % was also determined. These results enabled us to propose a mechanistic scheme for the photolysis. Rate coefficients for the reaction of 4H4M2P with OH radicals were determined over the temperature range 298–354 K and the following Arrhenius expression was obtained: $k_{OH+4H4M2P} = (1.12 \pm 0.40) \times 10^{-12} \exp(461.5 \pm 60/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The lifetimes of 4H4M2P due to reaction with OH radicals has been estimated to ~2.5 days and indicates that the gas-phase reaction with the OH could be the main loss process for this compound.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author. Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, UMR CNRS 7331, Université Reims, Reims, France. Tel./fax: +33 03 26 91 32 63.

** Corresponding author. Mines Douai, Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE), 59508 Douai, France.

E-mail addresses: alexandre.tomas@mines-douai.fr (A. Tomas), abdel.chakir@univ-reims.fr (A. Chakir).

1. Introduction

Hydroxyketones constitute a sub-family of carbonyl compounds. They can be emitted as primary pollutants into the atmosphere by the use of paints, solvents and disinfectants. They are also formed *in situ* as secondary pollutants from the oxidation of

alkanes, alkenes, and other oxygenated compounds (Calvert et al., 2011). Their subsequent atmospheric fate is elimination by dry and/or wet deposition (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000) and oxidation through chemical reactions largely initiated by reaction with the OH radical (Atkinson, 1989). Besides oxidation by OH radicals, direct solar photolysis of hydroxyketones may represent a significant degradation pathway and source of free radicals in the atmosphere. It should be noted that several studies have underlined the difficulties to satisfactorily model radical levels in the atmosphere, invoking possible lacking sources of radicals (Wolfe et al., 2014; Stone et al., 2012; Kanaya et al., 2012). In addition, OH reactivity measurements often disagree with models, the reasons invoked being unmeasured secondary oxygenated reaction products (Yang et al., 2016).

In their study of 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone (3H3M2B), Bouzidi et al. (2014) compared the kinetics of OH reaction and photolysis and concluded that photolysis may be the major gas-phase degradation loss of 3H3M2B in the atmosphere, producing acetone and formaldehyde as main products. Conversely, for 4-hydroxy-2-butanone (4H2B), photolysis is negligible and OH initiated oxidation represents the main fate (Bouzidi et al., 2015), due to both a higher OH reactivity and a lower photo-activity compared to 3H3M2B. In their analysis of summertime photochemistry during the measurement campaign CAREBeijing in 2007, Liu et al. (2012) reported that the photolysis of oxygenated volatile organic compounds is the largest primary peroxy radical source in Beijing urban atmosphere. Thus, further evaluation of the importance of hydroxyketone photolysis in the atmosphere is required.

In this work, we report on the reactivity of 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone (4H4M2P, also called diacetone alcohol) towards OH radicals and direct photolysis. This colorless compound is used in many industrial applications such as paints and glues, and is an intermediate in organic synthesis. 4H4M2P was also shown to be produced in the gas-phase OH radical-initiated reactions of methyl-alcohols with yields around 0.2 (Atkinson and Aschmann, 1995). The OH radical kinetics has been investigated only at ambient temperature using relative (Atkinson and Aschmann, 1995; Magneron et al., 2003) and absolute rate methods (Sleiman et al., 2013) and displayed good agreement with an average rate coefficient of $4.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Magneron et al. (2003) measured the absorption spectrum from 234 nm up to 330 nm and found a maximum at 282 nm ($\sigma = 8.91 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$), indicating that 4H4M2P may be photolyzed in the atmosphere. The only experiment was performed under natural sunlight at the Euphore atmospheric simulation chamber and allowed only to estimate an upper limit of the photolysis rate ($<5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, Magneron et al. (2003)). Therefore, the objective of this work is to bring relevant information on the atmospheric fate of 4H4M2P and enrich databases on the kinetic of oxygenated species. The experiments were carried out using two different experimental setups. The reaction with OH was investigated at GSMA-Reims at 760 Torr of purified air and in the temperature range of 298–354 K. The photolysis study was conducted at SAGE-Douai at 298 K and 760 Torr of purified air. This work provides the first kinetic data for the reaction of 4H4M2P with OH as a function of temperature, using relative method, and the first data concerning the product yields of the photolysis reaction of 4M4H2P. The kinetic data obtained in this work were used to estimate the effective lifetimes in the troposphere of the studied compound. In addition, based on the identified photolysis products, we propose a photolysis mechanism.

2. Experimental section

Photolysis experiments were carried out at SAGE in a Teflon environmental simulation chamber while OH reaction experiments

were performed at GSMA in a Pyrex reactor. Both setups were described in details in previous publications (Bouzidi et al., 2014; Szabo et al., 2011) and thus, only essential features are recalled in the next paragraphs.

2.1. UV-absorption experiments (GSMA)

The technique used for the measurements of cross-sections has been described in a previous paper (Messaadia et al., 2012). It will be briefly reviewed here.

Cross sections were measured using a double-jacket multiple path cell made of stainless steel, 100 cm in length and 10 cm in diameter, equipped with quartz windows. The light source consists of a 30 W deuterium lamp providing a continuum extending from 200 to 400 nm. To obtain a monochromatic light, the light is focused through a lens into a Jobin-Yvon monochromator (focal length: 245.76 mm, aperture: F/4.1, blazed grating: 1200 lines/mm, dispersion: 3 nm/mm, resolution: 0.1 nm). The exiting beam multipassed through the absorption cell and the light intensity was measured by a Hamamatsu R 955 photomultiplier tube. The temperature inside the cell was regulated by the circulation of thermostated water and was measured by several Pt sensors. The pressure inside the cell was measured by a (0–10) Torr MKS Baratron manometer. All experiments were carried out under static conditions. Before each experiment, the residual background dark current $I_n(\lambda)$ and the light intensity $I_0(\lambda)$ were measured at each wavelength in the absence of the studied compounds, i.e. with vacuum in the absorption cell. The transmitted intensity $I(\lambda)$ is then measured at each wavelength in the presence of the studied compound. The absorption cross-sections were calculated according to Beer Lambert's law, assuming the gas is perfect. Thus, the cross-section $\sigma(\lambda)$ at wavelength (λ) in ($\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$) is given by:

$$\sigma_\lambda = \ln \left(\frac{I_0(\lambda) - I_n(\lambda)}{I(\lambda) - I_n(\lambda)} \right) \times \frac{R \times T}{P \times l \times N_A} \quad (1)$$

where l is the optical path, R the perfect gas constant, T the temperature, P the pressure and N_A the Avogadro's constant.

Several experiments were carried out between 200 and 350 nm and the pressure range of 0.1–0.7 Torr. Experiments were carried out at 348 K to avoid condensation. The optical path can be varied between 4 and 12 m. To get an optical density between 1.5 and 0.05, pressure and absorption length are adjusted for each scanning region. Following each run, the cell was evacuated and purged with N_2 and $I_0(\lambda)$ was recorded to check the stability of the light source during a sequence of measurements.

2.2. Photolysis experiments (SAGE)

The 300 L Teflon reactor is surrounded by 9 actinic tubes (T-20M Vilber-Lourmat) emitting between 275 nm and 330 nm with a maximum at 312 nm (Fig. S1). All experiments were performed at 298 K and atmospheric pressure. In a typical experiment, an aliquot of 4H4M2P is evaporated in a low pressure, slightly heated Pyrex line and directly flushed to the reactor. After completion by zero air, the chamber is left in the dark for about one hour to stabilize. Then, three samples are taken to determine the initial concentration of 4H4M2P. Photolysis experiments lasted about 8 h and the concentration of 4H4M2P was measured every hour by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy using a 2 L White-type multireflection cell with 10 m optical pathlength. Carbonyl products were analyzed by sampling every hour on DNPH cartridges followed by liquid chromatography. Five experiments were carried out in the presence and eight experiments in absence of a

scavenger for OH radicals possibly formed during the reaction, for example through $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$ reactions (Winiberg et al., 2016); the initial concentration of 4H4M2P was varied between 3 and 30 ppm. Preliminary tests were carried out without irradiation and showed that 4H4M2P wall losses may be neglected (concentration decreased less than 1% over 8 h).

4H4M2P (99%), cyclopentane (>99%) and cyclohexane (>99%) were purchased from Sigma–Aldrich and used as received. Dry air was produced by a zero air generator (Claind AZ, 2020).

2.3. Reaction with OH radicals (GSMA)

The experiments were performed using an atmospheric simulation chamber interfaced to a multi-reflection FTIR spectrometer. Since the details of this device have been published previously (Messaadia et al., 2013; AL Rashidi et al., 2014), only a brief summary is given here. The chamber consists of a 63 L triple jacket Pyrex reactor equipped with a multiple reflection system. The cell can be thermostated in the 298–365 K temperature range, by circulating a fluid between the inner jackets using a Julabo FPW 90 thermostat. The pressure and the temperature in the atmospheric chamber were respectively measured by a MKS Baratron manometer with 0–1000 Torr full scale and a thermocouple. 24 UV black lamps emitting in the range of 300–400 nm were symmetrically disposed around the chamber in order to ensure homogeneous photolysis of nitrous acid (HONO) to form OH radicals. An Equinox 55 FT-IR spectrometer was used to monitor the concentrations of the reactants and reference compounds inside the chamber. The spectral resolution was in the range of 0.5–2 cm^{-1} in the spectral range 600–4000 cm^{-1} . The optical path can be varied between 4 and 80 m. All experiments were performed in purified air (99.999%) provided by Air Liquide.

Experimental procedure and conditions: The kinetic studies of the reaction between OH radicals and 4H4M2P were performed in relative mode. In this work, heptane and benzaldehyde have been chosen as reference compounds. In fact, these species present at least one IR absorption band that does not interfere with 4H4M2P and the kinetics of their reaction with OH radicals is well known. The rate coefficients are (in $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$):

$$k_{\text{heptane}} = (6.76 \pm 1.35) \times 10^{-12} \text{ (Atkinson, 2003)}$$

$$k_{\text{benzaldehyde}} = 5.33 \times 10^{-12} \exp((243 \pm 85)/T) \text{ (Semadeni et al., 1995)}$$

4H4M2P (99%) and benzaldehyde (99.5%) were provided by Sigma–Aldrich, heptane (99.5%) by Fluka. 4H4M2P and reference compounds were further purified by repeated freeze-pump-thaw cycles before use. After a vacuum of 0.1 mbar was achieved in the atmospheric chamber, 4H4M2P and the reference compound were introduced by volatilization into the atmospheric chamber. HONO was produced via the drop-wise addition of a 10% sulphuric acid solution to a 0.2 M sodium nitrite solution. A flow of purified air was used to sweep along the vapor of nitrous acid into the chamber. At each temperature, 2 to 3 independent experiments were carried out. Table 1 summarizes the experimental conditions.

3. Results and discussion

3.1. UV-absorption spectrum

The 4H4M2P absorption cross-sections have been calculated using Eq. (1). The obtained data are listed in Table S1 for 1 nm intervals over the wavelength range 220–358 nm, each value being the average of 3–8 independent measurements at different

Table 1

: Experimental conditions for the reaction between 4H4M2P and OH.

	4H4M2P + OH → products
Temperature (K)	298–354
Pressure (mbars)	700–800
Reference compounds	Heptane, Benzaldehyde
Optical path (m)	56 m
[4H4M2P] (mmol/L)	$(0.4\text{--}2) \times 10^{-3}$
[Reference] (mmol/L)	$(0.4\text{--}2) \times 10^{-3}$
Spectral range (cm^{-1}) (4H4M2P)	940–980, 3420–3450, 3550–3575
Heptane	2637–2708
Benzaldehyde	2770–2825, 2670–2760

concentrations. The quoted error (one standard deviation) was calculated from the measurements and did not exceed 30% in the spectral range 220–330 nm. Given that the optical density of the studied compound is low in the spectral region above 320 nm (absorbance ≤ 0.05), the uncertainties in the cross-sections increased but without exceeding 50%. The absorption spectrum is displayed in Fig. 1. It consists of a broad continuum and shows two absorption bands. The first one is located in the spectral region 260–310 nm with a maximum cross-section of $6.45 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{molecule}^{-1}$ at around 283 nm. This band is assigned to the $n\text{--}\pi^*$ forbidden electronic transition due to the presence of the carbonyl chromophore. The second one, with a stronger absorption around 220 nm is attributed to the $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transition of the carbonyl group.

To the best of our knowledge, only one study in the literature reported 4H4M2P UV spectral data (Magneron et al., 2003). The authors determined the spectrum at 303 K and 323 K by using a D₂ lamp–diode array system with a spectral resolution of 0.4 nm and measuring the polychromatic beam passing through the cell. Fig. 1 shows the comparison of the absorption spectrum obtained in this work with that found in the literature. As can be seen, the position of the maximum is in very good agreement with Magneron et al. (2003). In the 290–330 nm spectral region, the present values are relatively close to those determined by Magneron et al. (2003), with differences of less than 30%. Between 265 and 290 nm differences ranging from 35% to 45% are observed. However, higher discrepancies are observed below 264 nm. These discrepancies might be due to several sources such as the difficulties in measuring the concentrations with a good accuracy since the vapor pressure of the studied compound is relatively low or the presence of impurities that would absorb in that wavelength region. In addition, the difference between our experimental set-up and that used by Magneron et al. (2003) are the light detection (here a monochromator was used instead of a diode-array) and the light passing through the cell (here monochromatic light instead polychromatic).

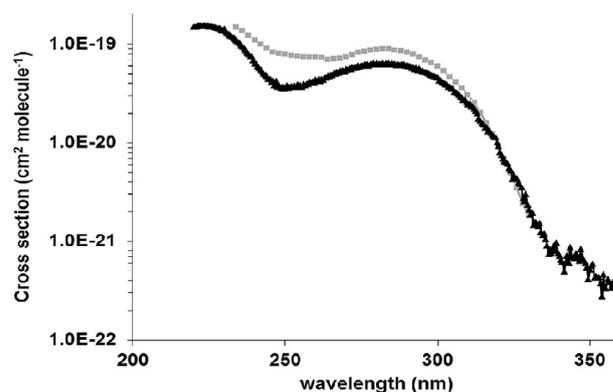


Fig. 1. UV spectrum of 4H4M2P over the spectral range 220–360 nm ▲: This work; ■: Magneron et al., 2003.

Thus, it is not excluded that data of [Magneron et al. \(2003\)](#) may be affected by absorbing products formed in the possible photolysis of the studied compound at wavelengths shorter than 250 nm.

The comparison between the UV absorption spectrum of 4M4H2P determined in this work and spectra determined previously for other hydroxyketones ([Messaadia et al., 2012](#)) shows a similar shape in term of absorption bands. The position of the first maximum concerning the $n-\pi^*$ band is influenced by the location of the hydroxyl group relative to the carbonyl group. Indeed, for β -hydroxyketones (4M4H2P, 4-hydroxy-2-butanone) the maximum absorption is located between (281–285 nm) whereas, for α -hydroxyketones (3-hydroxy-2-butanone, 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone) the maximum absorption is located between 270 and 275 nm.

3.2. Photolysis

3.2.1. Kinetics

Photolysis being a first-order process, plotting $\ln([4H4M2P]_0/[4H4M2P]_t)$ vs. time t allows extracting the photolysis rate J_{4H4M2P} through a linear regression of the experimental data. [Fig. 2](#) presents the data obtained with and without OH radical scavenger. A very good linearity is obtained for all experiments with plots passing through the origin. The slope of the straight line is equal to the photolysis frequency of 4H4M2P in the environmental chamber. An average of $(5.6 \pm 0.1) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ is obtained from eight experiments, where the uncertainty corresponds to one standard deviation (1σ) from the uncertainty on the slope. Experiments performed with cyclopentane as OH radical scavenger provided a very similar J_{4H4M2P} value ($(5.5 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), indicating that OH radical formation during 4H4M2P photolysis through peroxy radical chemistry is limited: taking into account the OH + 4H4M2P rate coefficient, an OH photostationary concentration of about $2 \times 10^{+5} \text{ radical cm}^{-3}$ is estimated.

3.2.2. Photolysis products

The main observed photolysis products are acetone, formaldehyde, and methanol. Preliminary tests showed that these compounds are not present at the beginning of the experiment and are not formed in absence of irradiation. Traces of glycolaldehyde were also observed. Acetone, formaldehyde, and methanol yields can be obtained by plotting the concentration of product formed vs. the consumption of 4H4M2P ($\Delta[4H4M2P]$). Separate experiments showed that acetone and formaldehyde photolysis loss rates are 5% and 17% per hour, therefore acetone and formaldehyde concentrations were corrected

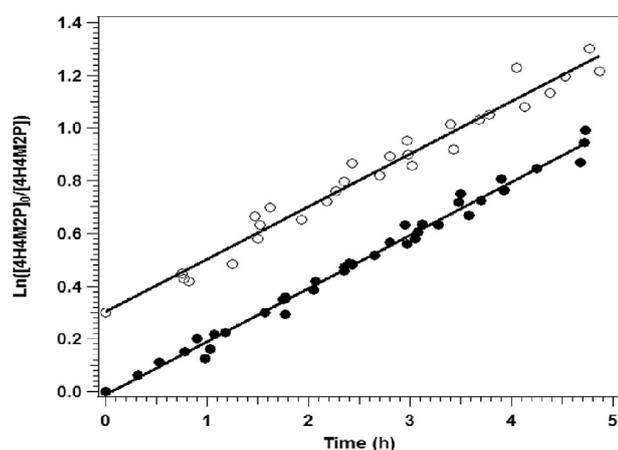
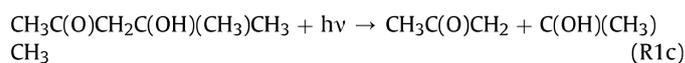
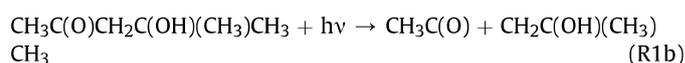
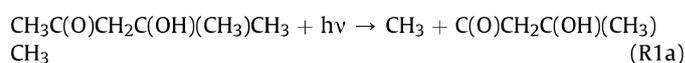


Fig. 2. Kinetic plots of 4H4M2P photolysis. Full circles (●) are for experiments without OH-scavenger (8 experiments), while empty circles (○) are for experiments with excess cyclopentane as OH-scavenger (5 experiments). Values have been shifted by 0.3 for clarity.

for photolysis. Wall losses were shown to be negligible (<1% per hour) for the three observed products. [Fig. 3](#) presents the acetone, formaldehyde, and methanol yield plots which display a good linearity. Formaldehyde and methanol yields of 0.20 ± 0.01 and 0.030 ± 0.003 are obtained, respectively, while a much higher yield of 1.21 ± 0.04 is measured for acetone. Quoted uncertainties represent only σ on the linear regression. Taking into account statistical errors on product and 4H4M2P concentrations (around 10%) global uncertainties of around 15% on the product yields are obtained. Additional analysis by gas chromatography coupled to FTIR spectroscopy did not reveal any other products. Taking into account the three observed products a carbon mass balance between 60% and 70% was obtained. The missing carbon could come from peroxides and hydroperoxides formed in $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$ reactions and not measured in the present work.

3.2.3. Photolysis mechanism

4H4M2P photodissociation may occur through the following Norrish I type C–C scissions:



Channels (R1a)–(R1c) are all expected to produce acetone, methanol and formaldehyde. In the following, we briefly described the formation of the three products. Please note that for clarity reasons, radical channels are sometimes only shown in the text; the reader should refer to the Tables in Supplementary Information for a complete description of the reaction mechanisms.

In **channel (R1a)**, the CH_3 radical leads to CH_3O_2 which in turn generates CH_2O roughly quantitatively through reactions with peroxy radicals (RO_2); the second fragment ($\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_3$) also generates CH_2O as well as acetone through the following peroxy radical reaction sequence:

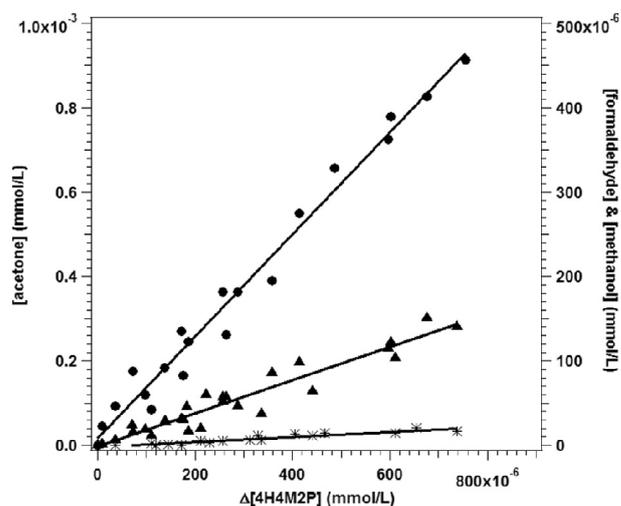
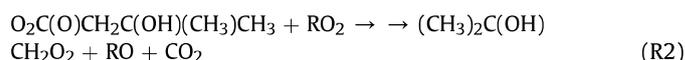
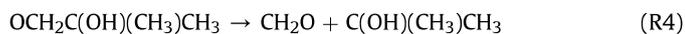
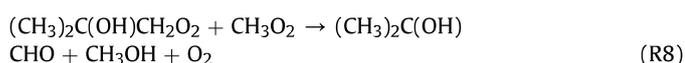
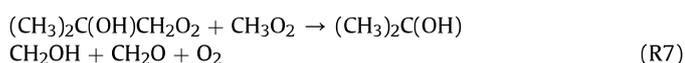
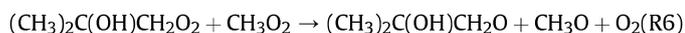


Fig. 3. Yield plots for acetone (●, left scale) and formaldehyde (▲, right scale) and methanol (*, right scale).



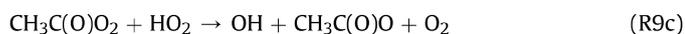
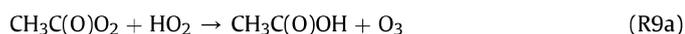
The peroxy radical formed in (R2), $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2$, can react with CH_3O_2 to form methanol:



To our knowledge, no kinetic data is available in the literature for these reactions. Referring to the similar $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2$ reaction for which a rate constant of $2.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ is found in Shallcross et al. (2005), it has been assumed that (R6–R8) are probably of negligible importance for the fate of $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2$ and CH_3O_2 in our experiments. Therefore, methanol is not expected to be formed in measurable amounts through the channel (R1a).

A high CH_2O yield is thus expected from channel (R1a). A chemical mechanism (Table S2) was developed starting from (R1a) and includes all reactions arising from the fragments CH_3 and $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_3$. A numerical integration of the whole mechanism leads to CH_2O and $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ yields of 0.93 and 0.32, respectively. Comparison with the experimental formaldehyde and acetone yields (0.20 and 1.21) and underlining that the observed methanol formation cannot be explained clearly indicates that channel (R1a) plays a negligible role in the photodissociation of 4H4M2P.

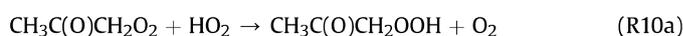
Channel (R1b) produces $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ that leads to CH_2O through reaction with RO_2 and formation of CH_3O_2 . Reaction of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ with HO_2 presents three channels:



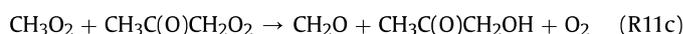
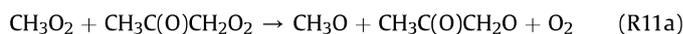
with branching ratios of 0.12, 0.37 and 0.51, respectively (Winiberg et al., 2016). Acetic acid (AA) is thus expected from (R1b) through (R9a). The second fragment $(\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_3)$ oxidizes into $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2$ and follows (R3)–(R5), forming CH_2O and

$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$. As explained for the channel (R1a), the $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2$ radical is not expected to react significantly with CH_3O_2 , thus precluding the formation of methanol in (R1b). Again, numerical simulations of the mechanism (Table S3) starting with only (R1b) were performed, leading to a high CH_2O yield of 0.89 and a low CH_3COCH_3 yield of 0.38, inconsistent with the experimental yields. In addition, an AA yield of about 0.09 is calculated, significantly higher than the AA minimum detectable yield of 0.03 ± 0.01 , while no AA formation was observed in the experiments. As for channel (R1a), these observations indicate that channel (R1b) is of minor importance in the photolysis of 4H4M2P.

Channel (R1c) yields $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ that evolves into $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}$, hydroxyacetone and methylglyoxal by reaction with RO_2 (IUPAC). The $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}$ radical decomposes into $\text{CH}_3\text{C}(\text{O}) + \text{CH}_2\text{O}$ (Orlando et al., 2003); $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$ oxidizes into $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ whose fate leads to CH_2O and products of reactions (R9a)–(R9c). The reaction of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ with HO_2 is known to display two channels with branching ratios of 0.86 and 0.14, respectively (IUPAC):

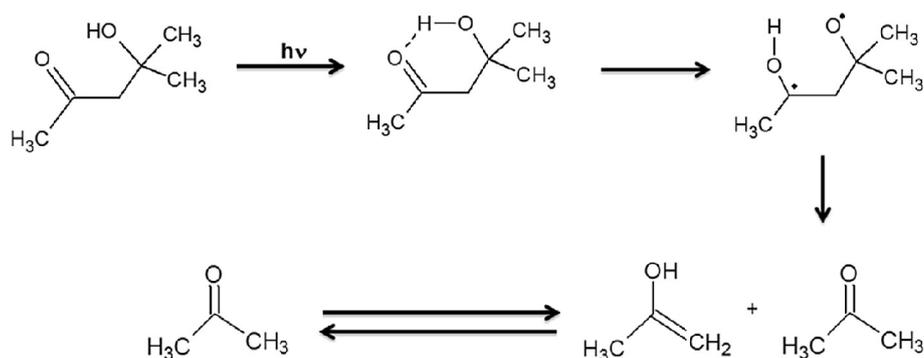


The reaction of CH_3O_2 (formed from the reactions of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$) with $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ displays three channels, one of them (R11b) yielding methanol:



with branching ratios of 0.3, 0.5 and 0.2, respectively (IUPAC). The second fragment of (R1c) gives $\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ through (R5). Running a chemical mechanism model based on (R1c) only (Table S4) leads to CH_2O , CH_3OH and CH_3COCH_3 yields of 0.52, 0.04 and 0.85, respectively. While these yields are more consistent with the experimental ones, discrepancies still persist suggesting that another photodissociation channel occurs, that produces large amounts of acetone. In addition, a calculated AA yield of 0.06 is obtained, higher than the AA minimum detectable yield of 0.03.

As for the similar β -hydroxyketone 4H2B (Bouzidi et al., 2015) proposed in a previous work of the same laboratories, a Norrish II photodissociation pathway may also be expected implying an intramolecular rearrangement with H-atom transfer as displayed on Scheme 1. In this proposed mechanism, two molecules of acetone are produced by each molecule of 4H4M2P photolyzed, i.e. an acetone yield of 2 for this Norrish II channel.



Scheme 1. Scheme of the proposed Norrish II photolytic process leading to two acetone molecules.

The obtained acetone yield of 1.21, higher than 1, indicates that the Norrish II process plays a key role in the photolysis of 4H4M2P and suggests that the gas-phase equilibrium between the enol and the keto forms is established rapidly.

From this analysis of (R1a)–(R1c), we can assume that the main photodissociation channels are the Norrish I (R1c) channel and the proposed Norrish II. Numerical simulations based on the corresponding chemical mechanism (see Table S4) were performed by adjusting the branching ratio between (R1c) and Norrish II in order to best fit the experimental product yields. This leads to branching fractions of 60% towards (R1c) and 40% towards Norrish II and CH₂O, CH₃OH and CH₃COCH₃ yields of 0.33, 0.026 and 1.26. The model slightly overestimates the CH₂O yield, which may be due to uncertainties in the rate coefficients and branching ratios of the reactions involving large peroxy radicals in Table S4. An acetic acid yield of 0.04 was calculated, close to the minimum detectable yield of 0.03. Methylglyoxal (MeG) was also expected from the reaction mechanism (Table S4) with a calculated yield of 0.07. Although the detection limit was fairly low (about 4×10^{-6} mmol/L corresponding to a minimum detectable yield of about 0.005), MeG was not detected in the present study, probably due to its high UV absorption (Calvert et al., 2011) and fast photolysis rate under the UV irradiation used.

3.3. OH-reaction kinetics

As mentioned in section 2.2, the OH + 4H4M2P reaction kinetic was determined relative to benzaldehyde and heptane using the following equation:

$$\frac{1}{t-t_0} \times \ln \left(\frac{[4H4M2P]_{t_0}}{[4H4M2P]_t} \right) = \frac{1}{t-t_0} \times \frac{k_{4H4M2P}}{k_{ref}} \times \ln \left(\frac{[ref]_{t_0}}{[ref]_t} \right) + \left(K_p - \frac{k_{4H4M2P}}{k_{ref}} \times K'_p \right) \quad (2)$$

[4H4M2P]_{t0} and [ref]_{t0} are the initial concentrations of 4H4M2P and of the reference compound at time t₀, respectively; [4H4M2P]_t and [ref]_t are the concentrations of 4H4M2P and of the reference compound at time t, respectively. k_{4H4M2P} and k_{ref} are the rate coefficients of 4H4M2P and the reference with OH radicals, respectively. K_p and K'_p represent the sum of the pseudo first order rate coefficients associated to loss of 4H4M2P and the references compounds, respectively, by secondary reactions such as photolysis and wall losses.

Fig. 4 represents the plots of $((1/(t-t_0)) \times \ln[4H4M2P]_{t_0}/[4H4M2P]_t)$ as a function of $((1/(t-t_0)) \times \ln[ref]_{t_0}/[ref]_t)$ to eq (2) where the consumption of the studied compound due to secondary processes is taken into account. As can be observed, these plots are straight lines with the slope equal to k_{4H4M2P}/k_{ref}. Knowing k_{ref} allows determining k_{4H4M2P}. As can be seen in Fig. 4, linear plots were obtained, whatever the reference used and for all temperatures. The linearity of the plots is associated with a correlation coefficient better than 92%.

The rate coefficients obtained in the present study are reported in Table 2. The given values are derived from the average of 2–4 independent measurements. At room temperature (298 K), the rate coefficients obtained with both references are in a very good agreement and lead to an average of $(5.2 \pm 1.2) \times 10^{-12}$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹. The uncertainties have been calculated using error propagation and include errors in the fit of Eq. (2) and errors on k_{ref} (20–25) % according to the used reference compound, as reported in the literature. Overall uncertainties of about 25–30% have been determined on the rate coefficients.

A very low variation of the rate coefficient k_{4H4M2P} with temperature, in the range 298–365 K, is observed. As can be seen (Fig. 5) this variation is included in the range of uncertainties. Therefore it is difficult to determine the temperature coefficient (E_a/R) sign. However applying a least-squares analysis for our data, the following Arrhenius expression is obtained:

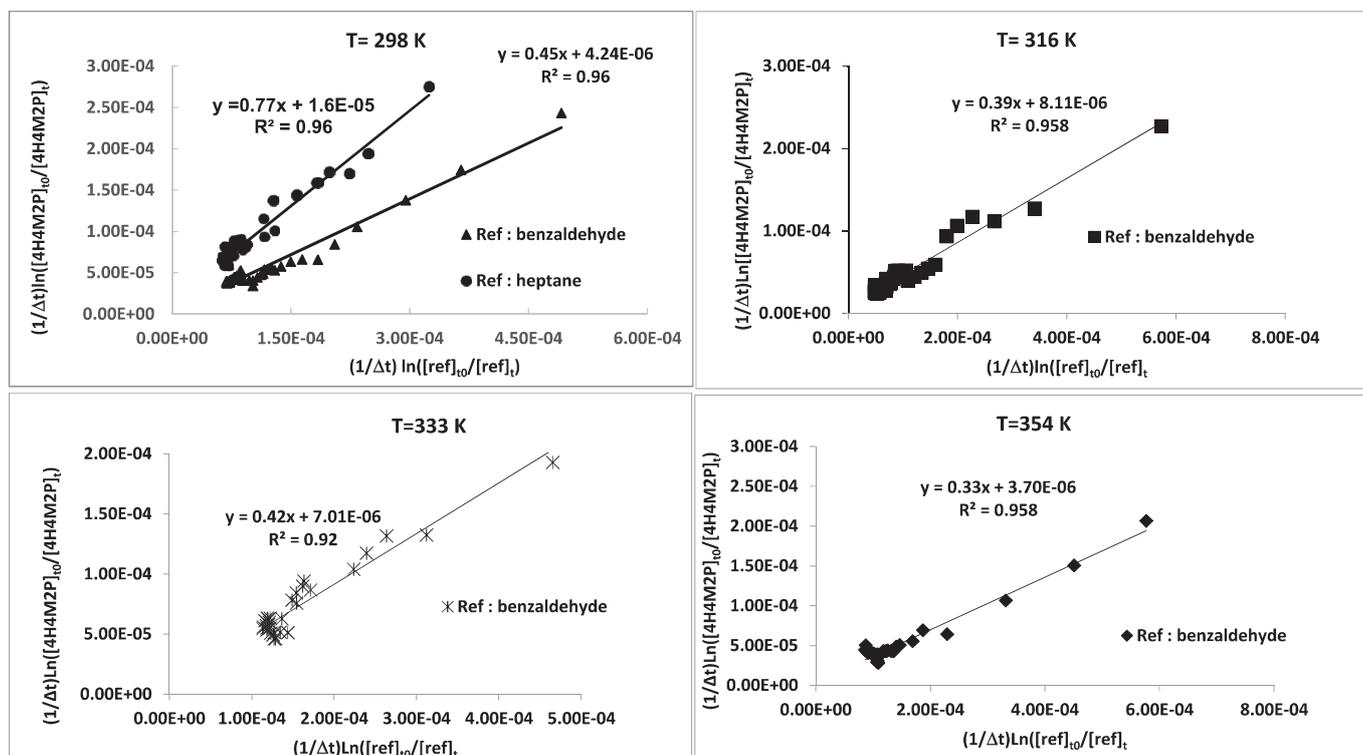


Fig. 4. Relative rate plots for the reaction of OH with 4H4M2P at different temperatures.

Table 2
Average rate constants for the reaction of 4H4M2P with OH.

Reference	Temperature (K)	k_{4H4M2P}/k_{ref}	k_{4H4M2P} ($10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
Benzaldehyde	298	0.39	5.05 ± 1.40
	298	0.41	
	298	0.44	
	300	0.40	
Heptane	Average:	0.42 ± 0.02	5.36 ± 1.10
	298	0.81	
	298	0.77	
	Average:	0.79 ± 0.02	
Benzaldehyde	316	0.39	4.80 ± 1.30
	316	0.38	
	316	0.46	
	316	0.44	
	Average:	0.42 ± 0.03	
	333	0.41	
	333	0.44	
	333	0.42	
	Average:	0.42 ± 0.02	
	353	0.38	
354	0.40		
353	0.33	4.64 ± 1.20	
353	0.40		
Average:	0.38 ± 0.03		

$$k_{4H4M2P} = (1.12 \pm 0.40) \times 10^{-12} \exp(462 \pm 60/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

The rate coefficient k_{4H4M2P} presents a slightly negative temperature dependence ($E_a/R = -462 \text{ K}$) indicating that the reaction proceeds without any initial activation barrier. Similar slightly negative temperature dependences have been outlined for two hydroxybutanones, suggesting that the initiation step in the OH-oxidation of hydroxyketones implies the formation of unstable intermediate complexes (Messaadia et al., 2013). This suggestion was confirmed by density functional theory (DFT) calculations on the reaction of 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone with OH radicals (Angappan et al., 2015), showing that the initial step of the reaction proceeds via the formation of intermediate complexes whatever the site of initial OH attack is, leading to a calculated negative activation energy.

Three studies have been found in the literature regarding the kinetics of OH-reaction with 4H4M2P in the gas-phase at room temperature. Atkinson and Aschmann, (1995) measured a rate coefficient of $(4.0 \pm 1.2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ whereas Magneron et al. (2003) obtained a value of $(3.6 \pm 0.6) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Both studies have been conducted at 740 Torr and 296 K in purified air using a relative method. These values are respectively 24% and 30% lower than that

obtained in our study. Sleiman et al. (2013) studied the reaction of 4H4M2P with OH at room temperature by using an absolute method and reported a rate coefficient of $(4.5 \pm 1.5) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. This value is lower than our value by around 14%. All these determinations are of the same order of magnitude and the gap observed between our values and those found in the literature are usually included in the error limit.

The reactivity of 4H4M2P toward OH radicals is lower by a factor of 2 compared to that of 4-hydroxy-2-butanone (Messaadia et al., 2013). Then the substitution of hydrogen atoms adjacent to the hydroxyl group by methyl groups deactivates this reaction and confirms that OH radicals proceed preferentially via H-abstraction of the weakest C–H bond on the $-\text{CH}_2\text{OH}$ group activated by the presence of the $-\text{OH}$ group. In addition, the rate coefficients obtained in this work at 298 K for reactions with OH is higher by a factor of 6 than the one obtained for 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone (Bouzidi et al., 2014). As expected this comparison shows that β -hydroxyketones are more reactive than α -hydroxyketones toward OH radicals. From these results and others found in the literature we can deduce that the reactivity of hydroxyketones regarding OH radicals is affected by the structure of the molecule; the position of the hydroxyl group relative to the carbonyl group, the chain length and branching.

4. Atmospheric implications

Actinometry was used to estimate the 4H4M2P photolysis frequency in the atmosphere (J_{4H4M2P}^{atm}) by applying the following relation:

$$J_{4H4M2P}^{atm} = J_{4H4M2P} \times \frac{J_{actin}^{atm}}{J_{actin}} \quad (3)$$

where J_{actin}^{atm} is the photolysis frequency of the actinometer in the atmosphere and J_{actin} is the acetone and ethanal photolysis frequencies in the atmospheric simulation chamber measured in the same conditions as for 4H4M2P. Values of $(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ and $(8.7 \pm 1.8) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ were obtained, where the quoted error represents statistical uncertainties on the linear regression fit. For acetone and ethanal, J_{actin}^{atm} is evaluated for a diurnal cycle on the 22nd June (cloudless, 40°N) to $9.3 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ and $7.6 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, respectively (Calvert et al., 2011). The estimated 4H4M2P atmospheric photolysis frequency is thus $3.7 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ and $4.9 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ based on acetone and ethanal actinometry, respectively. Considering the important uncertainties on the different J values used in Eq. (3) (approximately 50% on J_{actin}^{atm}) (Calvert et al., 2011), the difference of about 30% between the J_{4H4M2P}^{atm} determined using the two actinometers is satisfactory. Taking the average of the two values gives $J_{4H4M2P}^{atm} = 4.2 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, consistent with the estimation of Magneron et al. (2003) that J_{4H4M2P}^{atm} should be lower than $1.8 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$. The 4H4M2P photolysis lifetime may then be calculated by inverting J_{4H4M2P}^{atm} :

$$\tau_{4H4M2P}^{phot} = \frac{1}{J_{4H4M2P}^{atm}} = 10 \text{ days}$$

The 4H4M2P lifetime towards OH reaction (τ_{4H4M2P}^{OH}) may also be calculated using the average of the OH + 4H4M2P rate coefficients from this work and the literature (see paragraph 3.3): from an average of $4.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 298 K and an OH concentration of $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ we determined $\tau_{4H4M2P}^{OH} = 2.5 \text{ days}$. Therefore, 4H4M2P photolysis may represent up to 20% of the gas-phase degradation of this compound in the atmosphere. Comparing with 4H2B (4-hydroxy-2-butanone) and 3H3M2B (3-hydroxy-3-

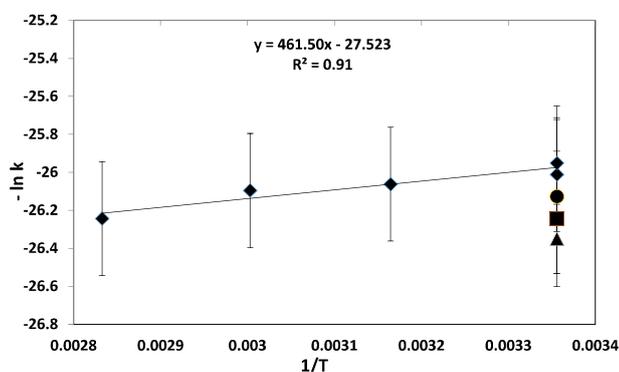


Fig. 5. Arrhenius plot for the OH + 4H4M2P reaction between 298 and 356 K: ◆: This work; ■: Magneron et al., 2003; ▲: Atkinson and Aschmann, 1995; ●: Sleiman et al., 2013.

methyl-2-butanone) for which lifetimes of 26 and 4–5 days towards photolysis were calculated (Bouzidi et al., 2014, 2015), respectively, emphasizes the role of the molecular structure and absorption properties on the atmospheric fate of hydroxyketones. Hence, the present results underline the need for a precise knowledge of hydroxyketone photolysis under real conditions to better constrain atmospheric chemistry models.

The overall quantum yield of 4H4M2P in the atmosphere can be estimated by rating the above-estimated frequency J_{4H4M2P}^{atm} (but calculated for overhead sun) to that calculated assuming photon efficiencies of 100%, i.e. assuming a quantum yield of 1 over the whole absorption range. An overall QY of 0.15 was obtained for the atmospheric windows, in good agreement with the estimation of Magneron et al. (2003) of <0.20. This QY is somewhat larger than those determined previously for 3H3M2B (0.10) (Bouzidi et al., 2014) and 4H2B (0.08) (Bouzidi et al., 2015).

Acknowledgements

The authors gratefully thank the INSU-LEFE French program for financial support. SAGE and PC2A laboratory participates in the Labex CaPPA (Chemical and Physical Properties of the Atmosphere, ANR-11-LabEx-0005-01) supported by the French research agency ANR. L. Aslan is grateful for a PhD scholarship from the Nord – Pas-de-Calais Regional Council and Mines Douai.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.11.059>.

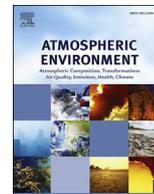
References

- Al Rashidi, M., El Masri, A., Roth, E., Chakir, A., 2014. UV spectra and OH-oxidation kinetics of gaseous phase morpholinic compounds. *Atmos. Environ.* 88, 261–268.
- Angappan, M.P., El Dib, G., Senthilkumar, L., Sleiman, C., Tomas, A., Canosa, A., Chakir, A., 2015. An experimental and theoretical study of the kinetics of the reaction between 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone and OH radicals. *R. Soc. Chem. Adv.* 5, 26559–26568.
- Atkinson, R., 1989. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds. *J. Phys. Chem. Reference Data Monogr.* 1.
- Atkinson, R., 2003. Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes, 2003 *Atmos. Chem. Phys.* 3, 2233–2307.
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., 1995. Alkoxy radical isomerization products from the gas-phase OH radical-initiated reactions of 2,4-dimethyl-2-pentanol and 3,5-dimethyl-3-hexanol. *Environ. Sci. Technol.* 29 (2), 528–536.
- Bouzidi, H., Laversin, H., Tomas, A., Coddeville, P., Fittschen, C., El Dib, G., Roth, E., Chakir, A., 2014. Reactivity of 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone: photolysis and OH reaction kinetics. *Atmos. Environ.* 98, 540–548.
- Bouzidi, H., Aslan, L., El Dib, G., Coddeville, P., Fittschen, C., Tomas, A., 2015. Investigation of the gas-phase photolysis and temperature-dependent OH reaction kinetics of 4-hydroxy-2-butanone. *Environ. Sci. Technol.* 49, 12178–12186.
- Calvert, J.G., Mellouki, A., Orlando, J.J., Pilling, M.J., Wallington, T.J., 2011. *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Oxygenates*. Oxford University Press, New York.
- Finlayson-Pitts, B., Pitts, J., 2000. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press, San Diego, California.
- Shallcross, D.E., Raventos-Duran, M.T., Bardwell, M.W., Bacak, A., Solman, Z., Percival, C.J., 2005. A semi-empirical correlation for the rate coefficients for cross- and self-reactions of peroxy radicals in the gas-phase. *Atmos. Environ.* 39, 763–771.
- IUPAC Task Group on Atmospheric Chemical Kinetic Data Evaluation, (<http://iupac.pole-ether.fr>).
- Kanaya, Y., Hofzumahaus, A., Dorn, H.-P., Brauers, T., Fuchs, H., Holland, F., Rohrer, F., Bohn, B., Tillmann, R., Wegener, R., Wahner, A., Kajii, Y., Miyamoto, K., Nishida, S., Watanabe, K., Yoshino, A., Kubistin, D., Martinez, M., Rudolf, M., Harder, H., Berresheim, H., Elste, T., Plass-Dülmer, C., Stange, G., Kleffmann, J., Elshorbany, Y., Schurath, U., 2012. Comparison of observed and modeled OH and HO₂ concentrations during the ambient measurement period of the HOxComp field campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 2567–2585.
- Liu, Z., Wang, Y., Gu, D., Zhao, C., Huey, L.G., Stickel, R., Liao, J., Shao, M., Zhu, T., Zeng, L., Amoroso, A., Costabile, F., Chang, C.-C., Liu, S.C., 2012. Summertime photochemistry during CAREBeijing-2007: ROx budgets and O₃ formation. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 7737–7752.
- Magneron, I., Bossoutrot, V., Mellouki, A., Laverdet, G., Le Bras, G., 2003. The OH-initiated oxidation of hexylene glycol and diacetone alcohol. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4170–4181.
- Messaadia, L., El Dib, G., Ferhati, A., Roth, E., Chakir, A., 2012. Gas phase UV absorption cross-sections for a series of hydroxycarbonyls. *Chem. Phys. Lett.* 529, 16–22.
- Messaadia, L., El Dib, G., Lendar, M., Cazaunau, M., Roth, E., Ferhati, A., Mellouki, A., Chakir, A., 2013. Gas-phase rate coefficients for the reaction of 3-hydroxy-2-butanone and 4-hydroxy-2-butanone with OH and Cl. *Atmos. Environ.* 77, 951–958.
- Orlando, J.J., Tyndall, G.S., Wallington, T.J., 2003. The atmospheric chemistry of alkoxy radicals. *Chem. Rev.* 103 (12), 4657–4690.
- Semadeni, M., Stocker, D.W., Kerr, J.A., 1995. The temperature dependence of the OH radical reactions with some aromatic compounds under simulated tropospheric conditions. *Int. J. Chem. Kinet.* 27, 287–304.
- Sleiman, C., El Dib, G., Tabet, A., Canosa, A., 2013. Atmospheric degradation of 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone with OH in the gas phase at 297 K. *Energy Procedia* 36, 502–510.
- Stone, D., Whalley, L.K., Heard, D.E., 2012. Tropospheric OH and HO₂ radicals: field measurements and model comparisons. *Chem. Soc. Rev.* 41, 6348–6404.
- Szabo, E., Djehiche, M., Riva, M., Fittschen, C., Coddeville, P., Sarzynski, D., Tomas, A., Dobé, S., 2011. Atmospheric chemistry of 2,3-pentanedione: photolysis and reaction with OH radicals. *J. Phys. Chem. A* 115, 9160–9168.
- Winiberg, F.A.F., Dillon, T.J., Orr, S.C., Groß, C.B.M., Bejan, I., Brumby, C.A., Evans, M.J., Smith, S.C., Heard, D.E., Seakins, P.W., 2016. Direct measurements of OH and other product yields from the HO₂ + CH₃C(O)O₂ reaction. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 4023–4042.
- Wolfe, G.M., Cantrell, C., Kim, S., Mauldin III, R.L., Karl, T., Harley, P., Turnipseed, A., Zheng, W., Flocke, F., Apel, E.C., Hornbrook, R.S., Hall, S.R., Ullmann, K., Henry, S.B., Digangi, J.P., Boyle, E.S., Kaser, L., Schnitzhofer, R., Hansel, A., Graus, M., Nakashima, Y., Kajii, Y., Guenther, A., Keutsch, F.N., 2014. Missing peroxy radical sources within a summertime ponderosa pine forest. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 4715–4732.
- Yang, Y., Shao, M., Wang, X., Nölscher, A.C., Kessel, S., Guenther, A., Williams, J., 2016. Towards a quantitative understanding of total OH reactivity: a review. *Atmos. Environ.* 134, 147–161.



Contents lists available at ScienceDirect

Atmospheric Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/atmosenv

Experimental and theoretical investigations of the kinetics and mechanism of the Cl + 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone reaction



L. Aslan^a, A. Mano Priya^b, C. Sleiman^c, M.N. Zeineddine^a, P. Coddeville^a, C. Fittschen^d,
B. Ballesteros^e, A. Canosa^c, L. Senthilkumar^b, G. El Dib^{c, **}, A. Tomas^{a, *}

^a Institut Mines-Télécom (IMT) Lille Douai, Université de Lille, Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE), F-59500 Lille, France

^b Department of Physics, Bharathiar University, Coimbatore, 641046, Tamil Nadu, India

^c Institut de Physique de Rennes, UMR 6251 du CNRS - Université de Rennes 1, Bat. 11C, Campus de Beaulieu, 263 Avenue du Général Leclerc, F-35042 Rennes Cedex, France

^d Université de Lille, CNRS, UMR 8522 – PC2A, PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, F-59000 Lille, France

^e Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Universidad de Castilla - La Mancha, Campus Universitario, 13071 Ciudad Real, Spain

H I G H L I G H T S

- First determination of Cl kinetics of 4H4M2P.
- Suggested reaction mechanism through H-atom abstraction at the $-\text{CH}_2$ group.
- DFT calculations confirmed kinetics and mechanism.

A R T I C L E I N F O

Article history:

Received 20 January 2017

Received in revised form

18 July 2017

Accepted 20 July 2017

Available online 21 July 2017

Keywords:

Oxygenated

Lifetime

Chlorine

Hydroxyketone

DFT method

A B S T R A C T

The reaction of 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone (4H4M2P) with Cl atoms was studied for the first time experimentally and theoretically. Relative kinetic measurements were carried out at room temperature and 1 bar of synthetic air/N₂ in two different environmental chambers: a 300 L Teflon bag and a 16 L borosilicate glass cell. Reactants, reference compounds and products were monitored either by IR absorption or by GC-FID. Theoretical calculations were performed using the density functional theory method at BH&HLYP level of theory for twelve hydrogen abstraction pathways. The individual rate coefficients for the most favorable H-abstraction pathways were calculated by canonical variational theory using small curvature tunneling method at 298 K. An average experimental rate coefficient of $(7.4 \pm 0.6) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ was obtained at 298 K, in good agreement with the theoretical rate coefficient. The branching ratios for each reaction channel were evaluated theoretically from the individual rate coefficients of the identified channels. The H-atom abstracted on the $-\text{CH}_2$ group appeared to be the dominant channel with a small barrier height. Formaldehyde, acetic acid, HCl, CO₂ and CO were identified by IR as the major primary products. The obtained results are presented and discussed in terms of structure-reactivity relationships. A mechanism is suggested for the formation of the observed products. The atmospheric implications of the studied reaction are presented and more particularly, the lifetime of 4H4M2P towards Cl atoms is evaluated to be about 3 days.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Multifunctional ketones like hydroxyketones represent an important group of oxygenated Volatile Organic Compounds (VOCs) in the atmosphere. Beside potential release through their use in various chemical and food industries, they are formed in situ in the atmosphere by the photooxidation of biogenic and

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: gisele.eldib@univ-rennes1.fr (G. El Dib), alexandre.tomas@mines-douai.fr (A. Tomas).

anthropogenic VOCs such as alkenes (Grosjean and Grosjean, 1998; Tuazon et al., 1998) and unsaturated alcohols (Reisen et al., 2003). Yet, literature data on the atmospheric chemistry of multifunctional ketones is scarce and often limited to the first C₃–C₄ representatives, e.g. hydroxyacetone and biacetyl (Calvert et al., 2011).

Though OH radicals are generally the main atmospheric oxidant, reaction rate coefficients of VOCs with Cl atoms are usually one or two orders of magnitude faster than those with OH. Typical OH radical concentrations are about 10⁶ radical cm⁻³; thus, when Cl atom concentrations reach 10⁴ to 10⁵ atom cm⁻³, oxidation of VOCs by Cl becomes competitive. Several investigations reported that chlorine atom concentrations are in the range of 10³–10⁶ atom cm⁻³ (Arsene et al., 2007; Chang et al., 2004; Pszenny et al., 2007). A range of recent investigations also suggests that chlorine-initiated chemistry of VOCs may play a larger role than admitted up to now, even in regions away from coasts (Osthoff et al., 2008; Riedel et al., 2013; Tanaka et al., 2003; Thornton et al., 2010). For example, Thornton et al. reported middle-continental observations of nitril chloride (a chlorine atom precursor) at a distance of 1400 km from the nearest coastline with formation rates of the order of what is observed in coastal and marine environments (Thornton et al., 2010). Other local sources of Cl atoms may also influence the ozone concentration through enhanced VOC oxidation (Chang et al., 2002; Knipping and Dabdub, 2003).

The aim of the present work was to determine the Cl-initiated kinetics and mechanism of 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone (4H4M2P), a reaction for which no data are available in the literature. The results of this work should improve our understanding of the implication of Cl atom chemistry and allow further extension of atmospheric chemistry models for better air quality predictions.

2. Experimental section

2.1. Relative rate coefficient measurements

The relative Cl-kinetic measurements were carried out in two different environmental chambers available at the SAGE Department in Douai (France) and at the Departamento de Química Física of the University of Castilla - La Mancha (UCLM) in Ciudad Real (Spain).

SAGE department-Douai. The experimental apparatus used in this work at SAGE department is similar to that used in a previous work (Bouzidi et al., 2015) and only the essential aspects will be described in the following section. Experiments were carried out in a 300 L Teflon chamber at 296 ± 1 K and 980 ± 20 mbar of synthetic air. A few experiments were also carried out in pure nitrogen to put in evidence possible interferences from OH radical chemistry on the obtained Cl kinetics. Indeed, the Cl + 4H4M2P may produce acylperoxy radicals that generate OH through reactions with HO₂ radicals (Dillon and Crowley, 2008). The reactor is surrounded with a range of fluorescent tubes (Philips TL-K 40W/05) emitting in the 330–480 nm region with a maximum near 370 nm and generating continuously Cl atoms by the photolysis of Cl₂. The relative rate method was used to determine the bimolecular 4H4M2P + Cl rate coefficient. Three reference compounds were used in this study: ethanol, cyclohexane and cyclopentane. The losses of the reactants 4H4M2P, ethanol and cyclohexane were measured using a White cell coupled to a Fourier Transform Infrared spectrometer (FTIR); IR spectra were obtained from the co-addition of 100 scans with a resolution of 2 cm⁻¹. Gas chromatography with flame ionization (GC-FID) detection was performed for cyclopentane. Gas samples were withdrawn from the reactor through a heated line (~65 °C).

The procedure for a typical experiment was as followed: liquid aliquots of reactants were injected in the chamber and allowed to stand in the dark for about 1 h assuring reactant homogeneity in

the reactor. Then, 3 samples were taken successively to determine the initial concentration of the reactants allowing also checking for the stability of the species. After the 3rd sampling, Cl₂ was introduced in the reactor and the lamps were switched on. About 6 samples were taken along the experiment (2–3 h) to monitor the concentration of the reactants. Results from preliminary tests showed that there were no observable wall and photolysis losses of reactants (<3% h⁻¹). The initial mixture was prepared with different ratios of compound to reference concentrations (see Table 1).

UCLM: The experimental set up used in this work has been described in previous studies (Ceacero-Vega et al., 2012; Sleiman et al., 2014). Thus, a brief overview is given here.

The chamber consists of a multipass 16 L borosilicate glass cylinder reaction cell (hereafter FTIR cell), homogeneously surrounded by 4 UV fluorescent lamps (Philips TL-K 40W, λ_{max} = 365 nm) used to initiate the reaction. The kinetics of degradation of the reference (cyclohexane in this case) and 4H4M2P inside the chamber was followed by monitoring the evolution of the IR absorption band areas of both compounds. Samples were registered automatically for the FTIR at regular time intervals from the Pyrex cell. Therefore, the chamber was coupled to a Nexus Thermo Nicolet FTIR spectrometer equipped with a mercury cadmium telluride (MCT) detector for on-line infrared spectroscopy. The total path length was 96 m due to the use of silver coated mirrors. Spectra were obtained by co-adding 64 scans recorded at 2 cm⁻¹ instrumental resolution in the 650–4 000 cm⁻¹ range.

Chlorine atoms were produced by the continuous UV photolysis of Cl₂ in the bath gas (synthetic air) by using a series of lamps homogeneously arranged around the outside of the FTIR cell. Reactants and Cl₂ were introduced in the gas phase directly into the chamber by expansion from a glass manifold system and mixed in synthetic air at 298 ± 2 K and 960 ± 2 mbar of total pressure. Reactants were left to homogenize in the chamber for 1 h prior to irradiation.

Prior to kinetic measurements, experiments were performed in the absence of Cl-precursor under radiation in order to determine the loss rate of the reactants (analyte and reference compound) due to photolysis. These tests were performed under light intensities and radiation time similar to those employed during the experiments in the FTIR cell. Further tests were performed in the absence of radiation for the 4H4M2P/Cl₂/air mixture to check for dark reactions and wall losses. The global secondary losses were of 4.8% h⁻¹, and 4.4% h⁻¹ for 4H4M2P and cyclohexane, respectively. Typical experimental time was about 1 h.

Both in SAGE and UCLM investigations, the 4H4M2P absorption band near 1 180 cm⁻¹ was used for the IR peak integration, while the absorption band near 1 060 cm⁻¹ and 860 cm⁻¹ were used for ethanol and cyclohexane, respectively. Cyclopentane was measured by GC-FID. Please note that absolute concentrations are not required in the relative rate method. In addition to the standard constraint for choosing the reference compound, i.e. having a well-documented kinetic rate coefficient, the reference compounds were chosen in such a way that their FTIR spectra or chromatograms do not interfere with those of 4H4M2P and the generated products and vice versa. Furthermore, the maximal conversion of 4H4M2P was limited to 20%; like that, the amount of reaction products remained low, minimizing possible IR spectral interferences between 4H4M2P and products. The Cl kinetic rate coefficients (k_{ref}) of ethanol, cyclopentane and cyclohexane are fairly well established with limited uncertainties: for ethanol, IUPAC recommends a rate coefficient of (1.0 ± 0.1) × 10⁻¹⁰ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ (IUPAC, 2013); for cyclopentane, an average of (3.0 ± 0.6) × 10⁻¹⁰ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ was used from three determinations (Crawford et al., 1997; Rowley et al., 1992; Wallington et al., 1989); for cyclohexane, the average of six experimental

Table 1
Experimental conditions and obtained rate coefficients.

Initial concentrations (ppm)	Number of exp.	$k_{4H4M2P}/k_{ref} (\pm 1\sigma)$	$k (\pm 1\sigma)^a$
UCLM			
4H4M2P	10–15	4	0.24 ± 0.03
Cl ₂	5–10		
Cyclohexane	10–15		
SAGE			
4H4M2P	15–61	3	0.64 ± 0.06
Cl ₂	4–8		
Ethanol	32–64		
Cyclopentane	16–27		
Cyclohexane	21–34	4	0.24 ± 0.01
Average: 7.4 ± 0.6			

^a In $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

determinations (Anderson et al., 2007; Aschmann and Atkinson, 1995; Atkinson and Aschmann, 1985; Li and Pirasteh, 2006; Rowley et al., 1992; Wallington et al., 1988) gave $(3.1 \pm 0.4) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Initial reactant concentrations used in both chambers are synthesized in Table 1.

Reactants were obtained from commercial sources. 4H4M2P (99%), cyclopentane (95%), cyclohexane (99.7%) and ethanol (>99.9%) were from Sigma-Aldrich. All compounds were used as received without further purification. At SAGE, N₂ (Alphagaz 1) and Cl₂ (10% in N₂) were obtained from Air Liquide and Air Products, respectively and a zero air generator (Claind AZ2020) was used. Synthetic air (>99.999%) was from Air Liquide, and Cl₂ (99.8%) was from Fluka at UCLM.

2.2. Reaction products identification

The products formed in the reaction of Cl atoms with 4H4M2P were identified using the FTIR cell at UCLM. These studies were performed under similar experimental conditions as those for the kinetic studies, but in the absence of reference compound. Identification of the products was made by comparison with an IR-spectra library and with the IR spectrum of a pure sample (if commercially available). After each experiment, the reaction chamber was cleaned out by repeated purge-pump cycles until the reactants and/or products were not detected any more by FTIR.

3. Computational details

The computational work was carried out in the Department of Physics at Bharathiar University, India. The equilibrium geometries of all stationary points involved in hydrogen abstraction reactions are determined using the Density Functional Theory (DFT) method BH&HLYP (Becke, 1993; Kohn et al., 1996; Lee et al., 1988) at the 6-311 + G(d,p) level of theory. The geometry optimization was performed and the normal mode frequency analysis was carried out at the same level of theory to characterize the nature of the stationary point. The transition state of the complexes has only one imaginary frequency, confirming their location as maxima in one reaction coordinate. The intrinsic reaction coordinate (IRC) (Gonzalez and Schlegel, 1989, 1990) calculations were performed at the same level of theory to confirm whether the transition state connects reactants and products. Our previous studies on 3H3M2B with OH (Priya et al., 2015), 4H4M2P with OH (Priya et al., 2016) and several theoretical studies have proven that BH&HLYP-DFT (Chan and Radom, 2012; Lynch et al., 2000; Song et al., 2010) functional is an appropriate method for calculating accurate barrier heights and kinetic parameters of H-atom abstraction reactions. Moreover, theoretical rate coefficients obtained using BH&HLYP-DFT functional were found in close agreement with experimental results, as

discussed in Priya et al. (2015). The thermodynamic properties like barrier height (ΔE), enthalpy (ΔH), and Gibbs free energy (ΔG) of the reaction were calculated at the temperature of 298.15 K and pressure of 1 atm. Hence, by means of quantum chemical methods, it was possible to model the reaction pathways by knowing intermediates, transition state and products.

On the basis of potential energy surfaces, the kinetic energy calculations of each reaction channel were evaluated at 298 K using the canonical variational transition state theory coupled with small curvature tunneling (CVT/SCT) (Garrett and Truhlar, 1979a, b; Garrett et al., 1980) using the BH&HLYP functional. The rate coefficient at temperature T is given by the following relation:

$$k^{CVT}(T) = \min_s k^{GT}(T, s) \quad (1)$$

where

$$k^{GT}(T, s) = \frac{\sigma k_B T}{h} \frac{Q^{GT}(T, s)}{\phi^R(T)} \exp\left(\frac{-v_{MEP(s)}}{k_B T}\right) \quad (2)$$

\min_s signifies location of the Generalized Transition State (GTS) at minimized dividing surface s , $k^{GT}(T, s)$ is the GTS theory rate coefficient at the dividing surface s , σ is the symmetry factor to illustrate the possibility of more than one symmetry-related reaction path, k_B is the Boltzmann's coefficient, h is the Planck's coefficient, $\phi^R(T)$ is the reactant classical partition function per unit volume, $Q^{GT}(T, s)$ is the classical partition function of a GTS with a local zero of energy $v_{MEP(s)}$ and with all rotational symmetry numbers set to unity, $v_{MEP(s)}$ is the classical potential energy at point s on the minimum energy path.

The transmission coefficient is calculated by using Wigner correction tunneling method (Wigner, 1932):

$$\Gamma(T) = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)^2 \quad (3)$$

where ν is the imaginary frequency of the transition state TS correlated to RC at the saddle point.

The kinetics of all reaction pathways were calculated using Gaussrate (Zheng et al., 2010a) program, which is an interface between Gaussian09 (Frisch et al., 2009) and Polyrate (Zheng et al., 2010b) programs. All the electronic structure calculations were performed using Gaussian09.

4. Results and discussion

4.1. Relative rate coefficient measurements

The Cl + 4H4M2P rate coefficient was obtained by using the

relative method where both the target compound and a reference compound reacted and their relative concentrations were monitored as a function of the reaction time by FTIR and GC-FID. The time evolution of 4H4M2P and the reference compound was described according to the following equation, if the Cl concentration is constant:

$$\ln \frac{[4H4M2P]_0}{[4H4M2P]_t} - k_w t = \frac{k_{4H4M2P}}{k_{ref}} \times \left[\ln \frac{[ref]_0}{[ref]_t} - k'_w t \right] \quad (4)$$

where $[4H4M2P]_0$, $[4H4M2P]_t$, $[ref]_0$ and $[ref]_t$ are the concentrations of the reactants before irradiation and at time t , respectively, and k_w and k'_w are the decay rates resulting from secondary losses for 4H4M2P and the reference compound, respectively.

Plotting $\ln \frac{[4H4M2P]_0}{[4H4M2P]_t} - k_w t$ vs $\frac{k_{4H4M2P}}{k_{ref}} \times \left[\ln \frac{[ref]_0}{[ref]_t} - k'_w t \right]$ yields a straight line whose slope is the rate coefficient ratio $\frac{k_{4H4M2P}}{k_{ref}}$. Knowing k_{ref} enables retrieving k_{4H4M2P} . For the experiments carried out at SAGE, secondary losses of reactants and reference compound were found to be negligible. Therefore, k_w and k'_w were set to zero in the SAGE data analysis. Fig. 1a and b shows the kinetics of 4H4M2P according to Eq. (4) for the experiments done at SAGE and UCLM, respectively.

The plots obtained in both laboratories using different experimental setups display clear linearity and go through the origin. No differences in the kinetics were observed between experiments in air and in pure nitrogen (Fig. 1a). Kinetic data are well fitted to a straight line using a linear least-squares procedure and the rate

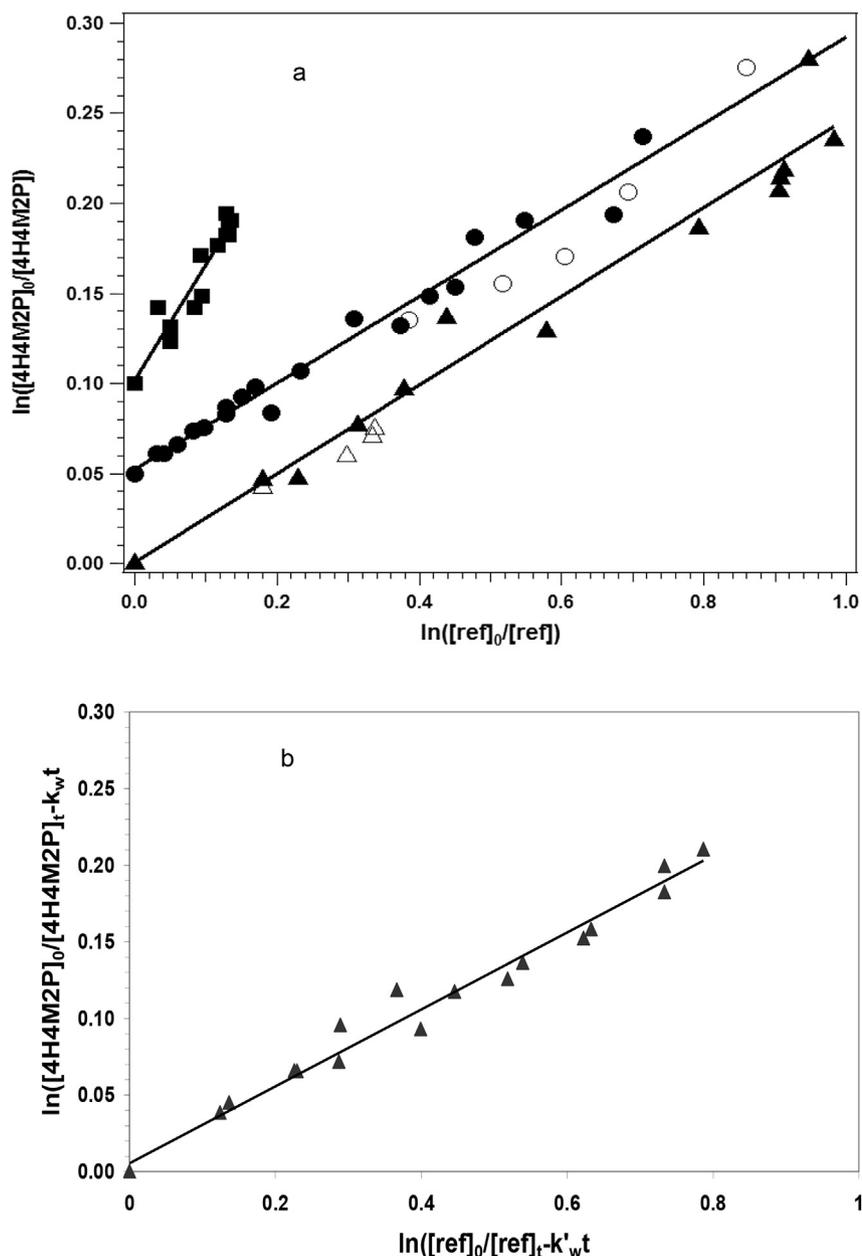


Fig. 1. (Figure 1a-SAGE) Kinetic plots of 4H4M2P following Eq. (4) with ethanol (■, shifted by 0.1 in y-axis), cyclohexane (●,○, shifted by 0.05 in y-axis) and cyclopentane (▲,△) used as reference compounds. Filled symbols are for experiments in N_2 . Linear fits are only on filled symbols. (Figure 1b-UCLM) Kinetic plots of 4H4M2P following Eq. (4) with cyclohexane in air.

coefficient k_{4H4M2P} was obtained from the slope of the linear regression (Table 1). The consistency in the k_{4H4M2P} values obtained from the three different references adds to the reliability of the results. Averaging the k_{4H4M2P} values obtained in both laboratories from the three references yields an average rate coefficient of $(7.4 \pm 0.6) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for the Cl + 4H4M2P reaction. Reported errors on k_{4H4M2P} in Table 1 correspond to statistical errors on the linear regressions applied to determine $\frac{k_{4H4M2P}}{k_{ref}}$. Additional errors on k_{ref} , estimated to 10% (ethanol), 20% (cyclopentane) and 12% (cyclohexane) have to be taken into account. Thus, combining these uncertainties leads to an overall error of around 20% on k_{4H4M2P} .

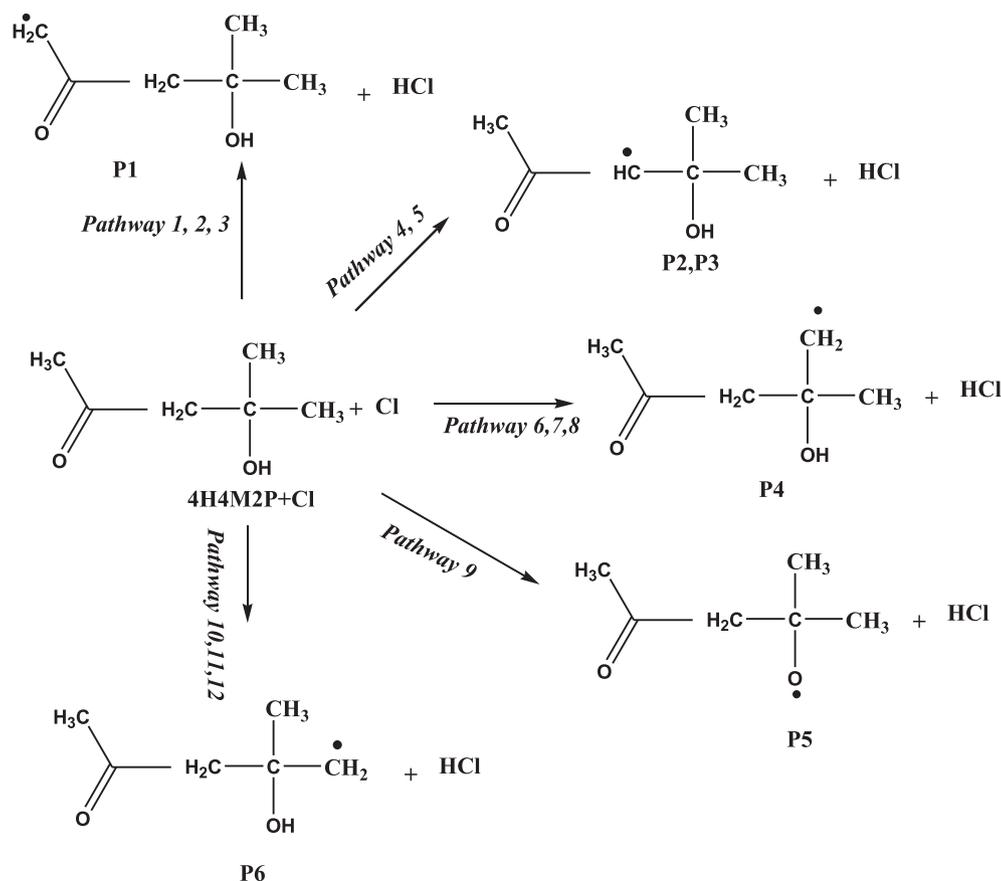
As far as we know, the results from the present work constitute the first determination of the Cl + 4H4M2P rate coefficient. The carbonyl group generally has a deactivating effect on the kinetics of H-abstraction for α -carbon atoms; yet, comparing with the rate coefficient of Cl + 2-methyl-2-butanol (average of $7.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Ballesteros et al., 2007), no effect can be evidenced. The hydroxyl group effect can be shown by comparison with 4-methyl-2-pentanone (4M2P) for which an average of $9.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ can be retrieved (Cuevas et al., 2004; Notario et al., 2000). As expected, the replacement of the tertiary H-atom in 4M2P by an OH in 4H4M2P slightly decreases the reactivity. The rate coefficient for the studied reaction is almost two orders of magnitude greater than the average of values reported in the literature for OH + 4H4M2P (Aslan et al., 2017; Atkinson and Aschmann, 1995; Baker et al., 2004; Magneron et al., 2003; Priya et al., 2016; Sleiman et al., 2013). As generally observed for VOCs, Cl atoms are more reactive than OH radicals toward hydroxyketones because they are stronger electrophiles

than OH radicals.

4.2. Theoretical results

The reaction of 4H4M2P with Cl atoms presents different initial hydrogen-abstraction pathways, namely on the $-\text{CH}_2$ group in the α -position (carbon C3), on the two $-\text{CH}_3$ groups attached to the carbon C4 bearing the $-\text{OH}$ group, on the OH group itself, and on the $-\text{CH}_3$ group in the α -position with respect to the $-\text{C}(\text{O})$ group (carbon C1), as illustrated in Scheme 1. For convenience, all the carbon atoms are named as C and the hydrogen atoms are named as H followed by the sequential number.

The optimized geometries of all the stationary points calculated at BH&HLYP level of theory with the 6-311 + G(d,p) basis set are given in Fig. S1. The IRC plots for all the H-abstraction pathways are given in Fig. S2 while the optimized coordinates of all the reactive species are given in Table S1. The reactant, reactant complexes, transition states, product complexes and products are labelled as R, RC, TS, PC, and P, respectively. Due to internal rotation, three conformers were identified and the lowest energy conformers have been chosen for our investigation. We considered the twelve H-abstraction pathways: C1-H1, C1-H2, C1-H3, C3-H4, C3-H5, C5-H6, C5-H7, C5-H8, O2-H9, C6-H10, C6-H11 and C6-H12. It is worth noting that the C6-H10 and C6-H12 abstractions as well as the C5-H6 and C5-H8 abstractions occur via the same transition state, within the uncertainties. The calculated values of relative energies (ΔE), enthalpies (ΔH) and Gibbs free energies (ΔG) involved in the H-atom abstraction reactions are depicted in Table 2. The relative energy profiles of all initial H-atom abstraction reactions are given in Fig. 2.



Scheme 1. H-atom abstraction pathways for the reaction of 4H4M2P with Cl atoms.

The H-abstraction is initiated via an indirect mechanism in which pre-reactive complexes (RC) exist at the entrance channel and post-reactive complexes (PC) occur at the exit channel. This scenario is well supported by previous studies reporting that pre-reactive complexes are formed due to long-range coulombic interactions between the reactant molecules; the existence of RC are

Table 2

Relative energies ΔE , enthalpies ΔH and Gibbs free energies ΔG (in kcal/mol) for the reactant, reactant complexes, transition states, product complexes and products calculated at BH&HLYP level of theory at 298.15 K.

	Stationary points	BH&HLYP		
		ΔE	ΔH	ΔG
	R	0	0	0
Pathway 1	RC1	-2.59	-2.21	4.23
	TS1-H1	10.20	5.52	12.86
Pathway 2	PC1	-6.92	-9.78	-4.45
	TS2-H2	12.60	7.88	15.00
Pathway 3	PC2	-5.57	-8.52	-3.43
	TS3-H3	8.82	4.22	11.17
Pathway 4	PC3	-6.27	-9.08	-3.20
	P1+HCl	1.85	-2.70	-5.32
Pathway 5	RC2	-2.36	-2.02	4.41
	TS4-H4	10.23	5.36	12.15
Pathway 6	PC4	-5.73	-9.06	-5.00
	P2+HCl	-1.81	-6.59	-3.32
Pathway 7	TS5-H5	7.08	2.44	9.79
	PC5	-7.55	-10.44	-5.24
Pathway 8	P3+HCl	0.24	-4.29	-6.89
	RC3	-3.32	-2.94	3.54
Pathway 9	TS6-H6	9.79	4.89	12.03
	PC6	4.29	0.21	3.84
Pathway 10	TS7-H7	8.05	3.30	10.59
	PC7	5.90	2.56	7.21
Pathway 11	TS8-H8	9.78	4.89	12.01
	PC8	0.57	-3.11	2.02
Pathway 12	P4+HCl	10.14	4.55	1.11
	RC1	-2.59	-2.21	4.23
Pathway 10	TS9-H9	14.26	9.72	16.61
	PC9	2.92	-0.16	4.31
Pathway 11	P5+HCl	8.02	3.52	6.29
	TS10-H10	8.81	4.02	11.13
Pathway 12	PC10	2.06	-1.66	3.09
	TS11-H11	12.46	-0.81	13.67
Pathway 10	PC11	3.02	-0.81	3.17
	TS12-H12	8.81	4.02	11.13
Pathway 11	PC12	0.73	-3.06	1.51
	P6+HCl	9.42	4.03	0.60

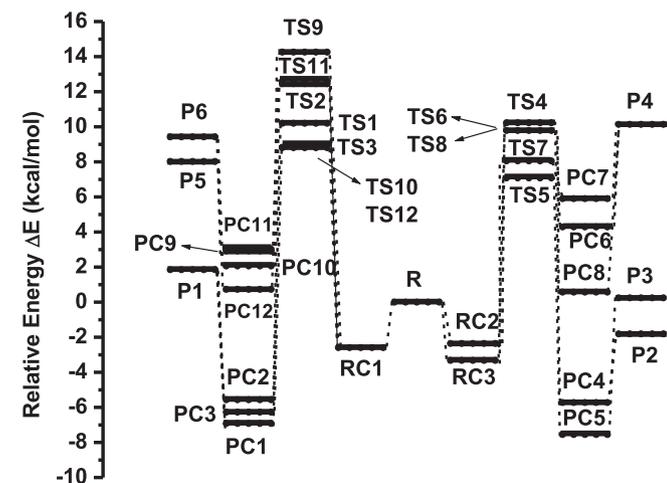
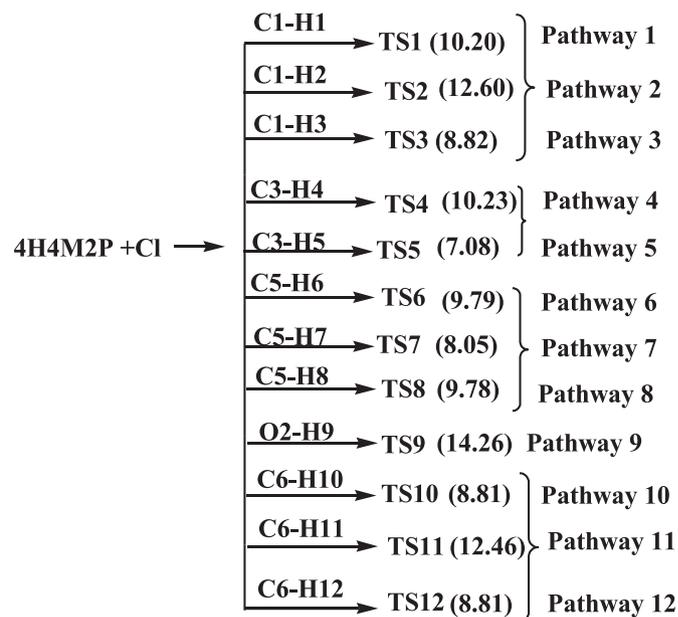


Fig. 2. Relative energy profiles corresponding to the hydrogen abstraction reactions calculated at BH&HLYP level of theory with the 6-311 + G(d,p) basis set.

also common in radical reactions (Lily et al., 2013; Priya et al., 2015; Raúl Alvarez-Idaboy et al., 2001). The RC and PC have lower energies than reactants and products due to the presence of C-H...Cl, Cl-H...O intermolecular hydrogen bonds. The twelve hydrogen abstraction pathways along with barrier heights ΔE and pathway numbering are shown in Scheme 2. The hydrogen atom abstracted from the -OH group occurs slowly compared to all other hydrogen abstractions. Comparing the results of the twelve H-abstraction pathways shown in Table 2, we found that pathways 5, 7 and 10 have smaller barrier heights than all other pathways, therefore these pathways are considered as the most favorable ones.

The pathway 5 begins with the formation of an H-bonded pre-reactive complex RC2 through a barrierless reaction. The first step of the reaction is initiated by the positively charged hydrogen atom H4 of 4H4M2P, which approaches Cl atom to form a stable RC by means of intermolecular hydrogen bond C3-H4...Cl1 with a bond length of 2.757 Å. The -CH₂ group is an active methylene group. The molecular electrostatic potential map (MESP) (Drissi et al., 2015; Murray and Politzer, 2011) is used to predict the chemical reactivity of the molecule. The regions of negative potential are expected to be sites of protonation or nucleophilic attack, whereas the regions of positive potential are submitted to electrophilic attack. Attractive potentials are shown in red while repulsive potentials are shown in blue (Fig. S3). For example, the MESP shown in Fig. S3 for pathway 5 indicates that the C-H bond in methyl groups of 4H4M2P are surrounded by positive electrostatic potential (blue region) while the C-O bond displays negative electrostatic potential (red region). The MESP pictures for RC2, TS5 and PC5 can be found in Fig. S3. Hence, it shows that C-H bonds can easily donate



Scheme 2. Barrier heights and pathway numbering of all H-atom abstraction routes.

Table 3

Rate coefficients and branching ratios for pathways 5, 7 and 10 (in cm³ molecule⁻¹ s⁻¹), calculated at BH&HLYP level of theory with 6-311 + G(d,p) basis set by using CVT/SCT method at 298 K.

T (K)	Overall rate constant (10 ⁻¹¹)	Pathway 5	Pathway 7	Pathway 10
298	4.2	3.9 (92%) ^a	0.21 (5%) ^a	0.12 (3%) ^a

^a Indicates branching ratios in percentage at 298 K.

electrons. RC2 proceeds toward a product complex PC5 through a transition state TS5 in which the homolytic cleavage occurs on the C3-H5 bond. The H5 atom in 4H4M2P gets abstracted by the Cl atom with a bond length of 1.498 Å, which is larger than that of the breaking bond C3-H5 (1.358 Å). The fact that the elongation of breaking bond is shorter than the forming bond indicates that the reaction occurs closer to the reactants. Therefore, the reaction

proceeds via early transition state (TS5) and the results are in accordance with Hammond's postulate (Hammond, 1955). Further, the transition state TS5 has a small barrier height of 7.08 kcal/mol. The product complex PC5 has an intermolecular hydrogen bond Cl1-H5...O1 of 1.802 Å between the carbonyl group oxygen O1 of 4H4M2P and the hydrogen atom H5 of H5-Cl. When the hydrogen atom H5 is abstracted by Cl, a π electron of the double bond in

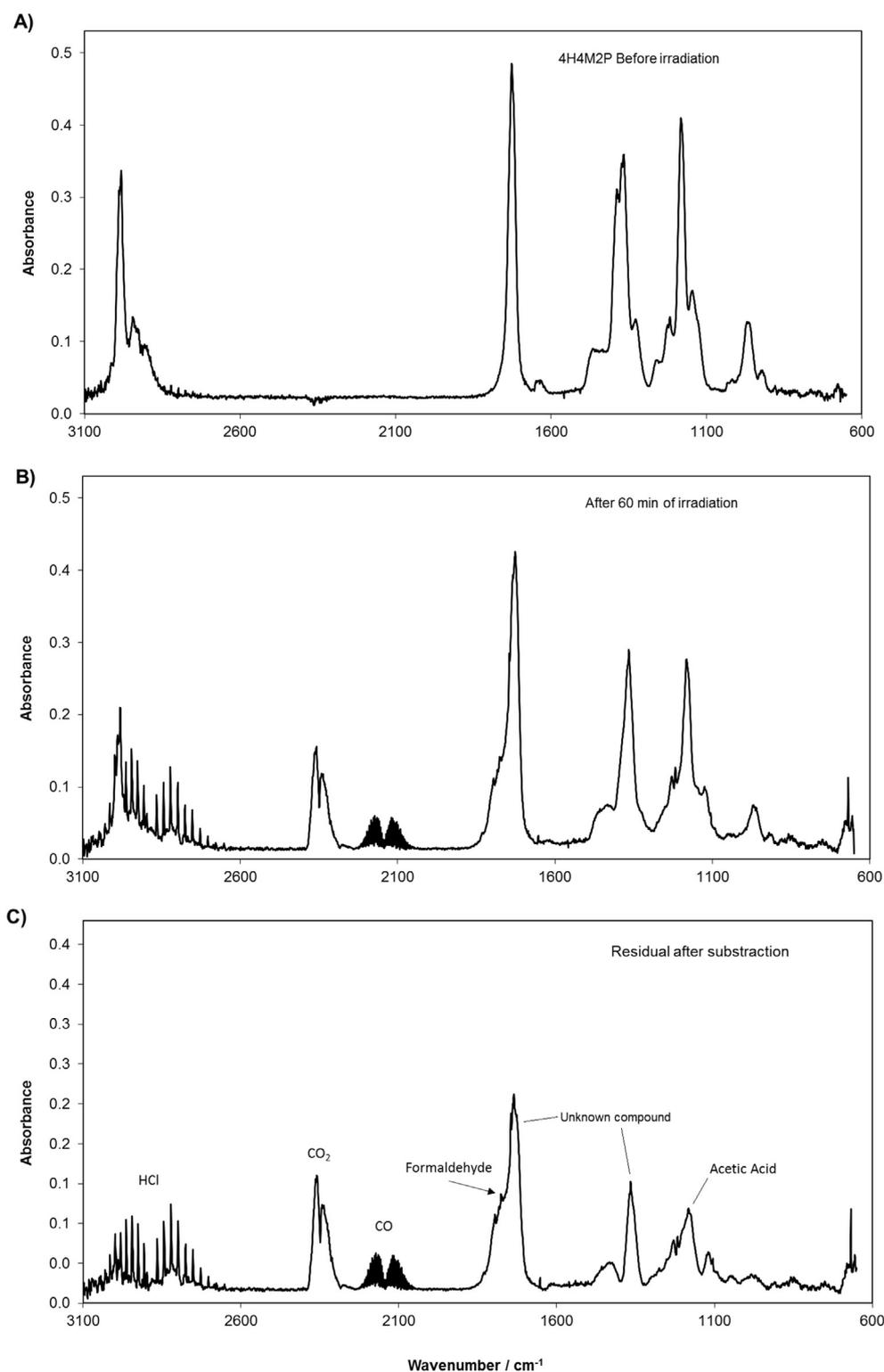
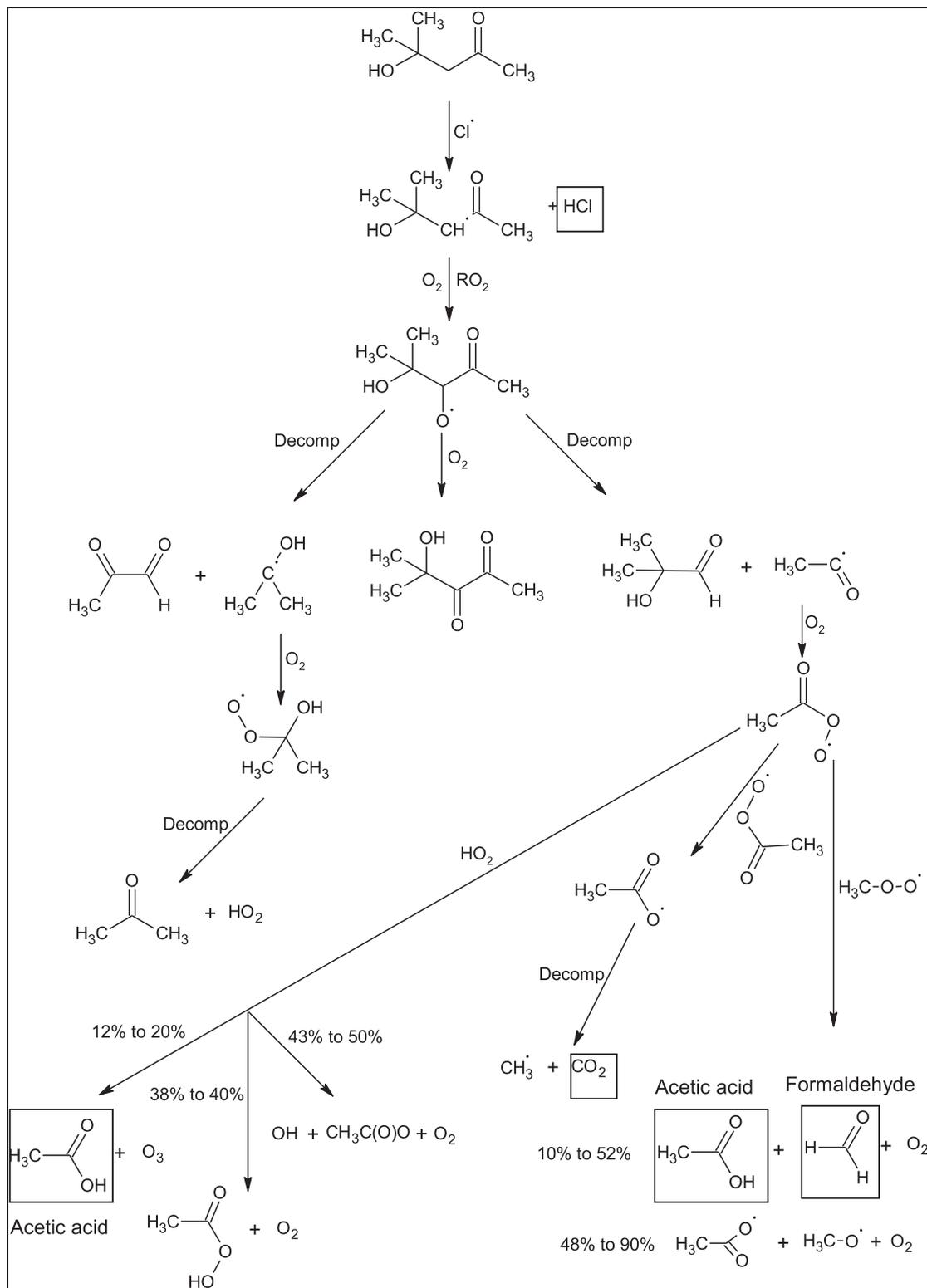


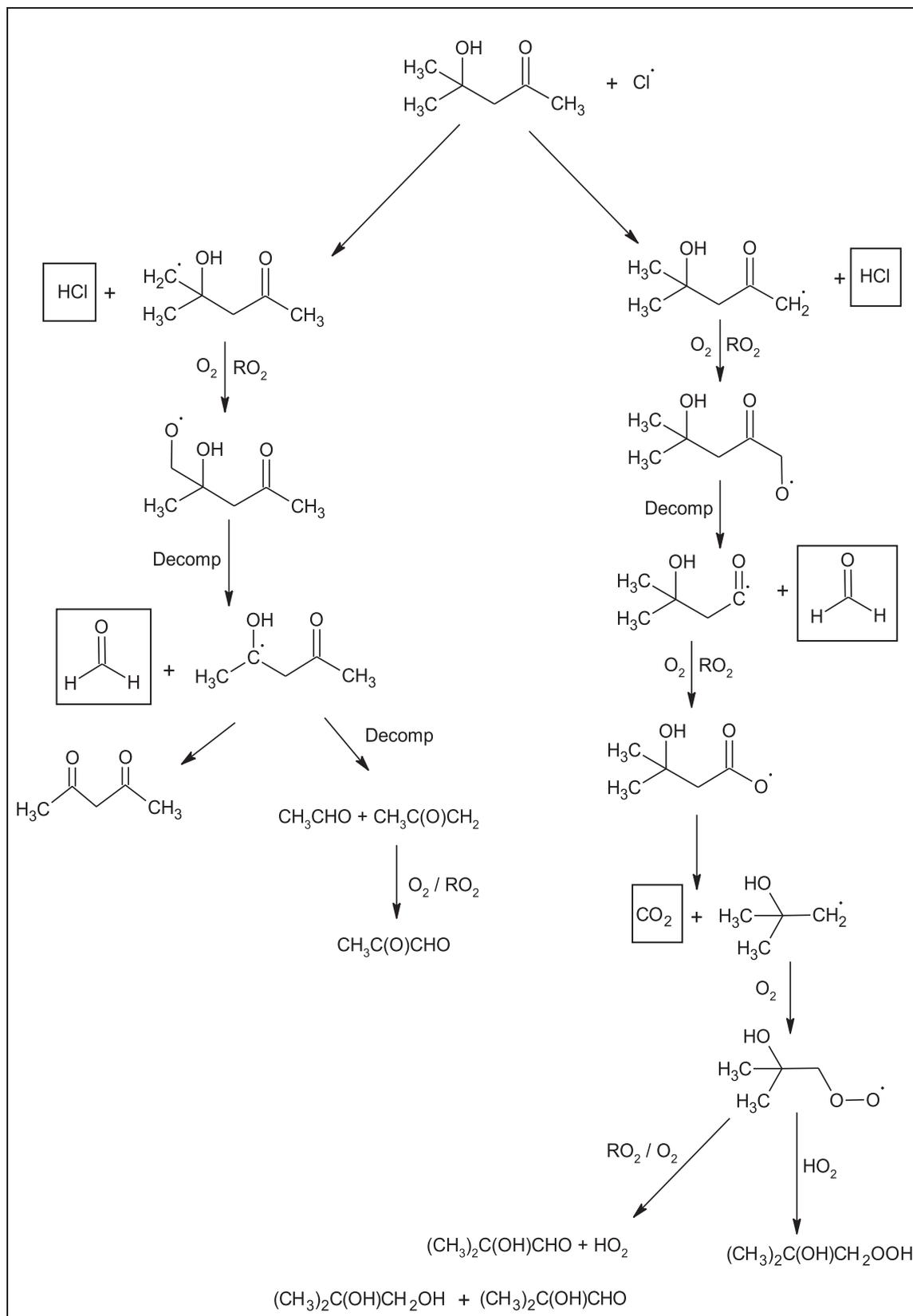
Fig. 3. IR spectra of a mixture of 4H4M2P and Cl₂ in air before (A) and after (B) 60 min of irradiation. Panel (C) shows the spectrum (B) after subtraction of the unreacted 4H4M2P.

carbonyl group (C=O) of RC2 (1.206 Å) is transformed into single bond (C-O) in PC5 with the bond length of 1.229 Å due to rehybridization of the (SP²) carbon atom. The observed bond length for C=O and C-O in 4H4M2P is consistent with previous available crystal structure data for cyclopropanecarboxaldehyde and methylcyclopropylketone (Van-Catledge et al., 1982). The C2-C3 single

bond in RC2 is 1.508 Å, the same bond in PC5 is shortened to 1.438 Å due to the rehybridization of the (SP³) carbon atom. Further, the product complex PC5 breaks into product P3 by the elimination of hydrochloride HCl. The reaction is exothermic and exergonic in nature, which is in accordance with the abstraction reaction of H-atoms by atmospheric oxidants (Priya et al., 2015; Priya and



Scheme 3. Mechanism for the reaction of Cl atoms with 4H4M2P with H-abstraction from the -CH₂ group where detected products are shown in a box.



Scheme 4. Mechanism for the reaction of Cl atoms with 4H4M2P with H-abstraction from the –CH3 groups where detected products are shown in a box.

Senthilkumar, 2014).

In pathway 7, the H-abstraction occurs from the –CH₃ group C5-

H7 and the reaction is initiated from the reactant complex RC3 formed through intermolecular hydrogen bond C3-H4···Cl1 via

barrierless reaction. The intermolecular hydrogen bond C3-H4...Cl in RC3 of 2.812 Å is formed between the hydrogen H4 and the Cl atom. Thereafter, RC3 is transformed into the product complex PC7 through a transition state TS7 with an energy barrier of 8.05 kcal/mol. Here, the homolytic cleavage occurs in the C5-H7 bond and thereof the H7 atom is abstracted by the Cl atom with the bond length of 1.451 Å and thereof the H7 atom is abstracted by the Cl atom with the bond length of 1.438 Å and leads to product complex PC7. This product complex PC7 has sufficient energy to form the product P4 with the elimination of hydrochloride HCl. The thermodynamic properties show that this pathway is endothermic and endergonic in nature with the reaction enthalpy and Gibb's free energy of 4.55 and 1.11 kcal/mol, respectively. Likewise, reactions in pathways 6 and 8 occur via the transition states TS6 (9.79 kcal/mol) and TS8 (9.78 kcal/mol).

In pathway 10, H-abstraction occurs on one of the $-CH_3$ group attached to the carbon atom in β -position to the carbonyl group. The reaction starts from the reactant complex (RC1) through a barrierless reaction. The reactant complex (RC1) has an intermolecular hydrogen bond C6-H1...Cl1 of 3.103 Å between the hydrogen atom H1 of 4H4M2P and Cl atom. Here, the H-atom abstraction occurs at the tertiary hydrogen atom H10 through a transition state TS10. During this reaction the cleavage of C6-H10 bond takes place with a bond length of 1.442 Å, forming H10-Cl1 bond with a bond length of 1.440 Å. Here, the transition state TS10 has an energy barrier of 8.81 kcal/mol. The product complex PC10 has an intermolecular hydrogen bond (Cl1-H10...O2) length of 1.824 Å between the hydroxyl group of 4H4M2P and the hydrogen atom H10 of HCl. Subsequently, the product complex PC10 breaks into product P6 with the elimination of hydrochloride HCl. From Table 2, the thermodynamic properties show that the reaction enthalpy of 4.03 kcal/mol and Gibbs free energy of 0.60 kcal/mol, respectively.

In addition to pathways 5, 7 and 10, the abstraction of H3 atom from $-CH_3$ group, residing in α -position to the carbonyl group ($-CO$), passes through a transition state TS3 with energy barrier of 8.82 kcal/mol calculated at BH&HLYP level of theory. From an energetic point of view, it is suggested that H-atom abstraction from $-CH_2$ group in α -position (pathway 5) is the main reaction route. The reason behind this predominance is the electron withdrawing nature of the carbonyl group present in 4H4M2P. Moreover, the electronic lone pairs at the oxygen atom in the carbonyl group ($C=O$) delocalize in α -position and the C-H antibonding orbital (CH^*) weakens the C-H bond present in α -position; this favours the hydrogen abstraction at $-CH_2$ group (pathway 5) as the most dominant channel. Similar results have been observed in previous studies of hydrogen abstraction on other hydroxyketones with atmospheric oxidants (Baasandorj et al., 2009; Dillon et al., 2006; Galano, 2006). In addition, the high resonance hinders the weakening of bonds in the adjacent carbon atom and makes the reaction more facile.

4.3. Theoretical rate coefficient calculations

The rate coefficients are calculated using the CVT/SCT method for the most favorable pathways 5, 7 and 10 at 298 K and the values are tabulated in Table 3. The rate calculations are carried out by means of the complex in the entrance (RC) to the complex in the exit (PC) via the TS. In this study, we have limited the rate constant calculations to the three lower TS. If the partial rate constants were to be calculated for all the pathways, the other pathways would have contributed to only a few percent of the total rate constant value. For pathway 5, the rate coefficient is 3.9×10^{-11} cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ calculated at BH&HLYP/6-311 + G(d,p). The transmission coefficient of this reaction pathway is 1.99, which shows the

tunneling effect of the reaction. This tunneling factor plays a major role in the abstraction process of the reaction. In the same manner, the H-atom abstraction from $-CH_3$ group attached to the carbon atom C4 (pathway 7) has a rate coefficient of 2.1×10^{-12} cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ and a transmission coefficient of 1.52. The rate coefficient was also calculated for pathway 10 with a value of 1.2×10^{-12} cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ at 298 K, as shown in Table 3. It has a transmission coefficient of 1.65, showing a significant tunneling factor. Finally, the global rate coefficient of the reaction was calculated at 298 K as the sum of the individual rate coefficients. A value of 4.2×10^{-11} cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ was obtained, in good agreement with the present experimental result (7.4×10^{-11} cm³ molecule⁻¹ s⁻¹).

From this, branching ratios of 92%, 5% and 3% can be derived for pathways 5, 7 and 10, respectively. Thus, pathway 5 is thermodynamically and kinetically speaking the most favorable pathway.

4.4. Reaction products and suggested mechanism

Products of the title reaction were identified by FTIR spectroscopy. Fig. 3 shows the initial spectrum of 4H4M2P, the spectrum after 60 min of irradiation and the residual spectrum after subtraction of the unreacted 4H4M2P. The major primary oxidation products observed in the experiment were acetic acid and formaldehyde identified by the typical bands at 1105/1176 and 1745 cm⁻¹ respectively, and HCl, CO, and CO₂ as final products. Furthermore, there is an intense band at 1735 cm⁻¹, showing the presence of a product with a $-C=O$ group, and an additional band at 1364 cm⁻¹ not assigned.

The major channels expected to occur are detailed below in order to facilitate the comprehension of the structure effect on the reactivity of hydroxyketones with Cl atoms and to better understand the mechanism occurring in this reaction. As illustrated in Scheme 1, the reaction of 4H4M2P with Cl atoms is expected to proceed mainly by twelve different H-atom abstraction pathways from which the formation of the above-mentioned products may be explained.

In pathway 5 (Scheme 3), the $(CH_3)_2C(OH)\cdot CHC(O)CH_3$ radical formed will react with O₂ followed by reaction with RO₂ to lead to the corresponding alkoxy radical $(CH_3)_2C(OH)CH(O\cdot)C(O)CH_3$. This radical may react with O₂ or decompose through two different pathways. The reaction with O₂ leads to the formation of a hydroxyl- α -dicarbonyl compound $(CH_3)_2C(OH)C(O)C(O)CH_3$. The first decomposition pathway may lead to the formation of $CH_3C(O)CHO$ and to the alkoxy radical $(CH_3)_2C(OH)\cdot$ which reacts with O₂ to form HO₂ and acetone after decomposition of $(CH_3)_2C(OH)OO\cdot$ (Cours et al., 2007; Hermans et al., 2005). Acetone was not observed in this work most probably due to interferences with absorption peaks of other molecules occurring in the chemical mechanism. The second decomposition way of the alkoxy radical may lead to the formation of $CH_3\cdot C(O)$ and $(CH_3)_2C(OH)CHO$. The acetyl radical may react with O₂ to form the acetylperoxy radical $CH_3C(O)OO\cdot$ which can further react through three possible pathways: 1) reaction with HO₂ leading to the formation of acetic acid and ozone; the yield of acetic acid for this reaction is $(20 \pm 8)\%$ (Orlando and Tyndall, 2012); 2) self-reaction leading to the formation of $CH_3C(O)O\cdot$ which rapidly decomposes into $\cdot CH_3$ and CO₂; 3) reaction with $\cdot CH_3O_2$ which is coming from the reaction of $\cdot CH_3$ with O₂. This way leads to the formation of (i) $CH_3C(O)O\cdot$, $CH_3O\cdot$ and O₂ and (ii) acetic acid, formaldehyde and O₂ with a recommended branching ratio for channel (i) varying from 48 to 90% (Sander et al., 2011). Finally, the observed formation of CO is suggested to arise either from the $CH_2O + Cl$ reaction producing $HCO + HCl$ and $HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$ or from the photolysis of CH_2O (Sander et al., 2011).

In pathway 10 (Scheme 4), the H-abstraction occurs on the $-\text{CH}_3$ group attached to the carbon in the β -position with respect to the $-\text{C}(\text{O})$ group. The primary hydroxyketone radical formed through this channel $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\cdot\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ will react with O_2 followed by reaction with RO_2 to lead to the corresponding alkoxy radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{O}\cdot)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$. This radical may decompose and generate formaldehyde and the $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ radical, which may either react with O_2 and form 2,4-pentanedione or decompose and form acetaldehyde and methylglyoxal. These three carbonyl products were not detected. The analysis of a standard of 2,4-pentanedione showed that the remaining spectral features in Fig. 3C cannot be attributed to this compound. Yet, the degradation of 2,4-pentanedione and other carbonyls by Cl atoms cannot be avoided, generating new carbonyl products like 3,3-dichloro-2,4-pentanedione that could explain the presence of the strong $\text{C}=\text{O}$ band at 1735 cm^{-1} observed on the residual spectrum. Thus, the existence of this H-abstraction channel in the $\text{Cl} + 4\text{H4M2P}$ reaction cannot be excluded.

Finally, in pathway 7 also presented in Scheme 4, the H-abstraction occurs on the unique $-\text{CH}_3$ group in the α -position with respect to the $-\text{C}(\text{O})$ group. The $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\cdot\text{CH}_2$ radical generated can react with O_2 followed by reaction with RO_2 and decomposition to form formaldehyde and the $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{O})$ radical. The latter further evolve into oxygenated products (mainly carbonyl and hydroxyl compounds) that may explain the $\text{C}=\text{O}$ band observed on the residual spectrum. Thus, the occurrence of this H-abstraction channel cannot be completely ruled out from experimental observations, even if the presence of the $\text{C}=\text{O}$ group in α -position is expected to deactivate the H-atoms of the methyl substituent.

In the light of the observed products and especially acetic acid that can only arise from H-abstraction from the $-\text{CH}_2$ group (pathway 5), it can be concluded that this pathway is the most probable one for the reaction of 4H4M2P with Cl atoms, which is fully consistent with our theoretical results. In order to better constrain the contribution of each pathway in the mechanism, it would be necessary to perform further studies to quantify all the observed products and evaluate the carbon balance.

5. Atmospheric implications

The $\text{Cl} + 4\text{H4M2P}$ rate coefficient determined in the present work allows estimating the atmospheric lifetime τ_{Cl} of 4H4M2P due to its reaction with Cl. The atmospheric lifetime can be retrieved according to $\tau_{\text{Cl}} = 1/(k \times [\text{Cl}])$ where $[\text{Cl}]$ is the concentration of Cl atoms. $[\text{Cl}]$ levels of up to $5 \times 10^4\text{ atoms cm}^{-3}$ have been recently modelled in polluted northern hemisphere areas (Hossaini et al., 2016) yielding a lifetime of about 3 days. Lifetimes of 2.5 and 10 days have been determined towards OH radical and photolysis, respectively (Aslan et al., 2017; Priya et al., 2016), making the reaction of chlorine atoms with 4H4M2P a potentially significant elimination route in the atmosphere. The present study underlines the fact that chlorine chemistry may play an important role in the oxidation of hydroxyketones in marine environments where $[\text{Cl}]$ can be even higher as well as in specific urban areas (Osthoff et al., 2008).

6. Conclusions

The reactivity of 4H4M2P with Cl atoms has been investigated both experimentally and theoretically in terms of kinetics and reaction mechanisms. This combined approach yields consistent results demonstrating that Cl-initiated oxidation of 4H4M2P is fairly rapid with preferential H-abstraction from the secondary H-atom site. The present work underlines the potential role of Cl chemistry

in the atmospheric oxidation of hydroxyketones in marine/coastal environments. Typical urban areas where high concentrations of Cl atom precursors have been detected may also provide suitable conditions to give Cl chemistry a much more important role than thought in the atmosphere. Further studies are clearly necessary to better define the importance and the impacts of the chlorine-initiated oxidation of oxygenated VOCs in the atmosphere.

Acknowledgements

The authors are gratefully to the INSU-LEFE French programme. The present work takes place in the Labex CaPPA (Chemical and Physical Properties of the Atmosphere) funded by the French National Research Agency (ANR) through the PIA (Programme d'Investissements d'Avenir) under contract ANR-11-LABX-0005-01, the Hauts-de-France (HdF) Regional Council and European Funds (FEDER). The present work is also supported by the Climibio project. L. Aslan is grateful for PhD scholarships from the HdF Regional Council and IMT Lille Douai. C. Sleiman is grateful for a PhD scholarship from the Brittany Regional Council and for financial support from the Ecole Doctorale SDLM of the University of Rennes 1 for a three months stay at UCLM. A. Mano Priya is thankful to the University Grants Commission (UGC) (Award No: F.25-1/2013-14(BSR)7-307/2010/(BSR)), India for providing UGC-BSR fellowship in 2014. B. Ballesteros thanks the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness and the regional government of Castilla – La Mancha for supporting this research under GASSOL (CGL2013-43227-R) and FOTOCINE (PEII-2014-043-P) projects.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.07.038>.

References

- Anderson, R.S., Huang, L., Iannone, R., Rudolph, J., 2007. Measurements of the $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ kinetic isotope effects in the gas-phase reactions of light alkanes with chlorine atoms. *J. Phys. Chem. A* 111, 495–504.
- Arsene, C., Bougiatioti, A., Kanakidou, M., Bonsang, B., Mihalopoulos, N., 2007. Tropospheric OH and Cl levels deduced from non-methane hydrocarbon measurements in a marine site. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 4661–4673.
- Aschmann, S.M., Atkinson, R., 1995. Rate constants for the gas-phase reactions of alkanes with Cl atoms at $296 \pm 2\text{ K}$. *Int. J. Chem. Kin.* 27, 613–622.
- Aslan, L., Laversin, H., Coddeville, P., Fittschen, C., Roth, E., Tomas, A., Chakir, A., 2017. Kinetics of the photolysis and OH reaction of 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone: atmospheric implications. *Atmos. Environ.* 150, 256–263.
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., 1985. Kinetics of the gas phase reaction of Cl atoms with a series of organics at $296 \pm 2\text{ K}$ and atmospheric pressure. *Int. J. Chem. Kin.* 17, 33–41.
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., 1995. Alkoxy radical isomerization products from the gas-phase OH radical-initiated reactions of 2,4-dimethyl-2-pentanol and 3,5-dimethyl-3-hexanol. *Environ. Sci. Technol.* 29, 528–536.
- Baasandorj, M., Griffith, S., Dusanter, S., Stevens, P.S., 2009. Experimental and theoretical studies of the kinetics of the OH + hydroxyacetone reaction as a function of temperature. *J. Phys. Chem. A* 113, 10495–10502.
- Baker, J., Arey, J., Atkinson, R., 2004. Rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with a series of hydroxyaldehydes at $296 \pm 2\text{ K}$. *J. Phys. Chem. A* 108, 7032–7037.
- Ballesteros, B., Garzón, A., Jiménez, E., Notario, A., Albaladejo, J., 2007. Relative and absolute kinetic studies of 2-butanol and related alcohols with tropospheric Cl atoms. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 1210–1218.
- Becke, A.D., 1993. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* 98, 1372–1377.
- Bouziid, H., Aslan, L., El Dib, G., Coddeville, P., Fittschen, C., Tomas, A., 2015. Investigation of the gas-phase photolysis and temperature-dependent OH reaction kinetics of 4-Hydroxy-2-butanone. *Environ. Sci. Technol.* 49, 12178–12186.
- Calvert, J.G., Mellouki, A., Orlando, J.J., Pilling, M.J., Wallington, T.J., 2011. *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Oxygenates*. Oxford University Press, New York.
- Ceacero-Vega, A.A., Ballesteros, B., Bejan, I., Barnes, I., Jiménez, E., Albaladejo, J., 2012. Kinetics and mechanisms of the tropospheric reactions of menthol, borneol, fenchol, camphor, and fenchone with hydroxyl radicals (OH) and

- chlorine atoms (Cl). *J. Phys. Chem. A* 116, 4097–4107.
- Chan, B., Radom, L., 2012. Approaches for obtaining accurate rate constants for hydrogen abstraction by a chlorine atom. *J. Phys. Chem. A* 116, 3745–3752.
- Chang, C.-T., Liu, T.-H., Jeng, F.-T., 2004. Atmospheric concentrations of the Cl atom, ClO radical, and HO radical in the coastal marine boundary layer. *Environ. Res.* 94, 67–74.
- Chang, S., McDonald-Buller, E., Kimura, Y., Yarwood, G., Neece, J., Russell, M., Tanaka, P., Allen, D., 2002. Sensitivity of urban ozone formation to chlorine emission estimates. *Atmos. Environ.* 36, 4991–5003.
- Cours, T., Canneaux, S., Bohr, F., 2007. Features of the potential energy surface for the reaction of HO₂ radical with acetone. *Int. J. Quantum Chem.* 107, 1344–1354.
- Crawford, M.A., Szente, J.J., Maricq, M.M., Francisco, J.S., 1997. Kinetics of the reaction between cyclopentylperoxy radicals and HO₂. *J. Phys. Chem. A* 101, 5337–5343.
- Cuevas, C.A., Notario, A., Martínez, E., Albaladejo, J., 2004. A kinetic study of the reaction of Cl with a series of linear and ramified ketones as a function of temperature. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 2230–2236.
- Dillon, T.J., Crowley, J.N., 2008. Direct detection of OH formation in the reactions of HO₂ with CH₃C(O)O₂ and other substituted peroxy radicals. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 4877–4889.
- Dillon, T.J., Horowitz, A., Holscher, D., Crowley, J.N., Vereecken, L., Peeters, J., 2006. Reaction of HO with hydroxyacetone (HOCH₂C(O)CH₃): rate coefficients (233–363 K) and mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 236–246.
- Drissi, M., Benhalima, N., Megrouss, Y., Rachida, R., Chouaih, A., Hamzaoui, F., 2015. Theoretical and experimental electrostatic potential around the m-nitrophenol molecule. *Molecules* 20, 4042.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery Jr., A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M.J., Heyd, J., Brothers, E.N., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A.P., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, N.J., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Ciolowski, J., Fox, D.J., 2009. Gaussian. Gaussian Inc., Wallingford, CT.
- Galano, A., 2006. Theoretical study on the reaction of tropospheric Interest: hydroxyacetone + OH. Mechanism and kinetics. *J. Phys. Chem. A* 110, 9153–9160.
- Garrett, B.C., Truhlar, D.G., 1979a. Criterion of minimum state density in the transition state theory of bimolecular reactions. *J. Chem. Phys.* 70, 1593–1598.
- Garrett, B.C., Truhlar, D.G., 1979b. Generalized transition state theory. Bond energy-bond order method for canonical variational calculations with application to hydrogen atom transfer reactions. *J. Am. Chem. Soc.* 101, 4534–4548.
- Garrett, B.C., Truhlar, D.G., Grev, R.S., Magnuson, A.W., 1980. Improved treatment of threshold contributions in variational transition-state theory. *J. Phys. Chem.* 84, 1730–1748.
- Gonzalez, C., Schlegel, H.B., 1989. An improved algorithm for reaction path following. *J. Chem. Phys.* 90, 2154–2161.
- Gonzalez, C., Schlegel, H.B., 1990. Reaction path following in mass-weighted internal coordinates. *J. Phys. Chem.* 94, 5523–5527.
- Grosjean, E., Grosjean, D., 1998. The gas-phase reaction of alkenes with ozone: formation yields of carbonyls from biradicals in ozone–alkene–cyclohexane experiments. *Atmos. Environ.* 32, 3393–3402.
- Hammond, G.S., 1955. A correlation of reaction rates. *J. Am. Chem. Soc.* 77, 334–338.
- Hermann, I., Müller, J.-F., Nguyen, T.L., Jacobs, P.A., Peeters, J., 2005. Kinetics of α -hydroxy-alkylperoxy radicals in oxidation processes. HO₂-initiated oxidation of ketones/aldehydes near the tropopause. *J. Phys. Chem. A* 109, 4303–4311.
- Hossaini, R., Chipperfield, M.P., Saiz-Lopez, A., Fernandez, R., Monks, S., Feng, W., Brauer, P., Von Glasow, R., 2016. A global model of tropospheric chlorine chemistry: organic versus inorganic sources and impact on methane oxidation. *J. Geophys. Res. Atmos.* 121, 14271–14297.
- IUPAC, 2013. Task group on atmospheric chemical kinetic data evaluation. <http://iupac.pole-ether.fr>.
- Knipping, E.M., Dabdub, D., 2003. Impact of chlorine emissions from sea-salt aerosol on coastal urban ozone. *Environ. Sci. Technol.* 37, 275–284.
- Kohn, W., Becke, A.D., Parr, R.G., 1996. Density functional theory of electronic structure. *J. Phys. Chem.* 100, 12974–12980.
- Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* 37, 785–789.
- Li, Z., Pirasteh, A., 2006. Kinetic study of the reactions of atomic chlorine with several volatile organic compounds at 240–340 K. *Int. J. Chem. Kin.* 38, 386–398.
- Lily, M., Sutradhar, D., Chandra, A.K., 2013. Theoretical investigations on kinetics, mechanism and thermochemistry of the gas phase reactions of CHF₂OCHF₂ with OH radicals. *Comput. Theor. Chem.* 1022, 50–58.
- Lynch, B.J., Fast, P.L., Harris, M., Truhlar, D.G., 2000. Adiabatic connection for kinetics. *J. Phys. Chem. A* 104, 4811–4815.
- Magneron, I., Bossuot, V., Mellouki, A., Laverdet, G., Le Bras, G., 2003. The OH-initiated oxidation of hexylene glycol and diacetone alcohol. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4170–4181.
- Murray, J.S., Politzer, P., 2011. The electrostatic potential: an overview. *Wiley interdisciplinary reviews: computational molecular science*, 1, 153–163.
- Notario, A., Mellouki, A., Le Bras, G., 2000. Rate constants for the gas-phase reactions of chlorine atoms with a series of ketones. *Int. J. Chem. Kinet.* 32, 62–66.
- Orlando, J.J., Tyndall, G.S., 2012. Laboratory studies of organic peroxy radical chemistry: an overview with emphasis on recent issues of atmospheric significance. *Chem. Soc. Rev.* 41, 6294–6317.
- Osthoff, H.D., Roberts, J.M., Ravishankara, A.R., Williams, E.J., Lerner, B.M., Sommariva, R., Bates, T.S., Coffman, D., Quinn, P.K., Dibb, J.E., Stark, H., Burkholder, J.B., Talukdar, R.K., Meagher, J., Fehsenfeld, F.C., Brown, S.S., 2008. High levels of nitryl chloride in the polluted subtropical marine boundary layer. *Nat. Geosci.* 1, 324–328.
- Priya, A.M., El Dib, G., Senthilkumar, L., Sleiman, C., Tomas, A., Canosa, A., Chakir, A., 2015. An experimental and theoretical study of the kinetics of the reaction between 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone and OH radicals. *RSC Adv.* 5, 26559–26568.
- Priya, A.M., Senthilkumar, L., 2014. Degradation of methyl salicylate through Cl initiated atmospheric oxidation – a theoretical study. *RSC Adv.* 4, 23464–23475.
- Priya, A.M., Senthilkumar, L., Chakir, A., El Dib, G., 2016. First experimental and theoretical kinetic study of the reaction of 4-hydroxy-4-methyl 2-pentanone as a function of temperature. *Int. J. Chem. Kin.* 48, 584–600.
- Pszenny, A.A.P., Fischer, E.V., Russo, R.S., Sive, B.C., Varner, R.K., 2007. Estimates of Cl atom concentrations and hydrocarbon kinetic reactivity in surface air at Appledore island, Maine (USA), during international consortium for atmospheric research on transport and transformation/chemistry of halogens at the isles of shoals. *J. Geophys. Res.* 112, 1–10.
- Raúl Alvarez-Idaboy, J., Mora-Diez, N., Boyd, R.J., Vivier-Bunge, A., 2001. On the importance of prereactive complexes in Molecule–Radical Reactions: hydrogen abstraction from aldehydes by OH. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 2018–2024.
- Reisen, F., Aschmann, S.M., Atkinson, R., Arey, J., 2003. Hydroxyaldehyde products from hydroxyl radical reactions of Z-3-hexen-1-ol and 2-Methyl-3-buten-2-ol quantified by SPME and API-MS. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4664–4671.
- Riedel, T.P., Wagner, N.L., Dubé, W.P., Middlebrook, A.M., Young, C.J., Öztürk, F., Bahreini, R., VandenBoer, T.C., Wolfe, D.E., Williams, E.J., 2013. Chlorine activation within urban or power plant plumes: vertically resolved ClNO₂ and Cl₂ measurements from a tall tower in a polluted continental setting. *J. Geophys. Res. Atmos.* 118, 8702–8715.
- Rowley, D.M., Lesclaux, R., Lightfoot, P.D., Nozière, B., Wallington, T.J., Hurley, M.D., 1992. Kinetic and mechanistic studies of the reactions of cyclopentylperoxy and cyclohexylperoxy radicals with hydroperoxy radical. *J. Phys. Chem.* 96, 4889–4894.
- Sander, S.P., Abbatt, J.P.D., Barker, J.R., Burkholder, J.B., Friedl, R.R., Golden, D.M., Huie, R.E., Kolb, C.E., Kurylo, M.J., Moortgat, G.K., Orkin, V.L., Wine, P.H., 2011. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 17. Jet Propulsion Laboratory, Pasadena. <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>.
- Sleiman, C., El Dib, G., Ballesteros, B., Moreno, A., Albaladejo, J., Canosa, A., Chakir, A., 2014. Kinetics and mechanism of the tropospheric reaction of 3-Hydroxy-3-methyl-2-butanone with Cl atoms. *J. Phys. Chem. A* 118, 6163–6170.
- Sleiman, C., El Dib, G., Tabet, A., Canosa, A., 2013. Atmospheric degradation of 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone with OH in the gas phase at 297 K. *Energy Procedia* 36, 502–510.
- Song, G., Jia, X., Gao, Y., Luo, J., Yu, Y., Wang, R., Pan, X., 2010. Theoretical studies on the mechanisms and dynamics of OH radicals with CH₂FCF₂OCHF₂ and CH₂FOCHF₂. *J. Phys. Chem. A* 114, 9057–9068.
- Tanaka, P.L., Riemer, D.D., Chang, S., Yarwood, G., McDonald-Buller, E.C., Apel, E.C., Orlando, J.J., Silva, P.J., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Neece, J.D., Mullins, C.B., Allen, D.T., 2003. Direct evidence for chlorine-enhanced urban ozone formation in Houston, Texas. *Atmos. Environ.* 37, 1393–1400.
- Thornton, J.A., Kercher, J.P., Riedel, T.P., Wagner, N.L., Cozic, J., Holloway, J.S., Dubé, W.P., Wolfe, G.M., Quinn, P.K., Middlebrook, A.M., Alexander, B., Brown, S.S., 2010. A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry. *Nature* 464, 271–274.
- Tuazon, E.C., Aschmann, S.M., Arey, J., Atkinson, R., 1998. Products of the gas-phase reactions of a series of methyl-substituted ethenes with the OH radical. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2106–2112.
- Van-Catledge, F.A., Boerth, D.W., Kao, J., 1982. On conformational sensitivity in the ultraviolet spectra of cyclopropyl ketones and olefins. *J. Org. Chem.* 47, 4096–4106.
- Wallington, T.J., Skewes, L.M., Siegl, W.O., 1989. A relative rate study of the reaction of chlorine atoms with a series of chloroalkanes at 295 K. *J. Phys. Chem.* 93, 3649–3651.
- Wallington, T.J., Skewes, L.M., Siegl, W.O., Wu, C.-H., Japar, S.M., 1988. Gas phase reaction of Cl atoms with a series of oxygenated organic species at 295 K. *Int. J. Chem. Kin.* 20, 867–875.
- Wigner, E.P., 1932. Über das Überschreiten von Potentialschwellen bei chemischen Reaktionen. *Z. für Phys. Chem. B* 19, 203–216.
- Zheng, J., Zhang, S., Corchado, J., Chuang, Y., Coitino, E., Ellingson, B., Truhlar, D., 2010a. Gaussrate 2009-a. University of Minnesota, Minneapolis.
- Zheng, J., Zhang, S., Lynch, B., Corchado, J., Chuang, Y., Fast, P., Hu, W., Liu, Y., Lynch, G., Nguyen, K., 2010b. Polyrate 2010-a. University of Minnesota, Minneapolis, MN.



Research paper

Gas-phase UV absorption cross-sections and photolysis kinetics of 4-hydroxy-3-hexanone: Atmospheric implications

L. Aslan^a, H. Laversin^b, E. Roth^b, P. Coddeville^a, C. Fittschen^c, A. Chakir^b, A. Tomas^{a,*}^a Institut Mines-Télécom (IMT) Lille Douai, Université de Lille, Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE), F-59500 Lille, France^b Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA), UMR CNRS 7331, Université de Reims, F-51687 Reims, France^c Université Lille, CNRS, UMR 8522, Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A), F-59000 Lille, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 July 2017

In final form 25 September 2017

Available online 27 September 2017

Keywords:

Hydroxyketone

UV spectrum

Photolysis

Kinetics

Tropospheric lifetimes

ABSTRACT

The UV absorption spectrum and the photolysis reaction kinetics of 4-hydroxy-3-hexanone (4H3H) in the 275–330 nm region have been investigated for the first time. The photolysis frequency of this compound in the atmosphere was evaluated using actinometry and found to be $J_{4H3H,atm} = (5.9 \pm 3.1) \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. An atmospheric effective quantum yield was estimated to about 10% and a photolysis lifetime of about 7 days was determined. The comparison with the reactivity of other hydroxyketones suggests that the kinetics of hydroxyketones photolysis depends on their structure, mainly the branching and the proximity of the two functions.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) play an important role in atmospheric pollution development due to their contribution to free radicals production [16] and potentially secondary organic aerosol formation [13]. Hydroxyketones are hydroxyl- and carbonyl-group containing OVOCs that can either be emitted into the atmosphere as primary biogenic [15,21] or anthropogenic pollutants [19] or be produced *in situ* through the oxidation of alkanes, alkenes, and other oxygenated compounds in the atmosphere [6,22]. For example, α -hydroxycarbonyls have been postulated to be formed during the ozonolysis of branched alkenes following the rearrangement of Criegee intermediates [14] while 1,4-hydroxycarbonyls are produced in the OH-initiated oxidation of alkanes [5].

The oxidation of hydroxyketones in the atmosphere is primarily attributed to their reaction with OH radicals [10]. For example, the dominant gas-phase degradation pathway of hydroxyacetone ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$ or HA) was shown to be its reaction with OH with a tropospheric lifetime of 4 days. The direct photolysis of HA represents a negligible contribution to the atmospheric loss [20]. Bouzidi et al. evidenced that the atmospheric photolysis of 4-hydroxy-2-butanone (4H2B) was negligible and that its OH-initiated oxidation represented the main degradation fate for

this compound [7]. However, other recent studies on larger hydroxyketones showed that photolysis may be significant in the atmosphere: the comparison of the OH-reaction and photolysis kinetics of 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone (3H3M2B) indicated that photolysis may be the major gas-phase degradation loss of 3H3M2B in the atmosphere [8]; for 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone 4H4M2P, Aslan et al. showed that both the reaction with OH radicals and the solar photolysis may be significant with estimated lifetimes of 2.5 and 10 days, respectively [2]. Since photolysis reactions are important sources of free radicals in the atmosphere and considering the persistent observed discrepancies between measured and modeled radical concentrations in various environments [11], it appears necessary to continue our efforts in investigating hydroxyketone photolysis processes. Furthermore, Aslan et al. suggested that hydroxyketone reactivity regarding photolysis could be affected by the structure of the molecule, mainly the position of the hydroxyl group relative to the carbonyl group and the chain length and branching [2]. Additional studies on longer chain hydroxyketones are thus needed in order to confirm this hypothesis and eventually develop structure-activity relationships.

In the present work, we are interested in the reactivity of 4-hydroxy-3-hexanone (4H3H) towards direct photolysis. To our knowledge, the only study on 4H3H reactivity is from Aschmann et al. who investigated the OH radical kinetics and estimated a corresponding atmospheric lifetime of about 1 day [1]. Assuming a 4H3H photolysis process similar to that of hydroxyacetone

* Corresponding author.

E-mail address: alexandre.tomas@imt-lille-douai.fr (A. Tomas).

[20], Aschmann et al. concluded that 4H3H photolysis was negligible in the atmosphere. The objective of the present work is to determine the UV–visible spectrum of 4H3H and evaluate the significance of 4H3H photolysis in the atmosphere. Furthermore, this work aims at estimating the structure–reactivity relationships for photolysis of hydroxyketones.

2. Experimental section

Two different experimental set-ups were employed in this study: (i) a thermostated UV-absorption cell located at GSMA-Reims and (ii) a Teflon simulation chamber situated at SAGE department of IMT Lille Douai. Both set-ups were described in details in previous publications [8]; therefore, only essential features are mentioned in the next paragraphs.

2.1. UV absorption cell (GSMA)

The UV absorption spectrum of 4H3H in gas phase was carried out by a deuterium lamp plus monochromator and photomultiplier (PM) device. The experimental method has been detailed previously [18]. Therefore only a brief description is presented here.

The UV absorption spectrum was measured using a double jacket stainless steel White cell (100 cm length and 10 cm in diameter). A deuterium lamp providing a light continuum between 200 and 400 nm was focused onto a Jobin – Yvon monochromator (focal length: 245.76 mm, aperture: F/4.1, blazed grating: 1200 lines/mm, dispersion: 3 nm/mm, resolution: 0.1 nm). The monochromatic light beam emerging from the monochromator entered the measurement cell. After several reflexions inside the cell, the emerging beam was analyzed by a Hamamatsu R 955 PM. The path length was set to 4 m. The temperature inside the cell was regulated at 348 K thanks to the circulation of thermostated water to avoid condensation. The pressure P was varied between 0.05 and 0.7 Torr to get an optical density between 0.05 and 1.5 for each wavelength range. The cross section σ_λ at the wavelength λ was given by ($\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$):

$$\sigma_\lambda = \ln \left(\frac{I_0(\lambda) - I_n(\lambda)}{I(\lambda) - I_n(\lambda)} \right) \times \frac{R.T}{P.l.N_A} \quad (1)$$

where l is the optical path, R the perfect gas constant, T the temperature, P the pressure and N_A the Avogadro's constant.

$I_n(\lambda)$ is residual background noise and $I_0(\lambda)$ the intensity of the radiation under vacuum in the absence of 4H3H in the cell. $I_n(\lambda)$ and $I_0(\lambda)$ were measured before each spectrum measurement. $I(\lambda)$ is the transmitted intensity at the wavelength λ in the presence of 4H3H. 4H3H (purity > 95%) was provided by Sigma-Aldrich. It was further purified by repeated freeze–pump–thaw cycles before use.

2.2. Photolysis experiments (SAGE)

Photolysis experiments were performed in purified dry air at 298 K and atmospheric pressure in a ≈ 300 L Teflon reactor, equipped with two parallel banks of a total of 9 actinic tubes (T-20M Vilber–Lourmat) for irradiation in the 275–330 nm region with a maximum energy peak at 312 nm. In a typical experiment, an aliquot of 4H3H was evaporated in a low pressure, slightly heated Pyrex line and directly flushed to the reactor. After completion by zero air, the reaction mixture was left in the dark for about 60 min in order to ensure that the reactant concentrations (between 16 and 33 ppmv) were stable. Two to three samples were analyzed to determine the initial concentration of the reactant. Then the lamps were switched on and about seven samples were taken along the photolysis experiments lasting about 4 h. Respec-

tively three and five experiments were conducted in the presence and in the absence of an OH-radical scavenger since OH radicals may be formed in the reaction mechanism, for example through $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$ reactions [24]. In this work, cyclopentane was used as scavenger since it is not sensitive to the UV light used and presents low spectral interferences with 4H3H in the mid-infrared region. Measurements of 4H3H concentrations were performed every hour by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy (spectral range 950–1012 cm^{-1}) using a 2 L White-type multireflexion cell with 10 m optical pathlength. The loss of 4H3H on the chamber walls was tested for by running experiments without irradiation: a loss rate of less than 0.12% per hour was evaluated, indicating no significant loss of 4H3H.

The following chemicals with stated purities were used: 4H3H (99%, Sigma-Aldrich), cyclopentane (>99%, Sigma-Aldrich). Dry air was produced by a zero air generator (Claind AZ 2020).

3. Results and discussion

3.1. UV spectrum

Cross sections were calculated using Eq. (1) every 0.5 nm over the range 220–350 nm. Fig. 1 presented the averaged absorption spectrum. Cross section data are available in Table S1 for 0.5 nm intervals of wavelength. Each cross section was the result of the average of 8 experiments performed with different concentrations. The error corresponds to one standard deviation. Cross sections above $3.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ obtained for wavelengths below 226 nm and between 252 and 291.5 nm, were determined with an accuracy of 10–15%. Uncertainties of 15–30% were observed in the spectral range of 292–330 nm. In other spectral regions uncertainties reached 40% (Table S1). The principal source of error originated from the low optical densities and the difficulties to measure the concentration of 4H3H with good accuracy because of its low-expected vapor pressure.

The UV spectrum presents a broad continuum with two absorption bands (Fig. 1). The first one is located under 236 nm; in this spectral region the absorption is strong, more than $10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$. The second one, above 236 nm, presents a maximum of $(5.82 \pm 0.72) \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ at 273 nm. These two bands are attributed to a π – π^* electronic transition and an n – π^* forbidden electronic transition due to the presence of the carbonyl group.

The UV spectrum of 4H3H shows the same shape and order of magnitude for the cross sections than other hydroxyketones [17,18]. Nevertheless, bands are slightly shifted according to the structure of the hydroxyketone: α -hydroxyketones like 4H3H and 3H2B present a maximum between 270 and 275 nm (Fig. 1) while β -hydroxyketones like 4H4M2P and 4H2B have an absorption maximum shifted toward 280–285 nm. As mentioned by Messaadia et al. [18] the location of the maximum absorption, concerning the second band, is slightly impacted by the position of the hydroxyl group with respect to the carbonyl moiety.

3.2. Photolysis kinetics

Photolysis losses of 4H3H followed first order kinetics, and thus, the photolysis frequency in the simulation chamber $J_{4H3H, \text{cham}}$ was determined by plotting the natural logarithm of the ratio $[4H3H]_0 / [4H3H]_t$ vs. time t :

$$\ln \left(\frac{[4H3H]_0}{[4H3H]_t} \right) = J_{4H3H, \text{cham}} \times t \quad (2)$$

where $[4H3H]_0$ and $[4H3H]_t$ symbolize the 4H3H concentrations at the initial and time t , respectively.

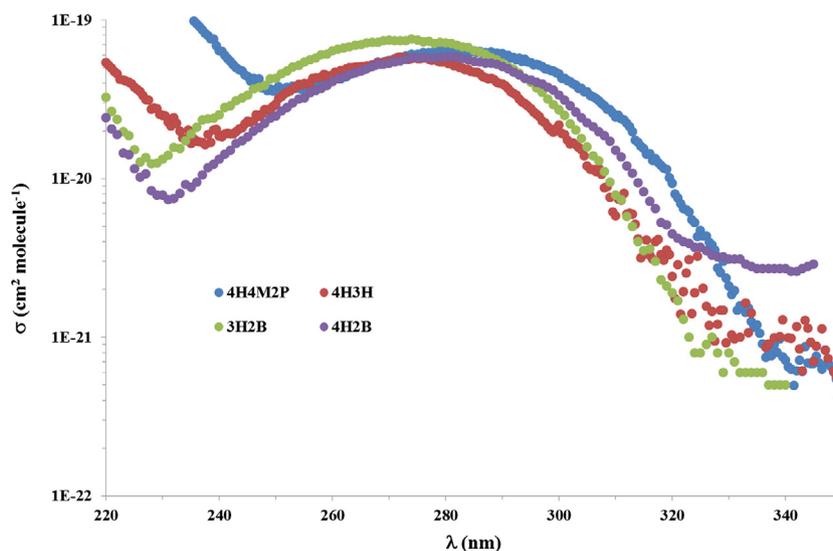


Fig. 1. UV spectrum of 4H3H over the spectral range 220–350 nm. Comparison with UV spectra of 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone (4H4M2P) [2], 3-hydroxy-2-butanone (3H2B) and 4-hydroxy-2-butanone (4H2B) [18].

Fig. 2 presents the data obtained with and without an OH radical scavenger. A very good linearity is observed for all experiments and a correlation coefficient greater than 97%. The slope of the straight line is equal to the photolysis frequency of 4H3H in the simulation chamber. 4H3H photolysis frequencies were found to be $(0.28 \pm 0.01) \text{ h}^{-1}$ and $(0.31 \pm 0.01) \text{ h}^{-1}$ in the presence and absence of OH scavenger, respectively, where the uncertainty corresponds to one standard deviation (1σ) from the uncertainty on the slope. In the absence of an OH scavenger, an increase of around 10% in the observed $J_{4\text{H}3\text{H},\text{cham}}$ was noted, indicating the formation of OH radicals during 4H3H photolysis. Using the average OH + 4H3H reaction rate constant of $1.36 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ from [1] corrected by the updated OH + *n*-octane rate constant from [9], an OH photostationary concentration of around $6 \times 10^5 \text{ radical cm}^{-3}$ is estimated. The formation of OH radicals in the reactor was confirmed by the observation of cyclopentanol (in the experiments with cyclopentane used as OH scavenger) since cyclopentanol is expected as a product of OH + cyclopentane [3]. This OH radical formation could be explained by reactions of acyl peroxy radicals (formed, for example, from $-\text{C}(\text{O})-\text{C}_2\text{H}_5$ scission in 4H3H as may occur according to [8]) with HO_2 radicals [12]

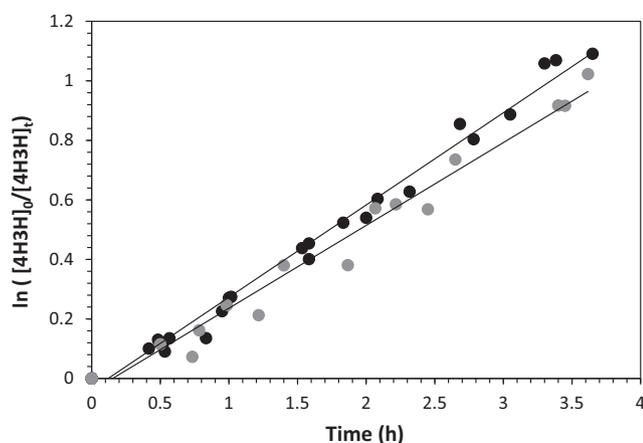


Fig. 2. Kinetic plots of 4H3H photolysis. Grey symbols are for experiments with cyclopentane as OH-scavenger, while black symbols are for experiments without OH-scavenger.

coming from peroxy radical reactions. Acyl peroxy radical reactions are also expected to lead to ozone, organic acids and peroxides [23] while carbonyls and hydroxycarbonyls may be formed in the reactions of peroxy radicals [4].

4. Atmospheric implications

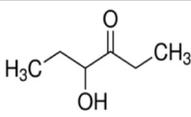
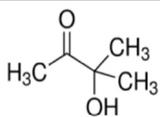
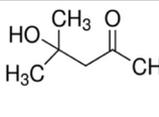
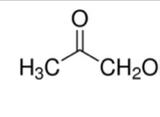
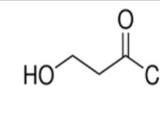
The 4H3H photolysis frequency in the atmosphere was estimated using acetone and acetaldehyde actinometry, since their UV absorption spectra are close to that of 4H3H [10] (see Fig. S1) and their atmospheric photolysis frequencies are relatively well known. A comparison of the 4H3H spectrum with the solar one at the earth surface is given in Fig. S2 together with the spectral characteristics of the lamps. The following relation was applied:

$$J_{4\text{H}3\text{H},\text{atm}} = J_{4\text{H}3\text{H},\text{cham}} \times \frac{J_{\text{act},\text{atm}}}{J_{\text{act},\text{cham}}} \quad (3)$$

where $J_{\text{act},\text{atm}}$ and $J_{\text{act},\text{cham}}$ represent the photolysis frequencies of the actinometer in the atmosphere and in the simulation chamber, respectively, the latter being determined in the present work (Fig. S3) according to [8]. For acetone and acetaldehyde, $J_{\text{act},\text{atm}}$ was evaluated to $(9.4 \pm 4.7) \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ and $(7.6 \pm 3.8) \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ for the diurnal cycle at the 22nd of June cloudless, 40 °N, respectively [10] while $J_{\text{act},\text{cham}}$ was determined to be $(5.2 \pm 0.7) \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ and $(3.1 \pm 0.6) \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$ for acetone and acetaldehyde, respectively. 4H3H photolysis frequencies of $(5.1 \pm 2.6) \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ and $(6.8 \pm 3.6) \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ were calculated using acetone and acetaldehyde, respectively, yielding an average $J_{4\text{H}3\text{H},\text{atm}}$ of $(5.9 \pm 3.1) \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. Given uncertainties correspond to 1σ and were calculated using the error propagation method. The 4H3H photolysis lifetime $\tau_{4\text{H}3\text{H}}$ may then be calculated according to $\tau_{4\text{H}3\text{H}} = 1/J_{4\text{H}3\text{H},\text{atm}} = 7$ days. Regarding 4H3H oxidation by OH radicals, an atmospheric lifetime of about 1 day was estimated [1]. Therefore, it is clear that the reaction with OH is the dominant atmospheric loss process for this compound though 4H3H photolysis may represent up to 10% of the gas-phase degradation of this compound in the atmosphere during sunny summer days. Compared to the reaction of 4H3H with OH, 4H3H photolysis may represent a net source of radicals in the atmosphere.

The effective quantum yield (QY) of 4H3H photolysis in the atmosphere can be retrieved from the above-estimated frequency $J_{4\text{H}3\text{H},\text{atm}}$ (but calculated for overhead sun: 0.019 h^{-1}) assuming

Table 1Atmospheric photolysis frequencies J and lifetimes τ of hydroxyketones for a diurnal cycle at 22. June under cloudless sky, 40 °N.

					
	4H3H	3H3M2B	4H4M2P	HA	4H2B
J (10^{-3} h^{-1})	5.9	5.8 ^a	4.2	~3.0	1.6
τ (days)	7	7 ^a	10	~14	26
Reference	This work	[8]	[2]	[20]	[7]

^a The values of J and τ from [8] were recalculated using the same $J_{\text{act,atm}}$ as [2,7].

photon efficiencies of 100%, i.e. assuming a quantum yield of 1 over the whole absorption range. Using the absorption cross sections σ_λ of 4H3H determined in this work and the actinic flux F_λ (at 40 °N, 1. July, 20° zenithal angle) the maximum photolysis frequency of 4H3H in the atmosphere $J_{4H3H,\text{max}}$ was calculated using

$$J_{4H3H,\text{max}} = \int_{\lambda} \sigma_\lambda \times F_\lambda \times \Phi_\lambda \times d\lambda \quad (4)$$

where $\Phi_\lambda = 1$ at all wavelength. A maximum photolysis frequency was found to be $J_{4H3H,\text{max}} = 0.20 \text{ h}^{-1}$. Thus, an overall 4H3H photolysis QY = 0.10 was obtained for the atmospheric windows (for $\lambda > 295 \text{ nm}$). This QY value is of the same order of magnitude than those estimated for 4H2B (0.08) [7], 3H3M2B (0.1) [8] and 4H4M2P (0.15) [2].

The atmospheric photolysis frequencies and lifetimes of a range of hydroxyketones are summarized in Table 1. It can be seen that the photolysis frequencies vary significantly, changing by a factor of 3–4 between 4H3H and 4H2B. Since UV absorption spectra of hydroxyketones have been shown to be similar in terms of intensity and band position, the observed differences in the J values (Table 1) should arise from the wavelength-dependent quantum yields Φ_λ . Considering the structure of the molecules, it seems that the more the carbon atom bearing the —OH group is branched the higher the photolysis rate is, as between 4H2B and 4H4M2P and between HA and 3H3M2B. Besides, the relative position between —OH and —C=O also seems to play a role, α -hydroxyketones (like 3H3M2B and 4H3H) being more photolabile than β -hydroxyketones like 4H4M2P and 4H2B). Further experiments are clearly needed to confirm these hypotheses, especially for hydroxyacetone where only a higher limit J value is available in the literature [20]. Hence, the present results underline the need for a precise knowledge of hydroxyketone photolysis rates and wavelength-dependent quantum yields under real conditions to better constrain atmospheric chemistry models.

Acknowledgements

The authors gratefully thank the INSU-LEFE French program for financial support. SAGE and PC2A laboratory participates in the Labex CaPPA (Chemical and Physical Properties of the Atmosphere, ANR-11-Labex-0005-01) supported by the French research agency ANR, and in the Climibio program supported by the Hauts-de-France Regional Council, the French Ministry of Higher Education and Research and the European Regional Development Fund. L. Aslan is grateful for a PhD scholarship from the Hauts-de-France Regional Council and IMT Lille Douai.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.09.051>.

References

- [1] S.M. Aschmann, J. Arey, R. Atkinson, Atmospheric chemistry of selected hydroxycarbonyls, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 3998–4003.
- [2] L. Aslan, H. Laversin, P. Coddeville, C. Fittschen, E. Roth, A. Tomas, A. Chakir, Kinetics of the photolysis and OH reaction of 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone: atmospheric implications, *Atmos. Environ.* 150 (2017) 256–263.
- [3] R. Atkinson, Atmospheric reactions of alkoxy and β -hydroxyalkoxy radicals, *Int. J. Chem. Kin.* 29 (1997) 99–111.
- [4] R. Atkinson, J. Arey, Atmospheric degradation of volatile organic compounds, *Chem. Rev.* 103 (2003) 4605–4638.
- [5] R. Atkinson, J. Arey, S.M. Aschmann, Atmospheric chemistry of alkanes: review and recent developments, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 5859–5871.
- [6] H.L. Bethel, R. Atkinson, J. Arey, Hydroxycarbonyl products of the reactions of selected diols with the OH radical, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 6200–6205.
- [7] H. Bouzidi, L. Aslan, G. El Dib, P. Coddeville, C. Fittschen, A. Tomas, Investigation of the gas-phase photolysis and temperature-dependent OH reaction kinetics of 4-hydroxy-2-butanone, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 12178–12186.
- [8] H. Bouzidi, H. Laversin, A. Tomas, P. Coddeville, C. Fittschen, G. El Dib, E. Roth, A. Chakir, Reactivity of 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone: photolysis and OH reaction kinetics, *Atmos. Environ.* 98 (2014) 540–548.
- [9] J.G. Calvert, R.G. Derwent, J.J. Orlando, G.S. Tyndall, T.J. Wallington, *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkanes*, Oxford University Press, 2008.
- [10] J.G. Calvert, A. Mellouki, J.J. Orlando, M.J. Pilling, T.J. Wallington, *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Oxygenates*, Oxford University Press, New York, 2011.
- [11] S. Chen, X. Ren, J. Mao, Z. Chen, W.H. Brune, B. Lefer, B. Rappenglück, J. Flynn, J. Olson, J.H. Crawford, A comparison of chemical mechanisms based on TRAMP-2006 field data, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 4116–4125.
- [12] T.J. Dillon, J.N. Crowley, Direct detection of OH formation in the reactions of HO_2 with $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ and other substituted peroxy radicals, *Atmos. Chem. Phys.* 8 (2008) 4877–4889.
- [13] A.H. Goldstein, I.E. Galbally, Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 1515–1521.
- [14] E. Grosjean, D. Grosjean, The gas-phase reaction of alkenes with ozone: formation yields of carbonyls from biradicals in ozone-alkene-cyclohexane experiments, *Atmos. Environ.* 32 (1998) 3393–3402.
- [15] J.T. Knudsen, R. Eriksson, J. Gershenson, B. Stahl, Diversity and distribution of floral scent, *Bot. Rev.* 72 (2006) 1–120.
- [16] Z. Liu, Y. Wang, D. Gu, C. Zhao, L.G. Huey, R. Stickel, J. Liao, M. Shao, T. Zhu, L. Zeng, A. Amoroso, F. Costabile, C.-C. Chang, S.C. Liu, Summertime photochemistry during CAREBeijing-2007: RO_x budgets and O_3 formation, *Atmos. Chem. Phys.* 12 (2012) 7737–7752.
- [17] I. Magneron, V. Bossoutrot, A. Mellouki, G. Laverdet, G. Le Bras, The OH-initiated oxidation of hexylene glycol and diacetone alcohol, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 4170–4181.
- [18] L. Messaadia, G. El Dib, A. Ferhati, E. Roth, A. Chakir, Gas phase UV absorption cross-sections for a series of hydroxycarbonyls, *Chem. Phys. Lett.* 529 (2012) 16–22.
- [19] T. Nishanth, K.M. Praseed, K. Rathnakaran, M.K. Sathesh Kumar, R. Ravi Krishna, K.T. Valsaraj, Atmospheric pollution in a semi-urban, coastal region in India following festival seasons, *Atmos. Environ.* 47 (2012) 295–306.
- [20] J.J. Orlando, G.S. Tyndall, J.M. Fracheboud, E.G. Estupinan, S. Haberkorn, A. Zimmer, The rate and mechanism of the gas-phase oxidation of hydroxyacetone, *Atmos. Environ.* 33 (1999) 1621–1629.
- [21] T. Režanka, D. Libalova, J. Votruba, I. Viden, Identification of odorous compounds from *Streptomyces avermitilis*, *Biotechnol. Lett.* 16 (1994) 75–78.
- [22] S.M. Saunders, M.E. Jenkin, R.G. Derwent, M.J. Pilling, Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.* 3 (2003) 161–180.
- [23] A. Tomas, E. Villenave, R. Lesclaux, Reactions of the HO_2 radical with CH_3CHO and $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ in the gas phase, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 3505–3514.
- [24] F.A.F. Winiberg, T.J. Dillon, S.C. Orr, C.B.M. Gross, I. Bejan, C.A. Brumby, M.J. Evans, S.C. Smith, D.E. Heard, P.W. Seakins, Direct measurement of OH and other product yields from the $\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ reaction, *Atmos. Chem. Phys.* 16 (2016) 4023–4042.

Investigation of the Gas-Phase Photolysis and Temperature-Dependent OH Reaction Kinetics of 4-Hydroxy-2-butanone

Hichem Bouzidi,^{†,‡} Lina Aslan,^{†,‡} Gisèle El Dib,^{*,§} Patrice Coddeville,^{†,‡} Christa Fittschen,^{||} and Alexandre Tomas^{*,†,‡}

[†]Mines Douai, Département SAGE, 59500 Douai, France

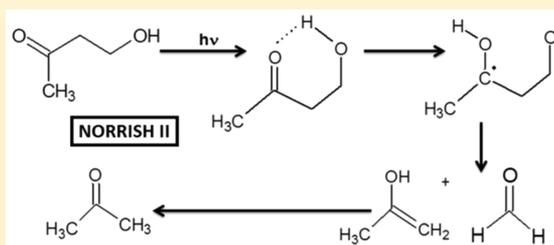
[‡]Université de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

[§]Institut de Physique de Rennes (IPR-Rennes), Département de Physique Moléculaire, UMR 6251 CNRS, 35042 Rennes, France

^{||}Université de Lille, PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) UMR 8522 CNRS/Lille 1, Cité scientifique, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

S Supporting Information

ABSTRACT: Hydroxyketones are key secondary reaction products in the atmospheric oxidation of volatile organic compounds (VOCs). The fate of these oxygenated VOCs is however poorly understood and scarcely taken into account in atmospheric chemistry modeling. In this work, a combined investigation of the photolysis and temperature-dependent OH radical reaction of 4-hydroxy-2-butanone (4H2B) is presented. The objective was to evaluate the importance of the photolysis process relative to OH oxidation in the atmospheric degradation of 4H2B. A photolysis lifetime of about 26 days was estimated with an effective quantum yield of 0.08. For the first time, the occurrence of a Norrish II mechanism was hypothesized following the observation of acetone among photolysis products. The OH reaction rate coefficient follows the Arrhenius trend (280–358 K) and could be modeled through the following expression: $k_{4H2B}(T) = (1.26 \pm 0.40) \times 10^{-12} \times \exp((398 \pm 87)/T)$ in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. An atmospheric lifetime of 2.4 days regarding the OH + 4H2B reaction was evaluated, indicating that OH oxidation is by far the major degradation channel. The present work underlines the need for further studies on the atmospheric fate of oxygenated VOCs.



INTRODUCTION

In recent years, it has become clear that oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) strongly influence atmospheric processes in the atmosphere.^{1,2} Such oxygenated species represent sources of free radicals through their degradation, influencing the oxidizing capacity of the atmosphere and the tropospheric ozone budget. OVOCs may also contribute to organic carbon in aerosols via cloud interactions and polymerization processes.¹

Hydroxycarbonyls constitute an important category of OVOCs. They are used in a number of industries such as food and pharmaceutical industries, and subsequently, they can be emitted directly into the atmosphere. Chemical mechanism modeling studies also indicate that more and more oxidized species are formed in the course of volatile organic compound (VOC) oxidation, especially compounds bearing hydroxyl and carbonyl functions.^{3–5} Thus, in addition to their primary emissions, hydroxycarbonyls are secondary pollutants in the atmosphere, produced from the photo-oxidations of VOCs. β -Hydroxycarbonyls arise from the photo-oxidation of alkenes followed by the reaction of hydroxyalkoxy radicals with O_2 .^{6,7} Degradation of alkanes and diols by OH also forms hydroxyketones with significant molar yields.^{8–12} A few field campaigns have highlighted the presence of hydroxyketones \geq

C_4 .¹³ Hydroxycarbonyls have also been observed in snow and precipitation with concentrations comparable to that of carboxylic acids.¹⁴

In the atmosphere, reactions with OH radicals are generally considered as dominating the fate of hydroxyketones. Recently, UV-absorption cross sections of four hydroxyketones have been determined by Messaadia et al.¹⁵ with absorption spectra characterized by a broad band between 230 and 340 nm with a maximum in the range of 265–290 nm. Assuming photolysis quantum yields of unity, photolysis rates of 3-hydroxy-2-butanone (3H2B) and 4-hydroxy-2-butanone (4H2B) were found to be competitive with respect to oxidation by OH.¹⁵ Therefore, photolysis may contribute to the global fate of the title ketone, as earlier hypothesized by Aschmann et al.¹⁶ However, calculated lifetimes have to be considered as lower limits since photolysis quantum yields could be much lower than unity: for 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone (3H3M2B), Bouzidi et al. determined an effective quantum yield of only 0.10; yet, as the OH-reaction kinetics is fairly slow, photolysis

Received: June 3, 2015

Revised: September 28, 2015

Accepted: September 29, 2015

Published: September 29, 2015

may be the major degradation pathway under favorable atmospheric conditions.¹⁷ A more detailed characterization of the photochemical fate of hydroxyketones is thus clearly required to make further progresses in our understanding of the implication of these species in tropospheric chemistry and allow further extension of atmospheric chemistry models for improvement of air quality predictions.

The objective of the present work was to evaluate the relative importance of photolysis and OH-initiated reaction in the case of 4H2B, an oxidation product of the OH + 1-butanol reaction.¹⁸ Reactivity with O₃ and NO₃ radicals is expected to be unimportant in the atmosphere.¹⁹ Reaction with Cl atoms is also negligible, except in coastal areas where much higher Cl concentrations may be found.²⁰ Literature displays large scattering in the OH-initiated reaction rate coefficient at 298 K, ranking from 4.8 to 13.9 × 10⁻¹² cm³ molecule⁻¹ s⁻¹.^{16,20–22} Messaadia et al. investigated the temperature dependence between 278 and 338 K and obtained a slight negative energy coefficient.²⁰ Photolysis has not been investigated so far, though recent results on similar hydroxyketones indicated that photolysis may be significant in the atmosphere.^{15,17} Thus, in order to elucidate the fate of 4H2B and its potential impact on the atmosphere, a detailed investigation of photolysis kinetics and major products has been performed as well as the temperature dependence of the reaction of OH radicals with 4H2B.

EXPERIMENTAL SECTION

Experiments have been carried out using two different experimental setups, a Teflon simulation chamber (SAGE, Mines Douai) and a cryogenic cell coupled to the pulsed laser photolysis-laser-induced fluorescence (PLP-LIF) technique (IPR-Rennes). The experimental setups and the data analysis are similar to those used in previous studies^{17,22} and are thus only briefly described in the following. More details can also be found in previous publications.^{23–27}

Photolysis Study (SAGE). Simulation Chamber Description and Experimental Conditions. Photolysis experiments were conducted in purified dry air or in pure N₂ in a ~300 L FEP Teflon film chamber maintained at atmospheric pressure and 297 ± 2 K. The reactor is surrounded by 9 fluorescent lamps emitting in the 270–390 nm region with an energy peak at 312 nm. In a typical experiment, 4H2B was introduced into the Teflon chamber by evaporating a known amount of 4H2B within a slightly heated Pyrex injection chamber and flushing purified air or N₂ through it. The reaction mixture was allowed to stand for about 1 h in the dark. The lamps were then switched on and about 10 samples were taken along the photolysis experiments (lasting 6–8 h) to monitor the concentrations of 4H2B and end products over time. 4H2B initial concentrations varied between 5 and 57 ppm. Cyclopentane (300 ppm) and CO (3300 ppm) have been used as scavengers of OH radicals potentially formed during the photolysis mechanism (Table 1). They were chosen since they are not sensitive to the UV light used and present low spectral interference with 4H2B in the mid-infrared region.

Sampling and Analytical Techniques. 4H2B concentrations were measured by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy using a 2 L White-type multireflection cell²⁶ in the spectral range of 1118 to 1010 cm⁻¹. FTIR spectra were recorded by adding 100 interferograms with a resolution of 2 cm⁻¹ representing a measurement time of about 4 min.

Table 1. Experimental Conditions, Photolysis Frequencies, Global Quantum Yields, and Product Yields (Corrected for Wall Loss and Photolysis) in the Photolysis of 4H2B^a

	without OH-scavenger	with OH-scavenger	analytical technique used to identify/quantify the product
number of experiments	6	3	
[4H2B] ₀ (ppm)	5–53	25–57	FTIR
J _{4H2B, air} (h ⁻¹)	0.094 ± 0.010	0.088 ± 0.010	
J _{4H2B, N₂} (h ⁻¹)	0.125 ± 0.010	NA ^b	
Φ _{4H2B} (270–390 nm)		0.24 ± 0.04	
	Product Molar Yields (%)		
CH ₂ O	90 ± 14	100 ± 15	HPLC-UV
acetone (air gas)	67 ± 8	79 ± 10	HPLC-UV
acetone (N ₂ gas)	65 ± 7	NA	HPLC-UV
CO ^c	59 ± 8	50 ± 5	FTIR
methanol ^c	10	1.4	GC-FTIR-FID
1,2-ethanediol	~5	NA	GC-MS
acetic acid	~4	NA	GC-FTIR-FID
methylglyoxal	<1.5 ^d	<1.0 ^d	HPLC-UV and GC-MS
hydroxyacetone	0.4 ^d	<DL ^e	HPLC-UV and GC-MS

^aErrors represent the global uncertainty (2σ). ^bNA: not available. ^cDetermined at the end of the experiment. ^dWithout photolysis correction. ^eBelow detection limit (DL).

Photolysis products were analyzed either by a thermodesorption-gas phase chromatograph (TD-GC) coupled with FTIR spectroscopy and flame ionization detection (FID) or by direct FTIR spectroscopy using the White cell. In the case of the TD-GC-FTIR-FID, 100 cm³ gas samples were collected onto Tenax adsorbent microtrap cooled down to -30 °C. Injection was achieved by flash heating of the microtrap to 300 °C. Both analytical systems were connected to the chamber through a Teflon line heated to ~338 K. Some samples were also analyzed by TD-GC coupled to mass spectrometry. Reactant and product concentrations were monitored using classical calibration procedures. Carbonyl products were analyzed by sampling on a 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) cartridge followed by HPLC-UV analysis.²⁶

Test Experiments. Test experiments were performed to investigate possible losses of 4H2B and products in the dark and during the photolysis experiments. First, it should be stressed that the maximum 4H2B concentration used in the present work (57 ppm) is significantly lower than the saturated vapor pressure at 297 K (1900 ppm).²² Preliminary experiments showed that no significant loss (<1% per hour) of 4H2B, acetone, formaldehyde, acetic acid, and methanol was observed for at least 8 h in the dark. Tests for possible loss of products through photolysis were carried out. Results indicated that photolysis could be significant in the case of CH₂O and acetone with loss rates of 31% and 7% per hour, respectively. In the following, all the reported concentrations of CH₂O and acetone have been corrected for wall deposition and photolysis according to the rates determined in the test experiments. Formaldehyde was also corrected for production from acetone

Table 2. Summary of the Experimental Conditions and Rate Coefficients Obtained for the Reaction of OH with 4H2B

temperature/K	pressure/Torr	bath gas	linear velocity/cm s ⁻¹	[OH] ₀ /10 ¹¹ radical cm ⁻³	[4H2B] /10 ¹⁴ molecules cm ⁻³	k/10 ⁻¹² cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹
280	10	argon	360	9.6	1.3–9.5	5.28 ± 1.32
	50	air	250	6	0.6–5.8	5.30 ± 1.33
						5.29 ± 0.95^a
288	10	argon	360	12	0.5–9.7	5.20 ± 1.30
	50	air	250	10	0.3–7	5.15 ± 1.29
						5.17 ± 0.90^a
294	10–330	air–helium				4.80 ± 1.20^b
313	10	air	260	24	1.2–11.7	4.42 ± 1.11
	10	argon	360	11	0.5–10	4.63 ± 1.16
	50	air	250	10	1.6–9.2	4.38 ± 1.10
						4.47 ± 0.65^a
333	10	air	260	20	0.9–13.7	4.25 ± 1.06
	10	argon	360	15	1–9.4	4.18 ± 1.05
	25	air	455	8.7	0.4–6.2	4.15 ± 1.04
	50	air	250	10	1.2–9.2	4.22 ± 1.06
						4.20 ± 0.60^a
358	10	air	260	16	1.7–14.7	3.88 ± 0.97
	10	argon	360	15	0.9–8.6	3.90 ± 0.97
						3.89 ± 0.70^a

^aWeighted average values calculated according to this equation: $k_{\text{average}} = (\sum_{i=1}^n (k_i/\sigma_i^2))/(\sum_{i=1}^n (1/\sigma_i^2))$ where σ_i is the error on the rate coefficient k_i and n is the number of runs. The uncertainty on the average value is calculated according to this equation: $\sigma_{\text{average}} = (1/(\sum_{i=1}^n (1/\sigma_i^2)))^{1/2}$. ^bAverage value reported by El Dib et al.²² for the reaction of 4H2B with OH at 294 K and over the pressure range of 10 to 330 Torr using the same technique as that used in the present study.

photolysis using independent experiments with acetone. The correction was always less than 10%.

Chemicals. 4H2B (>95%), cyclopentane (>99%), methanol (>99.9%), acetaldehyde (>99%), and acetone (>99%) were purchased from Sigma-Aldrich, and acetic acid (>99%) was from Acros Organics. Dry air was produced by a zero air generator (Claind AZ 2020). Carbon monoxide (4939 ppmv in N₂) was obtained from Praxair.

OH-Reaction Kinetics Study (IPR-Rennes). The kinetic study was carried out by using a cryogenically cooled reactor coupled to the PLP-LIF technique. The measurements were carried out in dynamic flow through the stainless steel reactor (length: 65 cm; diameter: 2.5 cm). The temperature regulation is provided by water circulating in a tube surrounding the cell and cooled using a thermocryostat. Temperature at the entrance of the gas mixture and inside the reactor, upstream of the detection zone, was measured by using two thermocouples. The pressure was measured by (10–1000 Torr) MKS capacitance manometers. Air and argon were used as carrier gases. H₂O₂ was used to generate OH radicals longitudinally in the reactor by photolysis at 266 nm using an Nd:YAG laser with a fluence typically about 30 ± 1 mJ pulse⁻¹ cm⁻². Vapors of 4H2B and H₂O₂ were introduced into the cell by using a bubbler system.²² Rate coefficients were determined under pseudo-first order conditions where the concentration of 4H2B was in large excess compared to that of OH. The concentrations of 4H2B were calculated by using the following equation:

$$[4\text{H2B}] = n_{\text{tot}} \frac{Q_{\text{car}} V_{\text{P}}(4\text{H2B})}{Q_{\text{tot}} P_{\text{car}}} = n_{\text{tot}} \frac{Q_{\text{car}} V_{\text{P}}(4\text{H2B})}{Q_{\text{tot}} (P_{\text{bub}} - V_{\text{P}}(4\text{H2B}))} \quad (1)$$

where n_{tot} is the total concentration of the gas mixture at the total pressure P , Q_{tot} is the total flow in the reactor, Q_{car} and P_{car} are the carrier gas flow and partial pressure, respectively, passing through the bubbler containing 4H2B and $V_{\text{P}}(4\text{H2B})$, the vapor pressure of 4H2B reported by El Dib et al.²² P_{car} is

the difference between the measured pressure in the bubbler P_{bub} and the sum of the fractional partial pressures of the different species contained in the studied sample. To a very good approximation, however, the latter value is limited to the vapor pressure of 4H2B given its high purity. Then, $P_{\text{car}} = P_{\text{bub}} - V_{\text{P}}(4\text{H2B})$. The initial OH radical concentration $[\text{OH}]_0$ was in the range of (6–24) × 10¹¹ radical cm⁻³ according to the photolysis laser energy and the [H₂O₂] concentration used as follows:

$$[\text{OH}]_0 = 5 \times 10^{12} \times \lambda \times F_1 \times \sigma \times \phi \times [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (2)$$

where F_1 is the energy fluence (mJ cm⁻²) of the photolysis beam at 266 nm, σ is the absorption cross-section of H₂O₂ at 265 nm ($\sigma = 4.2 \times 10^{-20}$ cm² molecule⁻¹ assumed to be identical at 266 nm²⁸), $\phi = 2$ is the quantum yield of the photodissociation of H₂O₂ (recommended for $\lambda \geq 248$ nm²⁸), and [H₂O₂] is the concentration of H₂O₂ introduced into the reactor and calculated from its fractional flow and the pressure within the cell.

In order to determine the rate coefficient of the reaction of 4H2B with OH radicals, the temporal OH decay was monitored by using the LIF technique. OH radicals were excited at 281.99 nm by a frequency-doubled dye laser crossing the photolysis beam. Both photolysis and fluorescence lasers have repetition rates of 10 Hz. The OH fluorescence at ca. 310 nm was then detected by a photomultiplier tube, and the output was integrated for a preset period by a gated charge integrator. The experimental conditions used in this study are summarized in Table 2.

Chemicals. Carrier gases (Argon >99.99% and purified air >99.99%, Air Liquide) were used without further purification. The H₂O₂ solution (50% in water, Sigma-Aldrich) was concentrated by bubbling carrier gas through the solution to remove water for several days prior to use and constantly during the course of the experiments. 4H2B (purity >95%,

Sigma-Aldrich) was further purified to 98.5% by fractional distillation under a pressure of 15 Torr.

RESULTS AND DISCUSSION

Photolysis. Frequencies. 4H2B photolysis frequency was determined from experiments carried out in the presence of an OH radical scavenger. Losses of 4H2B followed first-order kinetics, and thus, the photolysis rate constant J_{4H2B} was deduced by plotting the natural logarithm of $[4H2B]_0/[4H2B]_t$ vs time t (Figure S1):

$$\ln \frac{[4H2B]_0}{[4H2B]_t} = J_{4H2B} \times t \quad (3)$$

where $[4H2B]_0$ and $[4H2B]_t$ indicate the 4H2B concentrations at the initial and time t , respectively. A photolysis frequency $J_{4H2B} = (0.088 \pm 0.010) \text{ h}^{-1}$ was obtained from a least-squares fit of the data. The reported uncertainties represent one standard deviation of the slope of the regression line.

Additional experiments performed in the absence of OH scavenger yielded a slightly higher loss rate constant of $(0.094 \pm 0.010) \text{ h}^{-1}$, suggesting that OH radicals are produced in the chemical mechanism. This is confirmed by the observation of cyclopentanol and cyclopentanone (known reaction products of OH + cyclopentane) in the presence of excess cyclopentane. OH radical photostationary concentrations of $\sim 3\text{--}4 \times 10^5$ radical cm^{-3} have been roughly estimated from the amount of cyclopentane consumed, in good agreement with the concentration of 4.2×10^5 radical cm^{-3} calculated from the OH + 4H2B rate coefficient²⁰ and the measured difference in photolysis frequencies in the absence and presence of scavenger. The experimental conditions and the photolysis frequencies obtained for 4H2B in the presence and absence of OH scavenger are summarized in Table 1.

Two experiments were also performed in pure N_2 in the absence of OH scavenger with initial 4H2B concentrations $[4H2B]_0$ of 32 and 62 ppm. The obtained 4H2B photolysis frequency, of $(0.125 \pm 0.010) \text{ h}^{-1}$, corresponds to a significant increase of around 33% compared to the experiments carried out in air (see also Figure S1). The increase of J_{4H2B} in the absence of O_2 may be assigned to (i) a less efficient quenching of excited 4H2B molecules; (ii) secondary reactions of 4H2B with radical fragments arising from photolysis. The second explanation cannot be completely ruled out, even if no impact of $[4H2B]_0$ on the photolysis frequency was observed together with a linear plot. As triplet states are expected to be more sensitive to quenching by O_2 than singlet states, the observed difference in J_{4H2B} may suggest the occurrence of both singlet and triplet states in the photodecomposition of 4H2B under UV light.

Effective Quantum Yields. The effective primary quantum yield for the photolysis of 4H2B under the present experimental conditions can be calculated using acetone and acetaldehyde actinometry experiments according to^{17,26,29}

$$\Phi_{4H2B} = (J_{4H2B}/J_{\text{acti}})/(J_{4H2B}^{\text{calc}}/J_{\text{acti}}^{\text{calc}}) \quad (4)$$

J_{4H2B}^{calc} and $J_{\text{acti}}^{\text{calc}}$ are the 4H2B and actinometer photolysis frequencies, respectively, calculated using

$$J_{4H2B}^{\text{calc}} = \int_{\lambda} \Phi_{4H2B}(\lambda) \times \sigma_{4H2B}(\lambda) \times F(\lambda) d\lambda \quad (5)$$

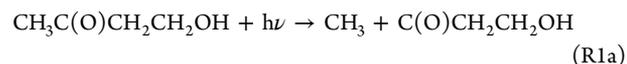
and

$$J_{\text{acti}}^{\text{calc}} = \int_{\lambda} \Phi_{\text{acti}}(\lambda) \times \sigma_{\text{acti}}(\lambda) \times F(\lambda) d\lambda \quad (6)$$

where $\Phi_{4H2B}(\lambda)$ and $\Phi_{\text{acti}}(\lambda)$ represent the 4H2B and actinometer wavelength-dependent quantum yields, respectively. $\sigma_{4H2B}(\lambda)$ and $\sigma_{\text{acti}}(\lambda)$ are the 4H2B and actinometer absorption cross sections, and $F(\lambda)$ is the relative actinic flux intensity. For 4H2B, cross sections were from Messadia et al.¹⁵ and quantum yields in eq 5 were set to unity, thus giving an upper limit for the 4H2B photolysis frequency. $\sigma_{\text{acetone}}(\lambda)$, $\Phi_{\text{acetone}}(\lambda)$, $\sigma_{\text{acetaldehyde}}(\lambda)$, and $\Phi_{\text{acetaldehyde}}(\lambda)$ were all from the last evaluation from IUPAC.³⁰

The observed photolysis rate constants correspond to effective quantum yields of $(26 \pm 4)\%$ and $(23 \pm 3)\%$ using acetone and acetaldehyde as actinometers, respectively, giving an average quantum yield of $(24 \pm 4)\%$. The present work represents the first determination of the 4H2B quantum yield under photolysis in the 270–390 nm spectral range. For comparison, in a study using the same type of lamps, Raber and Moortgat³¹ found an overall quantum yield of 34% for 2-butanone. The inclusion of an OH group in the molecule of 2-butanone (giving 4H2B) has a decreasing effect on the effective photolysis quantum yield. Conversely, a much higher quantum yield was determined for 3H3M2B (81%) using the same experimental setup,¹⁷ suggesting that the position of the hydroxyl group relative to the carbonyl one strongly influences photolysis properties of hydroxyketones.

Photolysis Products. The photolysis process can be initiated via the cleavage of a carbon–carbon bond following $n \rightarrow \pi^*$ excitation of the molecule (Norrish type I):



The direct OH release from the break of the carbon–oxygen bond is expected to be negligible.¹⁹

Three major reaction products, formaldehyde, acetone, and carbon monoxide, were observed. Minor products including methanol, acetic acid, 1,2-ethanediol, glycolaldehyde, hydroxyacetone, and methylglyoxal were also detected. Figure 1 shows reactant and major product time profiles obtained in the presence of OH-scavenger. The corresponding product yield plots in the form of $[\text{products}]$ vs $[4H2B]_{\text{reacted}}$ are shown in Figure 2, where linear profiles were obtained for formaldehyde and acetone, while an increasing curved profile was obtained for carbon monoxide; this suggests that CO is of secondary origin, probably coming from CH_2O photolysis. Table 1 summarizes the corresponding corrected yields obtained in the photolysis of 4H2B with and without OH scavenger. Overall, the carbon balance obtained in the present work represents nearly 95%.

Formaldehyde (yield = 100%) may arise equally from (R1a), (R1b), and/or (R1c). In the absence of NO_x , peroxy radicals can cross- or self-react giving oxy radicals which further react with O_2 (e.g., CH_3O) or decompose (e.g., $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}^{\cdot}$) to form CH_2O . HOCH_2O_2 from (R1c) leads directly to CH_2O and HO_2 . The peroxy radical reactions implying $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ formed in (R1c) give rise to methylglyoxal, hydroxyacetone, methanol, and acetic acid.³³ The very small amounts of methylglyoxal (<1%) and hydroxyacetone (below detection limit) quantified in the present work suggest that (R1c) is of minor importance. The slightly lower formaldehyde

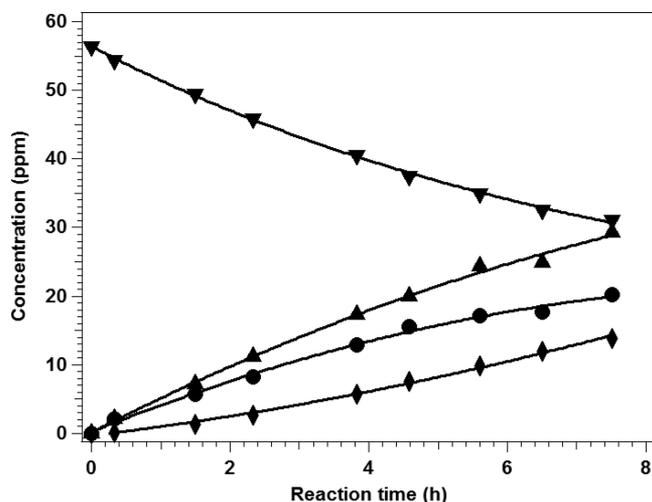


Figure 1. Time profiles of 4H2B and major photolysis products with OH-scavenger. $[4\text{H2B}]_0 = 56$ ppm. ∇ : 4H2B; \blacktriangle : formaldehyde; \bullet : acetone; \blacklozenge : carbon monoxide. Lines correspond to an exponential fit for 4H2B and polynomial fits for products.

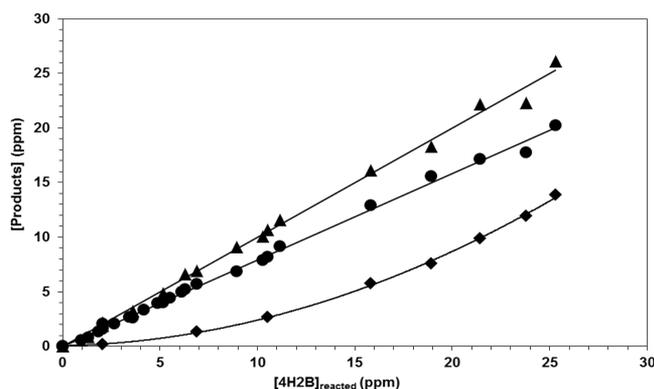


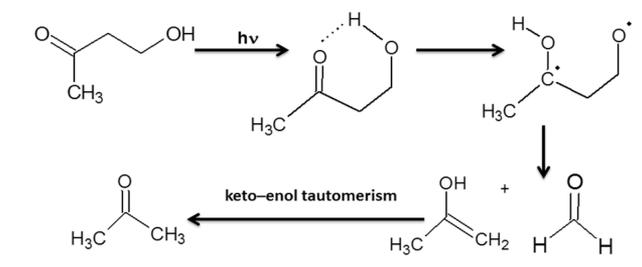
Figure 2. Product yield plots for experiments in the presence of OH scavenger. \blacktriangle : Formaldehyde; \bullet : acetone; \blacklozenge : carbon monoxide. Lines correspond to linear fits of the data for formaldehyde and acetone and to polynomial fit for carbon monoxide.

yield (90%) obtained in absence of OH scavenger may be partly due to the $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$ reaction.

The formation of acetone with a yield of up to 80% is difficult to explain from the above (R1a) to (R1c) pathways, as acetone formation requires the presence of two $-\text{CH}_3$ groups in the carbon structure of the intermediate radical. Therefore, we suggest that acetone formation takes place via a Norrish II mechanism implying the reorganization of an excited 4H2B molecule and an intramolecular 1,5-H abstraction from the $-\text{OH}$ group to the $-\text{CO}$ producing a 1,4-diradical intermediate (Scheme 1).

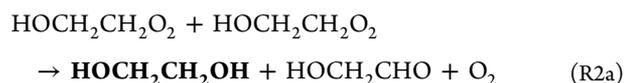
This intermediate likely decomposes into formaldehyde and propen-2-ol ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3$) in equilibrium with its much more stable tautomeric form: $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$.^{19,34–36} Note that an equivalent amount of formaldehyde is produced in this process: as a CH_2O yield of about 100% was obtained, it is suggested that roughly 20% of CH_2O come from Norrish I processes, namely, Reactions R1a and/or R1b. Norrish II mechanisms were reported for many years to play an important role in the gas-phase UV photolysis of C_4 – C_9 monoaldehydes,^{36–42} but the literature is much less abundant for monoketones: to our knowledge, Norrish II processes have

Scheme 1. Simplified Reaction Mechanism for the Norrish II Photolysis of 4H2B



only been mentioned for 2-pentanone, 2-hexanone, and 5-hydroxy-2-pentanone.^{19,35,43} Note that such intramolecular H-abstraction and photodecomposition pathways were also observed in solution for β - and γ -hydroxyketones.³⁴

1,2-Ethanediol is likely to originate from self- and cross-reactions of $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$ produced in (R1b) and (R1a) (through $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ and reactions of $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ with RO_2). Thus, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$ self-reaction leads to 1,2-ethanediol and glycolaldehyde (HOCH_2CHO) with a branching ratio of 0.5:⁴⁴



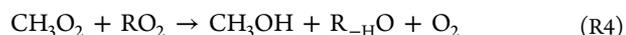
The $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ radicals can then react with O_2 to form CH_2O and HOCH_2CHO :⁴⁵



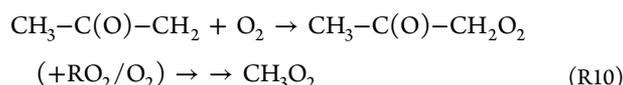
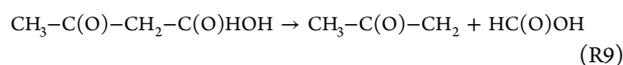
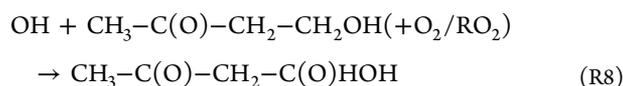
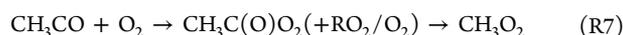
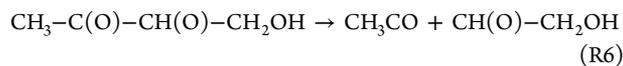
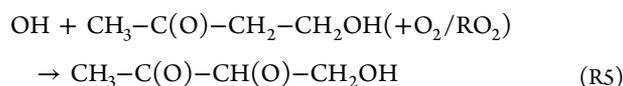
Assuming that $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$ is quantitatively converted into 1,2-ethanediol with a branching ratio of 0.5 combined with an 1,2-ethanediol yield of 5% (Table 1) allowed one to estimate a branching ratio of 0.1 for the sum of pathways (R1a) + (R1b).

The source of acetic acid (AA) is the reaction of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ with HO_2/RO_2 radicals.^{28,46} Acetylperoxy radical arises from (R1b) (through $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2$) and from the photolysis of acetone:¹⁹ $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + h\nu + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$.⁴⁷ The absence of AA at the beginning of the reaction indicates that (R1b) is of minor importance. Note that the $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$ reaction is known to produce OH radicals with branching ratios between 0.4 and 0.6⁴⁸ and may represent the sole source of OH radicals in the 4H2B photolysis.

Only trace amounts (1.4%) of methanol were observed in the experiments in the presence of OH-scavenger, while a yield of 10% was obtained at the end of the experiments in the absence of OH-scavenger. Methanol mostly originates from the molecular channel of CH_3O_2 radical reactions:



Given the small amount of primary methanol (Table 1), most of the methanol comes from secondary sources and may arise from the photolysis of acetone. The significant increase of the methanol yield in the absence of OH-scavenger indicates that the $\text{OH} + 4\text{H2B}$ reaction produces CH_3O_2 radicals following two possible abstraction channels:



On the basis of the analysis of the photolysis products presented above, it is possible to propose a synthetic mechanism of photolysis of 4H2B between 270 and 390 nm. 80% of the photolysis of 4H2B proceeds by an intramolecular arrangement (Norrish II) to form equimolar amounts of acetone and formaldehyde, a process which appears to be the only channel contributing to the formation of acetone. The remaining 20% of 4H2B photolysis proceed by Norrish I essentially through (R1a) producing formaldehyde and 1,2-ethanediol. (R1b) and (R1c), producing AA, methylglyoxal, and hydroxyacetone, are expected to be of minor importance.

Photodissociation of aliphatic ketones is known to occur from vibrationally excited singlet (S1) and/or triplet (T1) states. For ketones with long carbon chains, it was suggested that both S1 and T1 states are involved in the photodissociation mechanism.^{19,38} In their investigation of photolysis of 2-pentanone at 313 nm, Michael and Noyes reported that both singlet and triplet states are involved in the observed Norrish II process.⁴⁹ The authors also demonstrated that the excitation of 2-pentanone populates the triplet state efficiently through intersystem crossing and that dissociation occurs from this state. As aforementioned, the formation of a T1 state is proposed in the photolysis of 4H2B to explain the significant increase in the photolysis frequency observed in the present work for the experiments in N₂. Further theoretical and experimental studies are clearly needed to better understand photochemistry of large hydroxyketones.

Temperature Dependent OH-Reaction Kinetics. The OH decay signal is fitted by an exponential function according to the following relation:

$$[\text{OH}] = [\text{OH}]_0 e^{-k_{\text{first}} t} \quad (7)$$

with

$$k_{\text{first}} = k \times [\text{4H2B}] \quad (8)$$

where t is the delay time between the photolysis and the probe beams, k_{first} is the pseudo first-order rate coefficient, and k is the second-order rate coefficient for the 4H2B + OH reaction. In order to avoid the accumulation of photolysis or reaction products, the experiments were carried out under flow conditions so that the gas mixture in the cell was renewed between two consecutive photolysis pulses.

Examples of OH exponential decay (eq 7) and variation of k_{first} vs [4H2B] at 10 Torr and 358 K (eq 8) are shown in Figure S2. Error bars represent statistical errors coming from

the single-exponential fit of the corresponding experimental OH decay profiles. In Table 2, the obtained k coefficients over the investigated temperature and pressure ranges are summarized. The overall error (σ_i) in the individual rate coefficient values reported in this work is estimated to be about 25% coming from (i) statistical errors (σ_{stat}) (1–4%), which result from the least-squares analysis of the k_{first} vs [4H2B] plots, multiplied by the Student's t -factor appropriate for the 95% confidence interval and the number of degrees of freedom; (ii) systematic errors (σ_{sys}), which include the uncertainty on [4H2B] estimated to 10% coming from uncertainties on the vapor pressure of 4H2B and other sources of systematic errors which may be estimated at 10% such as the pressure (2%) and the temperature instability (2%), the gas flow measurements (2%), and the purity degree (4%) of the studied compound as well. σ_i is calculated according to the following equation $\sigma_i = ((\sigma_{\text{stat}})^2 + (\sigma_{\text{sys}})^2)^{1/2}$. Weighed average rate coefficients and uncertainties are given in Table 2.

This work constitutes the first absolute kinetic study of the reaction of 4H2B with OH radicals as a function of temperature. Slight negative temperature dependence was observed (Figure 3) suggesting that the reaction proceeds

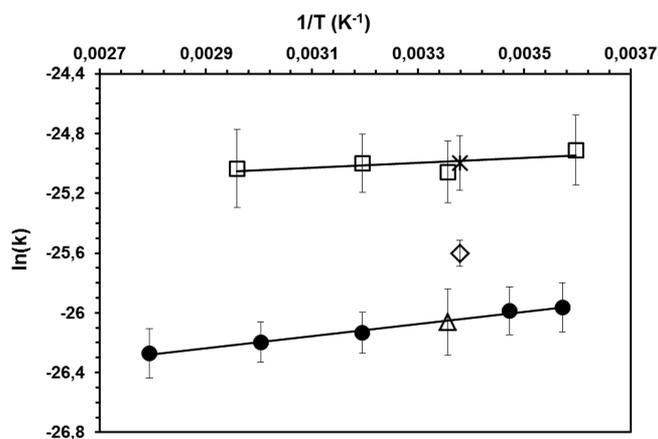


Figure 3. Arrhenius plot for the OH + 4H2B reaction. ●: This work; □: Messaadia et al.;²⁰ △: El Dib et al.;²² star: Baker et al.;²¹ ◇: Aschmann et al.¹⁶ (re-evaluated by Baker et al.²¹).

initially without an activation energy barrier and through elementary steps involving unstable intermediate complexes. The data were well fitted by the following Arrhenius equation: $k(T) = (1.26 \pm 0.40) \times 10^{-12} \times \exp((398 \pm 87)/T)$ in $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ (280–358 K), giving $k(298) = 4.79 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ in excellent agreement with the room temperature rate constant reported by El Dib et al. using the same experimental setup.²² The obtained room temperature value was found to be lower than those measured earlier using a relative method by Aschmann et al.¹⁶ and Baker et al.²¹ While the agreement with Aschmann et al.¹⁶ is reasonable (40% lower) taking into account the uncertainties, Baker et al. found a much higher value (65% lower). The accuracy of the results presented by Baker et al.²¹ might be limited by the use of a reference reaction (1,3-butanediol) having been investigated only once. Additionally, the data obtained by Baker et al.²¹ are subject to significant scatter for 4H2B as stated by the authors themselves.

Figure 3 compares the present results with the only experimental temperature-dependent data determined previ-

ously by Messaadia et al. using a relative method over the temperature range of 278–338 K.²⁰ Slight negative temperature dependence was also observed, in good agreement with the present study within the uncertainties. Note that Messaadia et al.²⁰ determined the 4H2B + OH rate coefficients relative to OH + benzaldehyde as a reference reaction using data from Semadeni et al.⁵⁰ It should be stressed that the temperature-dependent expression reported by Semadeni et al.⁵⁰ was obtained for temperatures between 294 and 343 K and does not include data for temperatures below 294 K and above 343 K, which may explain part of the difference with Messaadia et al.²⁰ in the activation energies. The rate coefficients reported in the present work are about 70% lower than those obtained by Messaadia et al.²⁰ Uncertainties on relative rate coefficients may come from propagated uncertainties from the reference reaction used. In fact, the temperature-dependent rate coefficient for benzaldehyde + OH was determined relative to that for diethyl ether + OH. This latter was determined by Semadeni et al. over the temperature range of 242–440 K relative to OH + 2,3-dimethylbutane,⁵¹ assuming a temperature-independent rate constant for OH + 2,3-dimethylbutane. Taking into account the three parameters, the temperature-dependent expression for the reaction of 2,3-dimethylbutane with OH reported later by Atkinson⁵² leads to a decrease of about 10% of the rate coefficients of the reaction of 4H2B with OH reported by Messaadia et al.²⁰

As shown in Table 2, the effect of total pressure and bath gas on the rate coefficients seems to be negligible. Moreover, the experimental conditions were set in such a way to minimize the losses of 4H2B (<1%) either by condensation or by photolysis. In addition, the good exponential fits of the OH first-order decays (Figure S2a) shows that possible reactions of OH with other species are expected to not measurably affect the kinetics. In light of the above considerations, no potential systematic errors that might lower our rate coefficients can be identified.

In addition to the previous experimental studies cited above, the reaction of 4H2B with OH has recently been investigated theoretically by Yu over the temperature range of 200 to 1000 K.⁵³ The kinetics and first steps of the title reaction were studied by using the CCSD(T)/BH and HLYP/6-311G level of theory. The dependence on the temperature was fitted by a three-parameters expression and exhibits a positive temperature dependence opposite to experimental results obtained in this work and by Messaadia et al.²⁰ Note that the temperature dependence of the OH-reaction rate constant of two other hydroxyketones (3H2B and 3H3M2B) displayed negative temperature coefficients,^{17,20,27} consistent with the present experimental findings. The theoretical rate constants obtained by Yu⁵³ were found to be 24 to 50 times lower than the present absolute values. This discrepancy may be due to the basis set used in the theoretical work which is in general less accurate than other basis sets with diffuse function. In addition, total theoretical rate constants were calculated by using the three-parameter Arrhenius expression obtained in a temperature range (200–1000 K) much larger than that explored experimentally (280–358 K) where the $k(T)$ expression obtained by Yu⁵³ was shown to be highly affected by the tunnelling effect at low temperatures.

■ ATMOSPHERIC IMPLICATIONS

The photolysis frequency and quantum yield of 4H2B measured in the present work are specific for the light intensity and spectral distribution conditions employed. For atmospheric

conditions, the 4H2B atmospheric photolysis frequency (J_{4H2B}^{atm}) can be estimated using actinometers (acetone and acetaldehyde in the present work) whose atmospheric photolysis frequencies (J_{acti}^{atm}) are known:

$$J_{4H2B}^{atm} = J_{4H2B} \times \frac{J_{acti}^{atm}}{J_{acti}} \quad (9)$$

J_{acti} represents the actinometer photolysis frequency determined in the reaction chamber. Using eq 9 and J_{acti}^{atm} values for overhead sun,¹⁹ an average 4H2B photolysis frequency of $J_{4H2B}^{atm} = 0.0053 \text{ h}^{-1}$ is calculated with a global uncertainty of about 70% principally due to uncertainties on J_{acti} (around 50%).¹⁹ In order to determine the photolysis quantum yield of 4H2B in the atmosphere, we need to rate the above-estimated frequency J_{4H2B}^{atm} to that calculated assuming photon efficiencies of 100%, i.e., assuming a quantum yield of 1 over the whole absorption range. Using the absorption cross sections of 4H2B¹⁵ and the actinic flux at 40°N, first of July, and 20° zenithal angle enables one to calculate the maximum photolysis frequency of 4H2B in the atmosphere, $J_{4H2B,max} = 0.065 \text{ h}^{-1}$. Thus, an effective quantum yield of $\Phi = J_{4H2B}^{atm}/J_{4H2B,max} = 0.0053/0.065 = 0.08$ is obtained for tropospheric sunlight conditions with around 80% combined uncertainty. This quantum yield compares well to that for 2-pentanone (0.07)⁴³ and is of the same order of magnitude as those determined for 3H3M2B (0.10),¹⁷ acetone (0.075),⁵⁴ and larger ketones.⁴³

Data on atmospheric photolysis frequencies of hydroxyketones are very scarce in the literature. The value obtained for 4H2B is close to those for hydroxyacetone (0.0075 h^{-1}) and 3H3M2B (0.0095 h^{-1})¹⁷ and consistent with the upper limit determined for 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone (<0.018 h^{-1}).¹⁹ Using the more realistic J_{acti}^{atm} values for the diurnal cycle¹⁹ and according to

$$\tau_{4H2B}^{phot} = \frac{1}{J_{4H2B}^{atm}} \quad (10)$$

a photolysis atmospheric lifetime τ_{4H2B}^{phot} of about 26 days is calculated. Regarding 4H2B oxidation by OH radicals, an atmospheric lifetime of 2.4 days is estimated according to the equation $\tau_{4H2B}^{OH} = 1/k \times [\text{OH}]$ by using the k value obtained by El Dib et al.²² and a 24 h daytime average tropospheric OH concentration of $1 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$.⁵⁵ Thus, it is clear that reaction with OH is the dominant atmospheric loss process for 4H2B in the gas phase. It should be noted that other heterogeneous loss processes for 4H2B including dry deposition and uptake by clouds may be important. Regional impacts should thus be expected for 4H2B if released or formed in the atmosphere.

The data obtained in this work compared to previous results on 3H3M2B¹⁷ and other studies in the literature^{16,19,22,56} suggest that the reactivity of hydroxycarbonyls is highly dependent on their chemical structure. The presence of secondary or tertiary hydrogen atoms in the molecule in β position to the carbonyl group (or further away) and close to the –OH group seems to play an important role in OH kinetics and photolysis. 4H2B has two secondary hydrogen atoms (–CH₂–OH) in β position, activated by both the carbonyl group^{57,58} and the OH function.²⁰ On the contrary, the absence of H atom in the β position to the carbonyl group of 3H3M2B and the lack of C–H bonds on the tertiary carbon atom, activated by the OH group in the 3H3M2B structure, strongly reduce its reactivity toward OH radicals and consequently

enhance the relative importance of the photolysis channel in the atmosphere. To the best of our knowledge, the present work represents the first kinetic and mechanistic studies of the photolysis of 4H2B and the first absolute measurement of the OH + 4H2B reaction rate constant as a function of temperature.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.est.5b02721.

Kinetics of 4H2B photolysis (Figure S1) and examples of an OH exponential decay and of variation of k_{first} vs [4H2B] (Figure S2) (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*Tel: 33 223 235 680; fax: 33 223 236 717; e-mail: gisele.eldib@univ-rennes1.fr.

*Tel: 33 327 712 651; fax: 33 327 712 914; e-mail: alexandre.tomas@mines-douai.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully thank the INSU-LEFE French programme. SAGE laboratory participated in the IRENI Institut. The present work takes place in the Labex CaPPA (Chemical and Physical Properties of the Atmosphere) funded by the French National Research Agency (ANR) through the PIA (Programme d'Investissements d'Avenir) under contract ANR-11-LABX-0005-01 and by the Nord-Pas-de-Calais (NPdC) Regional Council and European Funds (FEDER). H.B. and L.A. are grateful for PhD scholarships from the NPdC Regional Council and Mines Douai.

■ REFERENCES

- (1) Singh, H. B.; Chen, Y.; Staudt, A.; Jacob, D. J.; Blake, D. R.; Heikes, B.; Snow, J. Evidence from the Pacific troposphere for large global sources of oxygenated organic compounds. *Nature* **2001**, *410*, 1078–1081.
- (2) Singh, H. B.; Salas, L. J.; Chatfield, R. B.; Czech, E.; Fried, A.; Walega, J.; Evans, M. J.; Field, B. D.; Jacob, D. J.; Blake, D. R.; Heikes, B.; Talbot, R. W.; Sachse, G.; Crawford, J. H.; Avery, M. A.; Sandholm, S.; Fuelberg, H. Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P. *J. Geophys. Res.* **2004**, *109*, D15S07.
- (3) Aumont, B.; Szopa, S.; Madronich, S. Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach. *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 2497–2517.
- (4) Goldstein, A. H.; Galbally, I. E. Known and unexplored organic constituents in the Earth's atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (8), 1514–1521.
- (5) Madronich, S. Chemical evolution of gaseous air pollutants down-wind of tropical megacities: Mexico City case study. *Atmos. Environ.* **2006**, *40* (31), 6012–6018.
- (6) Tuazon, E. C.; Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R. Products of the gas-phase reactions of a series of methyl-substituted ethenes with the OH radical. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 2106–2112.
- (7) Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R. Formation of b-hydroxycarbonyls from the OH radical-initiated reactions of selected alkenes. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34* (9), 1702–1706.

- (8) Reisen, F.; Aschmann, S. M.; Atkinson, R.; Arey, J. 1,4-Hydroxycarbonyl products of the OH radical initiated reactions of C₅-C₈ n-alkanes in the presence of NO. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (12), 4447–4453.

- (9) Atkinson, R.; Arey, J.; Aschmann, S. M. Atmospheric chemistry of alkanes: Review and recent developments. *Atmos. Environ.* **2008**, *42* (23), 5859–5871.

- (10) Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R. Formation yields of C₈ 1,4-hydroxycarbonyls from OH + n-octane in the presence of NO. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46* (24), 13278–13283.

- (11) Bethel, H. L.; Atkinson, R.; Arey, J. Kinetics and products of the reactions of selected diols with the OH radical. *Int. J. Chem. Kinet.* **2001**, *33*, 310–316.

- (12) Bethel, H. L.; Atkinson, R.; Arey, J. Hydroxycarbonyl products of the reactions of selected diols with the OH radical. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107* (32), 6200–6205.

- (13) Destailats, H.; Spaulding, R. S.; Charles, M. J. Ambient air measurement of acrolein and other carbonyls at the Oakland-San Francisco bay bridge Toll Plaza. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36* (10), 2227–2235.

- (14) Matsunaga, S. N.; Kawamura, K. Determination of a- and b-hydroxycarbonyls and dicarbonyls in snow and rain samples by GC-FID and GC-MS employing benzyl hydroxyl oxime derivatization. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 4742–4746.

- (15) Messaadia, L.; El Dib, G.; Ferhati, A.; Roth, E.; Chakir, A. Gas phase UV absorption cross-sections for a series of hydroxycarbonyls. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *529*, 16–22.

- (16) Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R. Atmospheric chemistry of selected hydroxycarbonyls. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3998–4003.

- (17) Bouzidi, H.; Laversin, H.; Tomas, A.; Coddeville, P.; Fittschen, C.; El Dib, G.; Roth, E.; Chakir, A. Reactivity of 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone: Photolysis and OH reaction kinetics. *Atmos. Environ.* **2014**, *98*, 540–548.

- (18) Cavalli, F.; Geiger, H.; Barnes, I.; Becker, K. H. FTIR kinetic, product and modeling study of the OH-initiated oxidation of 1-butanol in air. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36* (6), 1263–1270.

- (19) Calvert, J. G.; Mellouki, A.; Orlando, J. J.; Pilling, M. J.; Wallington, T. J. *The mechanisms of atmospheric oxidation of the oxygenates*; Oxford University Press: New York, 2011.

- (20) Messaadia, L.; El Dib, G.; Lendar, M.; Cazaunau, M.; Roth, E.; Ferhati, A.; Mellouki, A.; Chakir, A. Gas-phase rate coefficients for the reaction of 3-hydroxy-2-butanone and 4-hydroxy-2-butanone with OH and Cl. *Atmos. Environ.* **2013**, *77*, 951–958.

- (21) Baker, J.; Arey, J.; Atkinson, R. Rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with a series of hydroxyaldehydes at 296 ± 2K. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7032–7037.

- (22) El Dib, G.; Sleiman, C.; Canosa, A.; Travers, D.; Courbe, J.; Sawaya, T.; Mokbel, I.; Chakir, A. First experimental determination of the absolute gas-phase rate coefficient for the reaction of OH with 4-hydroxy-2-butanone (4H2B) at 294 K by vapor pressure measurements of 4H2B. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (1), 117–125.

- (23) Szabo, E.; Tarmoul, J.; Tomas, A.; Fittschen, C.; Dobe, S.; Coddeville, P. Kinetics of the OH-radical initiated reactions of acetic acid and its deuterated isotopes. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2009**, *96* (2), 299–309.

- (24) Szabo, E.; Djehiche, M.; Riva, M.; Fittschen, C.; Coddeville, P.; Sarzynski, D.; Tomas, A.; Dobé, S. Atmospheric chemistry of 2,3-pentanedione: Photolysis and reaction with OH radicals. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9160–9168.

- (25) Turpin, E.; Tomas, A.; Fittschen, C.; Devolder, P.; Galloo, J.-C. Acetone-h₆ or -d₆ + OH reaction products: Evidence for heterogeneous formation of acetic acid in a simulation chamber. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (19), 5956–5961.

- (26) Bouzidi, H.; Fittschen, C.; Coddeville, P.; Tomas, A. Photolysis of 2,3-pentanedione and 2,3-hexanedione: kinetics, quantum yields, and product study in a simulation chamber. *Atmos. Environ.* **2014**, *82*, 250–257.

- (27) Priya, A. M.; El Dib, G.; Senthilkumar, L.; Sleiman, C.; Tomas, A.; Canosa, A.; Chakir, A. An experimental and theoretical study of the

kinetics of the reaction between 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone and OH radicals. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 26559–26568.

(28) Sander, S. P.; Abbatt, J. P. D.; Barker, J. R.; Burkholder, J. B.; Friedl, R. R.; Golden, D. M.; Huie, R. E.; Kolb, C. E.; Kurylo, M. J.; Moortgat, G. K.; Orkin, V. L.; Wine, P. H. *Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies*, Evaluation No. 17; Jet Propulsion Laboratory: Pasadena, 2011; <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>.

(29) Bacher, C.; Tyndall, G. S.; Orlando, J. J. The atmospheric chemistry of glycolaldehyde. *J. Atmos. Chem.* **2001**, *39*, 171–189.

(30) IUPAC Task Group on Atmospheric Chemical Kinetic Data Evaluation (<http://iupac.pole-ether.fr>).

(31) Raber, W. H.; Moortgat, G. K. Photooxidation of selected carbonyl compounds in air: Methyl ethyl ketone, methyl vinyl ketone, methacrolein and methylglyoxal. In *Progress and problems in atmospheric chemistry*; Barker, J. R., Ed.; World Scientific Pub Co Inc.: Singapore, 1995; pp 318–373.

(32) Orlando, J. J.; Tyndall, G. S.; Vereecken, L.; Peeters, J. The Atmospheric Chemistry of the Acetonyl Radical. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 11578–11588.

(33) Orlando, J. J.; Tyndall, G. S. Laboratory studies of organic peroxy radical chemistry: an overview with emphasis on recent issues of atmospheric significance. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6294–6317.

(34) Encinas, M. V.; Rufs, A. M.; Lissi, E. A. Photochemistry of hydroxyalkanones in solution. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, *2* (3), 457–460.

(35) Zewail, A. H. Femtochemie: Studium der Dynamik der chemischen Bindung auf atomarer Skala mit Hilfe ultrakurzer Laserpulse. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2688–2738.

(36) Paulson, S. E.; Liu, D. L.; Orzechowska, G. E.; Campos, L. M.; Houk, K. N. Photolysis of heptanal. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (17), 6403–6408.

(37) Tadic, J.; Juranic, I.; Moortgat, G. K. Pressure dependence of the photooxidation of selected carbonyl compounds in air: n-butanal and n-pentanal. *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, *143*, 169–179.

(38) Tadic, J.; Moortgat, G. K.; Bera, P. P.; Loewenstein, M.; Yates, E. L.; Lee, T. J. Photochemistry and photophysics of n-butanal, 3-methyl-butanal, and 3,3-dimethylbutanal: Experimental and theoretical study. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 5830–5839.

(39) Tang, Y.; Zhu, L. Wavelength-dependent photolysis of n-hexanal and n-heptanal in the 280–330-nm region. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (40), 8307–8316.

(40) Zhu, L.; Cronin, T.; Narang, A. Wavelength-dependent photolysis of i-pentanal and t-pentanal from 280 to 330 nm. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103* (36), 7248–7253.

(41) Cronin, T.; Zhu, L. Dye laser photolysis of n-pentanal from 280 to 330 nm. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (50), 10274–10279.

(42) Tadic, J.; Xu, L.; Houk, K. N.; Moortgat, G. K. Photooxidation of n-octanal in air: Experimental and theoretical study. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (6), 1614–1620.

(43) Moortgat, G. K. *Evaluation of radical sources in atmospheric chemistry through chamber and laboratory studies*, RADICAL final report; JRC: Ispra, Italy, 2002.

(44) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J.; et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II. Gas phase reactions of organic species. *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 3625–4055.

(45) Orlando, J. J.; Tyndall, G. S.; Bilde, M.; Ferronato, C.; Wallington, T. J.; Vereecken, L.; Peeters, J. Laboratory and theoretical study of the oxy radicals in the OH- and Cl-initiated oxidation of ethene. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (42), 8116–8123.

(46) Tomas, A.; Villenave, E.; Lesclaux, R. Reactions of the HO₂ radical with CH₃CHO and CH₃C(O)O₂ in the gas phase. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105* (14), 3505–3514.

(47) Dillon, T. J.; Crowley, J. N. Direct detection of OH formation in the reactions of HO₂ with CH₃C(O)O₂ and other substituted peroxy radicals. *Atmos. Chem. Phys.* **2008**, *8*, 4877–4889.

(48) Gross, C. B. M.; Dillon, T. J.; Schuster, G.; Lelieveld, J.; Crowley, J. N. Direct kinetic study of OH and O₃ formation in the reaction of CH₃C(O)O₂ with HO₂. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (6), 974–985.

(49) Michael, J. L.; Noyes, W. A. The photochemistry of mixtures of 2-pentanone and 2-hexanone with biacetyl. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (8), 1027–1032.

(50) Semadeni, M.; Stocker, D. W.; Kerr, J. A. The temperature dependence of the OH radical reactions with some aromatic compounds under simulated tropospheric conditions. *Int. J. Chem. Kinet.* **1995**, *27*, 287–304.

(51) Semadeni, M.; Stocker, D. W.; Kerr, J. A. Further studies of the temperature dependence of the rate coefficients for the reactions of OH with a series of ethers under simulated atmospheric conditions. *J. Atmos. Chem.* **1993**, *16* (1), 79–93.

(52) Atkinson, R. Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes. *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, *3*, 2233–2307.

(53) Yu, A.-Y. Theoretical study for the CH₃C(O) (CH₂)₂OH + OH reaction. *Struct. Chem.* **2014**, *25*, 607–615.

(54) Gardner, E. P.; Wijayarathne, R. D.; Calvert, J. G. Primary quantum yields of photodecomposition of acetone in air under tropospheric conditions. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88* (21), 5069–5076.

(55) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement VI. IUPAC Subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1997**, *26* (6), 1329–1499.

(56) Magneron, I.; Bossoutrot, V.; Mellouki, A.; Laverdet, G.; Le Bras, G. The OH-initiated oxidation of hexylene glycol and diacetone alcohol. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 4170–4181.

(57) Taketani, F.; Matsumi, Y.; Wallington, T. J.; Hurley, M. D. Kinetics of the gas phase reactions of chlorine atoms with a series of ketones. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *431*, 257–260.

(58) Kaiser, E. W.; Wallington, T. J.; Hurley, M. D. Products and mechanism of the reaction of chlorine atoms with 3-pentanone in 700–950 Torr of N₂/O₂ diluent at 297–515 K. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 343–354.

Résumé

Ce travail a été réalisé avec l'objectif d'apporter des informations pertinentes sur le devenir atmosphérique de deux familles de composés organiques volatils oxygénés (COVO) multifonctionnels, les hydroxycétones et les aldéhydes insaturés, pour compléter les modèles atmosphériques aussi bien pour les prévisions de qualité de l'air que pour l'élaboration des textes réglementaires. Les investigations sur la réactivité des composés choisis ont été réalisées dans une chambre de simulation atmosphérique souple associée à plusieurs techniques d'analyse spectroscopique et chromatographique. Ce travail fournit la première étude cinétique et mécanistique de la photolyse de 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone (4H4M2P) et la première détermination de la constante de vitesse pour la réaction des atomes de Cl avec 4H4M2P. Les fréquences de photolyse de 4-hydroxy-3-hexanone (4H3H) et 5-hydroxy-2-pentanone (5H2P) ont aussi été déterminées. Ces mesures ont permis d'estimer les durées de vie atmosphériques des trois composés par photolyse qui s'échelonnent de 7 à 28 jours. L'identification des principaux produits de photolyse de 4H4M2P, l'acétone (121±4)% et le formaldéhyde (20±1)%, a permis de proposer un mécanisme de photolyse incluant un processus de réarrangement intramoléculaire de type Norrish II. Dans une deuxième partie, l'étude de la cinétique de photolyse de deux aldéhydes insaturés, le trans-2-hexenal (T2H) et le trans-2-pentenal (T2P) a été amorcée. La constante de vitesse estimée pour la photolyse du T2H ($(1,2\pm 0,6)\times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$) indique que la photodissociation du T2H sera négligeable dans l'atmosphère. L'ensemble des données obtenues montrent que la réactivité des COVO par photolyse est fortement liée à leur structure.

Mots-clés: Chimie atmosphérique, composés organiques volatils oxygénés et multifonctionnels (COVO), chambre de simulation atmosphérique souple, photolyse, chlore, cinétique, mécanisme, rendement quantique, temps de vie, structure-réactivité

Abstract

This work was carried out with the objective of providing relevant information on the atmospheric fate of two families of multifunctional oxygenated volatile organic compounds (OVOCs), hydroxyketones and unsaturated aldehydes, to complement atmospheric models for air quality forecasts and for the drafting of regulations. The reactivity of the selected compounds was carried out in a flexible atmospheric simulation chamber equipped with various analytical techniques. The present work provides the first kinetic and mechanistic study of 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone (4H4M2P) photolysis and the first determination of the relative rate coefficient for the reaction of Cl atoms with 4H4M2P. The photolysis frequencies of 4-hydroxy-3-hexanone (4H3H) and 5-hydroxy-2-pentanone (5H2P) were also determined. These measurements enable estimating the atmospheric lifetimes of the three compounds by photolysis which ranged from 7 to 28 days. The main photolysis products of 4H4M2P were acetone (121±4)% and formaldehyde (20±1)%. These results allowed us to propose a mechanistic scheme for photolysis including a Norrish II intramolecular rearrangement process. In a second part, the preliminary study of photolysis kinetics of two unsaturated aldehydes, trans-2-hexenal (T2H) and trans-2-pentenal (T2P) was carried out. The estimated rate constant for photolysis of T2H ($(1.2\pm 0.6)\times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$) indicates that the photodissociation of T2H is negligible in the atmosphere. All the data obtained show that the photolytic reactivity of OVOCs is strongly linked to their structure.

Keywords: Atmospheric chemistry, multifunctional oxygenated volatile organic compounds (OVOCs), atmospheric simulation chamber, photolysis, chlorine, kinetics, mechanism, quantum yield, lifetime, structure-reactivity.