

Les cyanopolyynes : de la chimie interstellaire à la synthèse organique

Yann Trolez

9 mai 2023

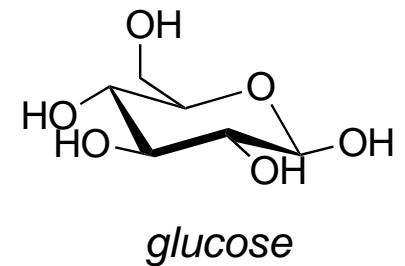
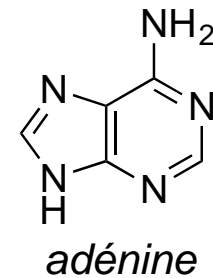
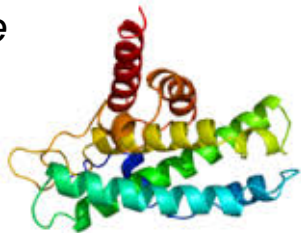
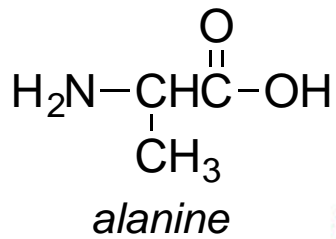
Journée de chimie X-ENS-ESPCI 2023

*Equipe CORINT, Institut des Sciences Chimiques de Rennes
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes*

L'exobiologie

Exobiologie : étude des origines de la vie sur Terre (ou ailleurs)

Il y a 3 niveaux d'étude :

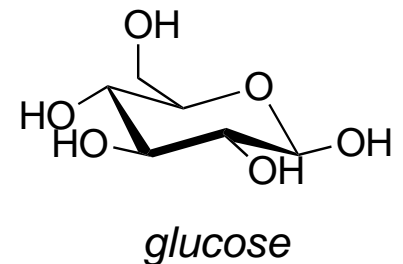
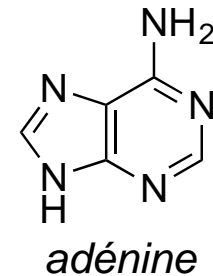
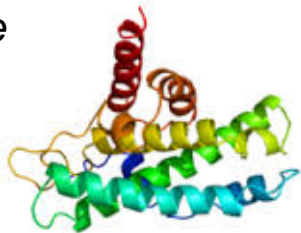
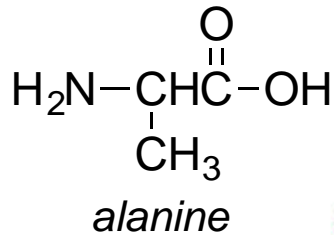


L'exobiologie

Exobiologie : étude des origines de la vie sur Terre (ou ailleurs)

Il y a 3 niveaux d'étude :

- Comment sont apparues les briques de la vie sur Terre (acides aminés, nucléobases, etc...) ?
- Comment ces briques se sont assemblées pour former des systèmes complexes (protéines, ADN, etc...) ?
- Comment ces systèmes complexes se sont assemblés pour former des organismes vivants ?

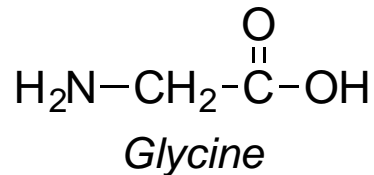


Comment les briques de la vie se sont-elles formées?

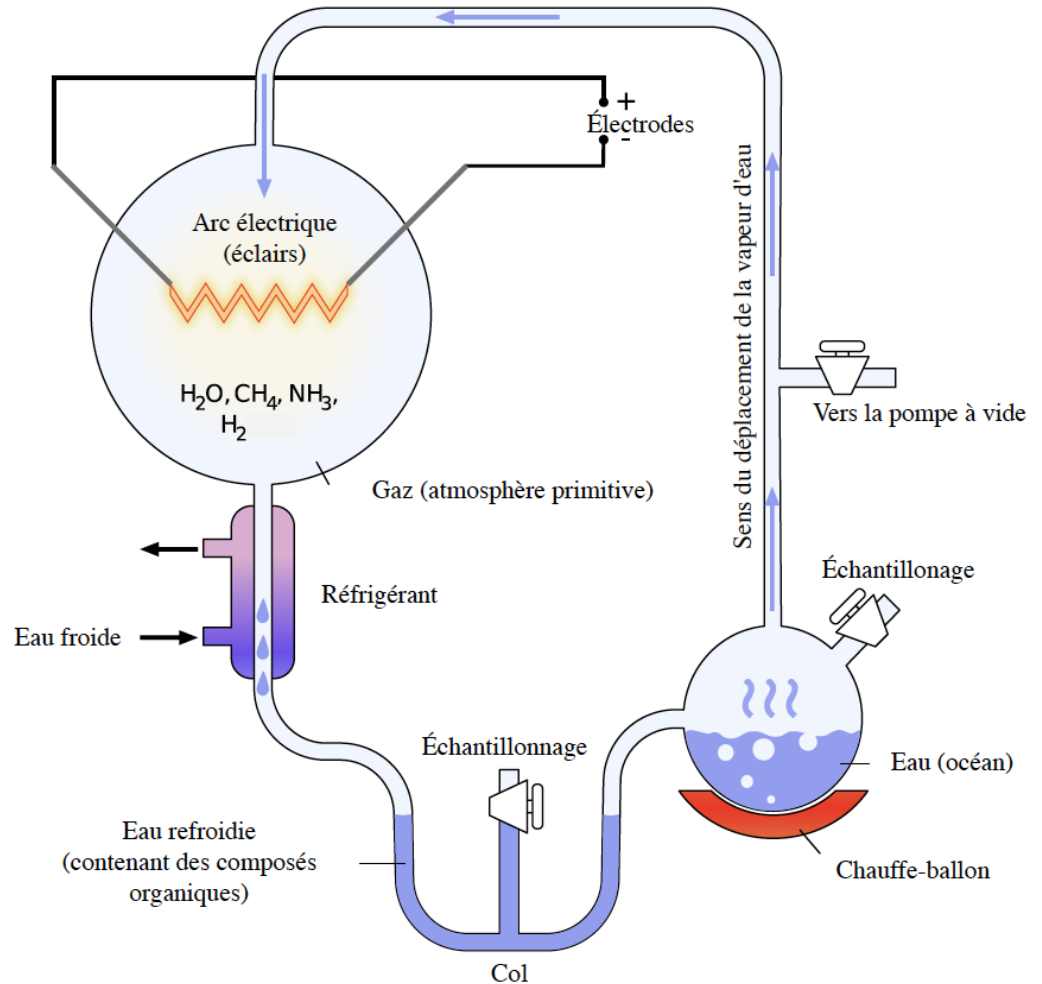
Expérience de Miller : 1953

Mélange de molécules très simples (H_2O , CH_4 , NH_3 et H_2) soumises à des décharges électriques simulant de l'orage

Formations de quelques acides aminés dont la glycine, et d'autres composés organiques pertinents pour l'émergence de la vie.



Mais la composition du mélange a été contestée : trop de méthane, pas de CO_2 .



Les briques de la vie ont-elles été apportées sur Terre?

Age de la Terre : 4,5 milliards d'années

Plus anciennes traces de vie sur Terre : entre 3,3 et 3,8 milliards d'années

Il y a 4 milliards d'années : grand bombardement météoritique

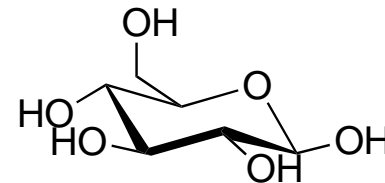
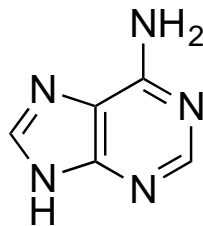
Théorie de la **panspermie** originale : la vie s'est formée ailleurs puis a été apportée sur Terre (sous forme de **bactéries**) par des météorites

⇒ Jugée peu crédible par la communauté scientifique



Théorie de la **panspermie** actuelle : les météorites n'ont pas apporté des bactéries mais des **molécules** nécessaires à l'apparition de la vie sur Terre

Molécules nécessaires : acides aminés, sucres, bases azotées, ou tous les possibles précurseurs



La météorite de Murchison



En 1969, une météorite tombe en Australie près du village de Murchison. Immédiatement ramassée et analysée (en évitant toute contamination humaine)

On y retrouve de nombreuses molécules carbonées.

Parmi celles-ci, 70 acides aminés dont **plusieurs acides aminés biologiques** + des **bases azotées**.



Pour la première fois, on montre que des molécules organiques constituant les organismes vivants peuvent être formées dans l'espace et être apportées sur Terre par des météorites.

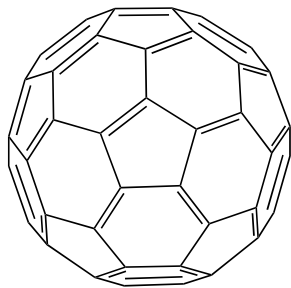
⇒ C'est un tournant dans la conception de l'origine de la vie et un fort soutien à la théorie de la panspermie moderne.

⇒ Cela a incité la communauté scientifique à rechercher (et comprendre) l'existence de molécules organiques ailleurs que sur Terre.

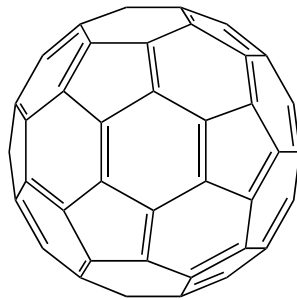
Molécules détectées dans le milieu interstellaire

Plus de 280 molécules ont été détectées dans le milieu interstellaire (nuages moléculaires) :

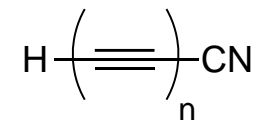
- molécules inorganiques (NH_3 , H_2O , CO , H_2 , H_2S , TiO_2 , etc...)
- molécules organiques :
 - molécules courantes (formaldéhyde, méthanol, acide formique, acétonitrile, etc...)
 - radicaux and ions (HCO^+ , C_2H , HC_4^-)
 - molécules "complexes"



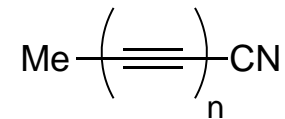
C₆₀



C₇₀



Cyanopolyynes



Méthylcyanopolyynes

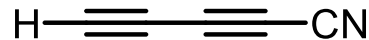
Les cyanopolyynes et les méthylcyanopolyynes

Les **cyanopolyynes** : famille de molécules constituée de triples liaisons conjuguées terminées par un groupement nitrile. Cinq d'entre elles ont été détectées dans le milieu interstellaire.

1971



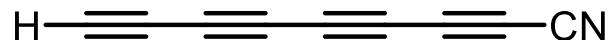
1976



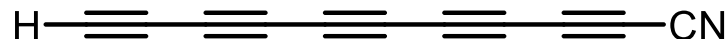
1978



1978



1997



Les **méthylcyanopolyynes** : analogues méthylés des cyanopolyynes. Seuls trois d'entre eux ont été détectés dans le milieu interstellaire.

1984



2006



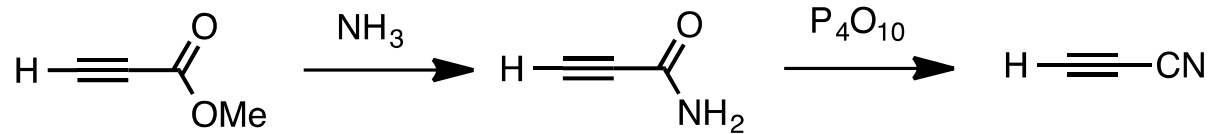
2022



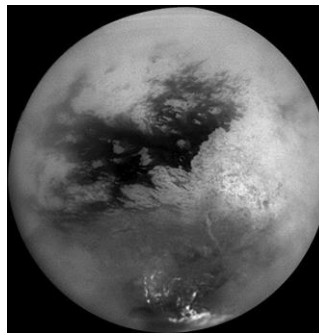
Le cyanoacétylène HC₃N

→ Souvent considéré comme une molécule prébiotique

→ Synthétisé pour la 1^{ère} fois en 1910 par Moureu and Bongrand



→ Détecté dans le milieu interstellaire en 1971, dans diverses régions de l'espace, mais également dans la queue des comètes et assez abondamment sur Titan (satellite de Saturne).



C. Moureu, J. C. Bongrand, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1910**, 151, 946-948

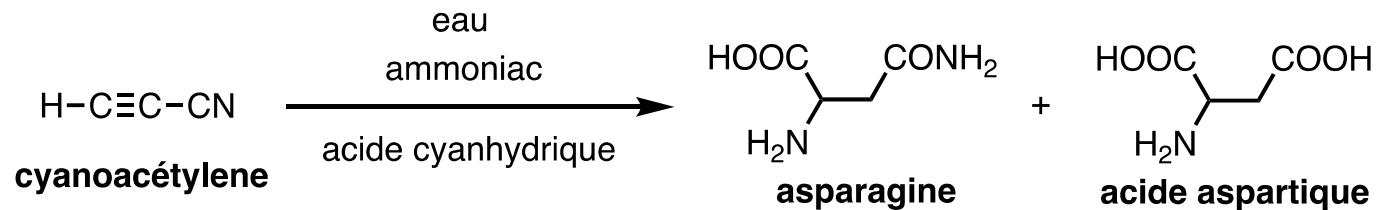
B. E. Turner, *Astrophys. J.* **1971**, 163, L35-L39

V. G. Kunde, A. C. Aikin, R. A. Hanel, D. E. Jennings, W. C. Maguire, R. E. Samuelson, *Nature* **1981**, 292, 686-688

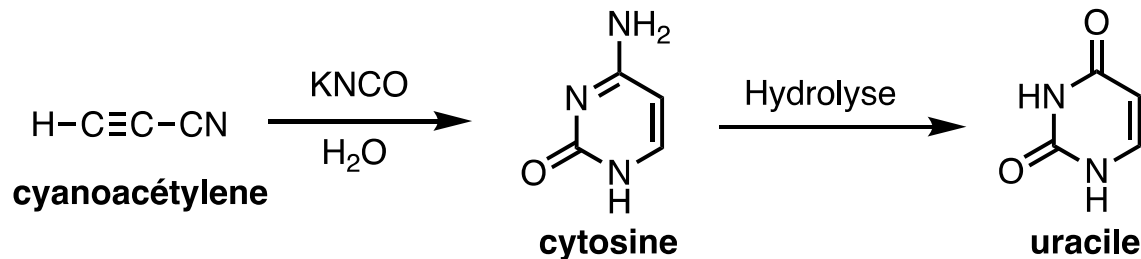
Le cyanoacétylène prébiotique?



En présence d'eau, d'ammoniac et d'acide cyanhydrique, transformation en acides aminés biologiques : l'**asparagine** et l'**acide aspartique**.

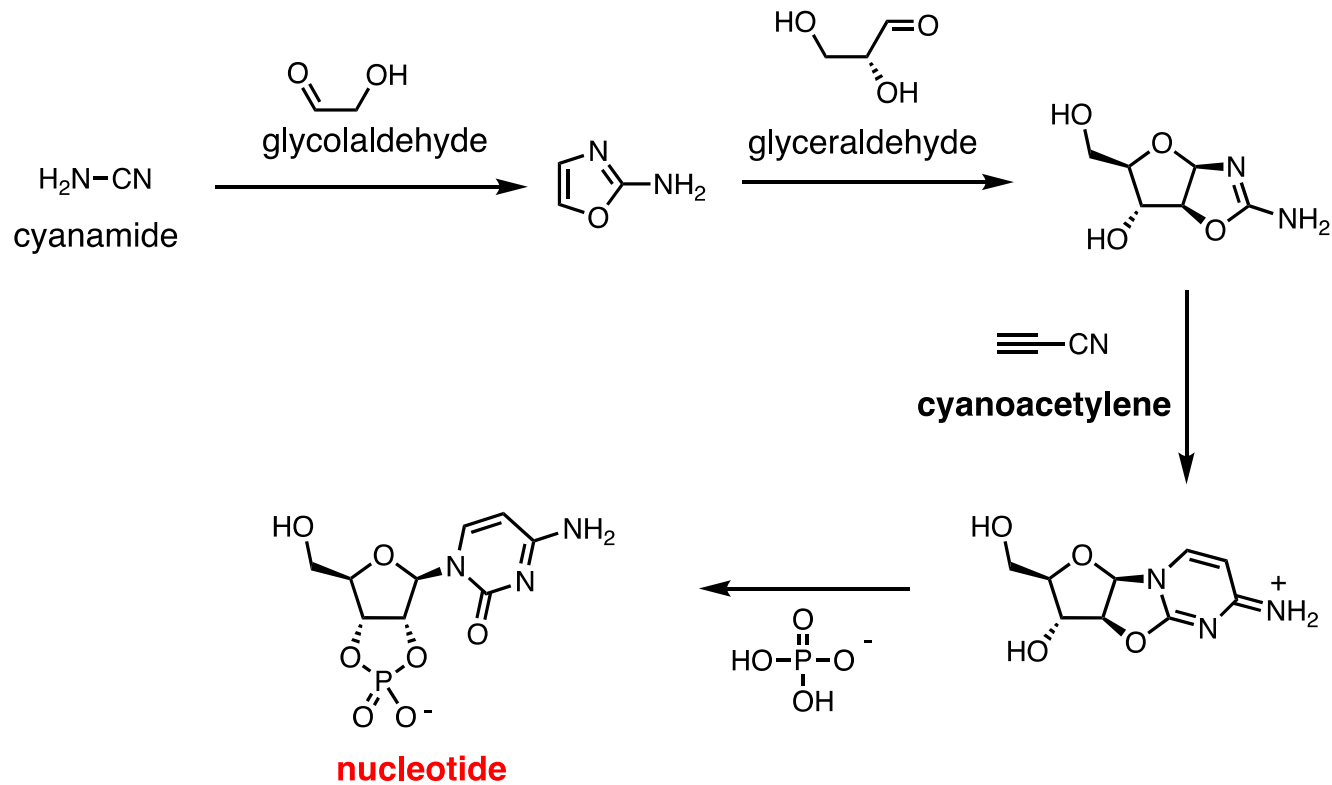


Dans certaines conditions, le cyanoacétylène peut également donner de la **cytosine** et de l'**uracile**, deux constituants de l'**ADN** et/ou de l'**ARN**.



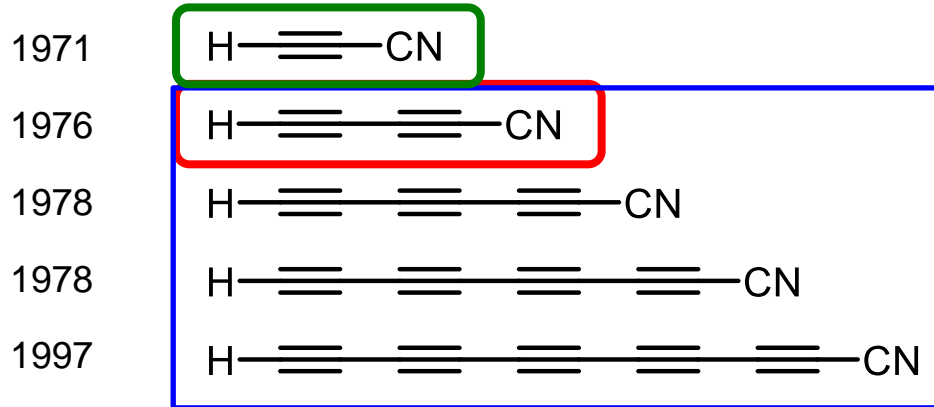
Le cyanoacétylène prébiotique?

Souvent utilisé en chimie prébiotique pour expliquer la formation prébiotique de nucléotides :

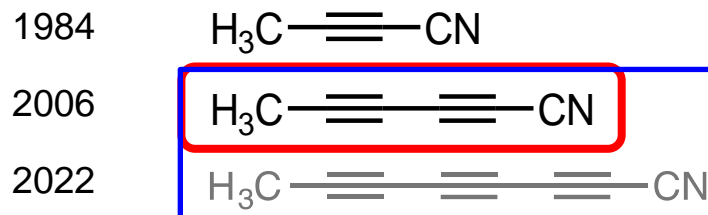


Les cyanopolyynes et les méthylcyanopolyynes

Les **cyanopolyynes** : famille de molécules constituée de triples liaisons conjuguées terminées par un groupement nitrile. Cinq d'entre elles ont été détectées dans le milieu interstellaire.



Les **méthylcyanopolyynes** : analogues méthylés des cyanopolyynes. Seuls trois d'entre eux ont été détectés dans le milieu interstellaire.



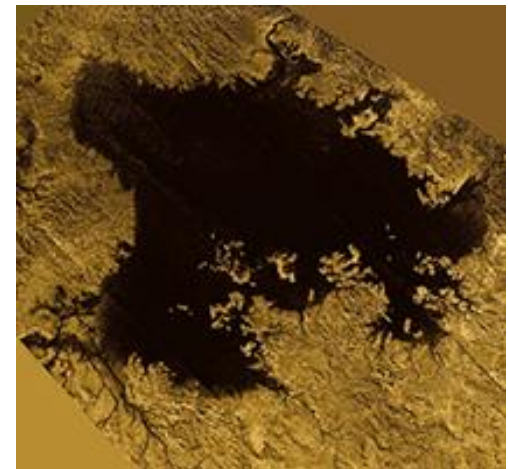
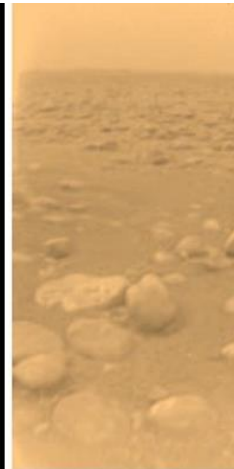
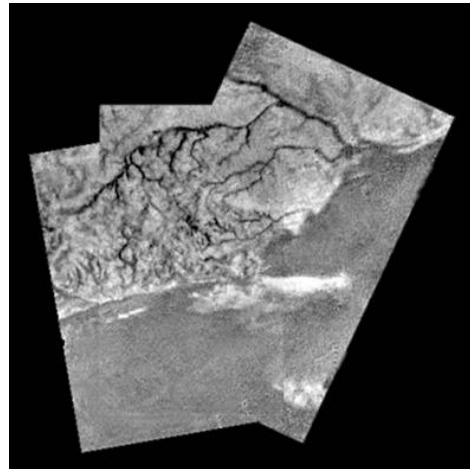
Le cyanobutadiyne HC₅N



- Détecté dans le milieu interstellaire en 1976
- Peut-être présent sur Titan d'après certains modèles
- Pour confirmer cette hypothèse : nécessité de le synthétiser (pur) et de le caractériser par IR
- Puis d'utiliser les données de la mission Cassini-Huygens mission (2005-2017)
- Réactivité et stabilité inconnues



Huygens



Cassini

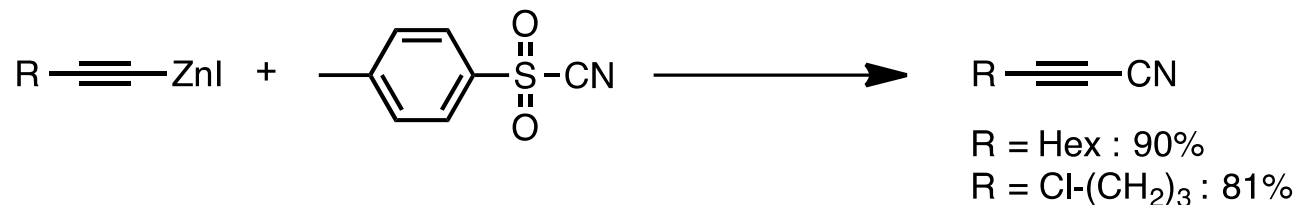
L. W. Avery, N. W. Broten, J. M. MacLeod, T. Oka, H. W. Kroto, *Astrophys.J.* **1976**, 205, L173-L175

E. De Vanssay, M.-C. Gazeau, J.-C. Guillemin, F. Raulin, *Planet. Space sci.* **1995**, 43, 25-31

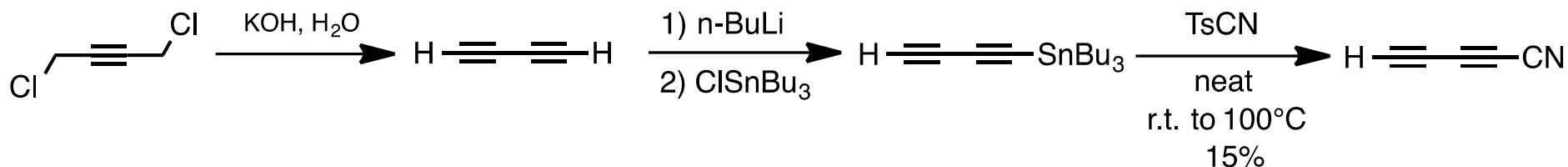
Synthèse du cyanobutadiyne



Cyanation de Knochel :



Stratégie appliquée à la synthèse du cyanobutadiyne :



- Le rendement de la dernière est mauvais (accès à quelques dizaines de mg) et pas facile à reproduire



- Cependant, 1ère fois que ce composé était obtenu pur



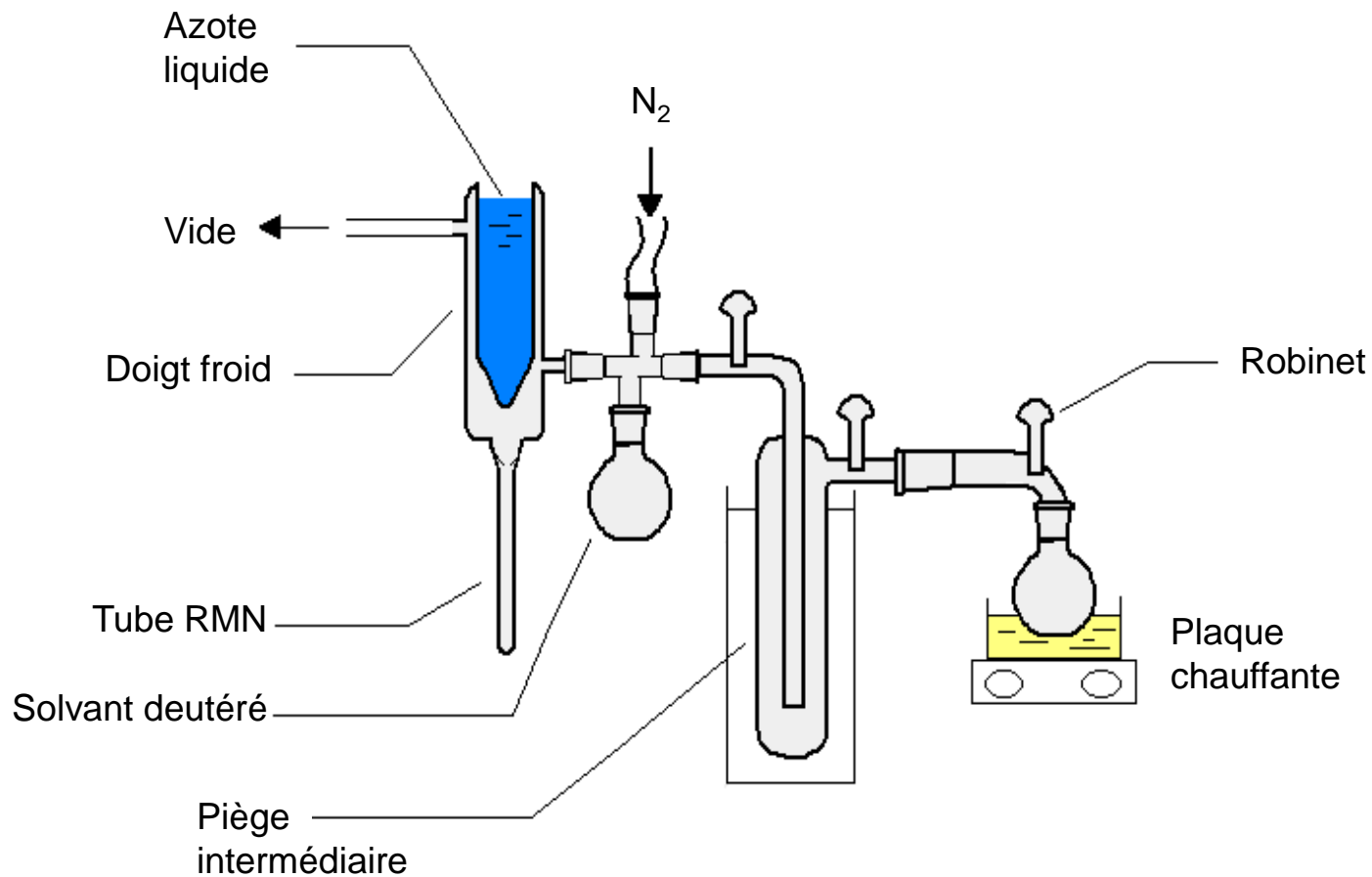
- Caractérisé de manière non ambiguë (RMN ¹H et ¹³C), spectrométrie de masse



- Comme anticipé, composé très instable (décomposition à partir de -40°C)

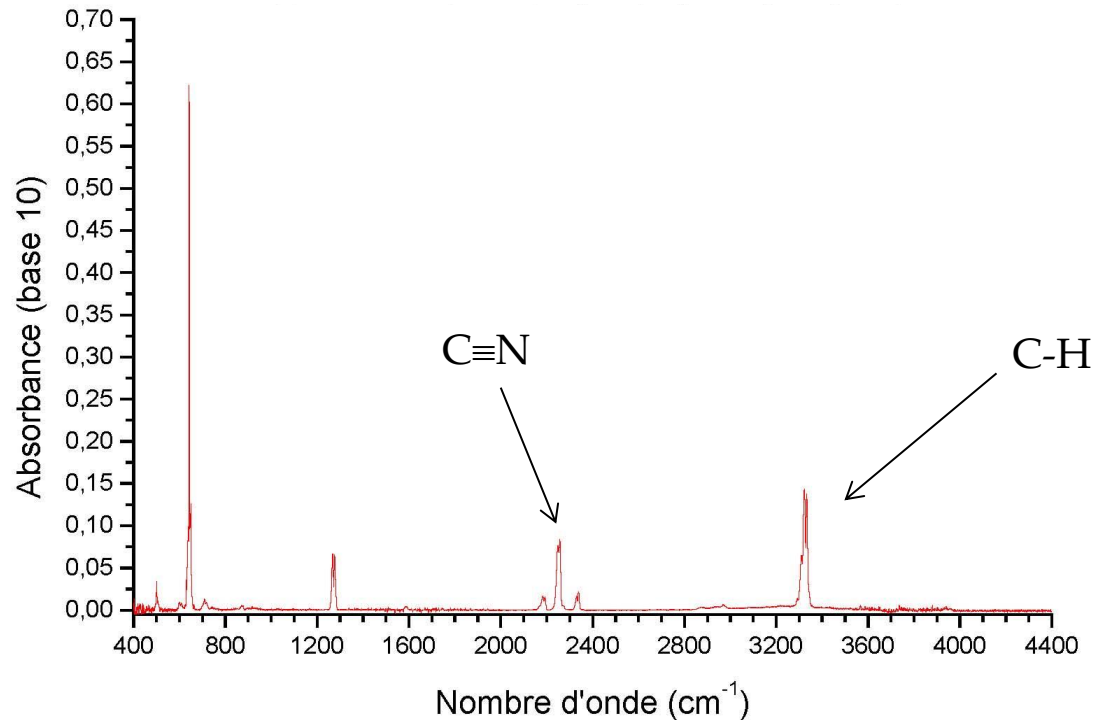
La technique de la ligne de vide

Permet l'isolement de produits instables et volatiles



Spectre du cyanobutadiyne en phase gazeuse

En collaboration avec Yves Bénilan et François Raulin du LISA (Créteil) :

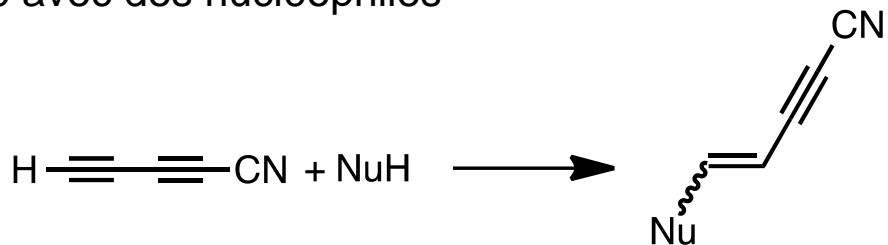


→ Devait permettre la quantification du cyanobutadiyne sur Titan mais jamais détecté (pas encore)...

Réactivité du cyanobutadiyne

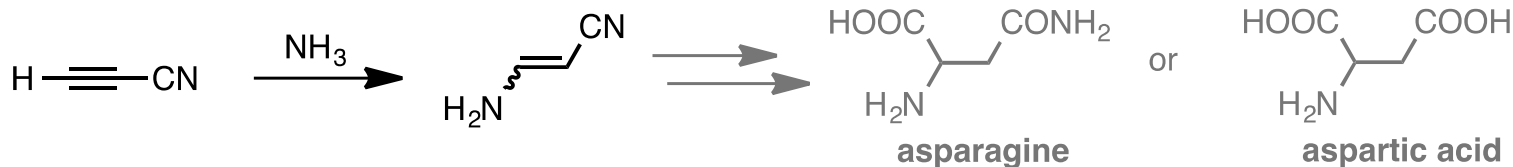


Réactivité avec des nucléophiles



→ Exclusivement additions 1,6 (isomères E / Z)

→ Comparaison avec le cyanoacétylène (addition 1,4):



Y. Trolez, J.-C. Guillemin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7224-7226

J.-C. Guillemin, Y. Trolez, A. Moncombes, *Adv. Space Res.* **2008**, *42*, 2002-2007

R. A. Sanchez, J. P. Ferris, L. E. Orgel, *Science*, **1966**, *154*, 784-785

Formation du cyanobutadiyne dans le milieu interstellaire



Comment le cyanobutadiyne peut-il être formé dans le milieu interstellaire ?

→ Dans l'espace, vide poussé et températures très basses, mais radiations UV intenses

⇒ Radicaux facilement formés et peuvent survivre longtemps

Idée : le cyanobutadiyne pourrait être formés à partir de composés acétyléniques simples en phase gaz sous irradiation UV

Pour tester cette hypothèse, irradiation UV de plusieurs mélanges binaires de composés gazeux présents dans le milieu

→ Composés utilisés : - **Cyanoacétylène** $\text{H} \equiv \text{C} - \text{CN}$

- Acétylène $\text{H} \equiv \text{C} - \text{H}$

- **Dicyanoacétylène** $\text{NC} \equiv \text{C} - \text{CN}$

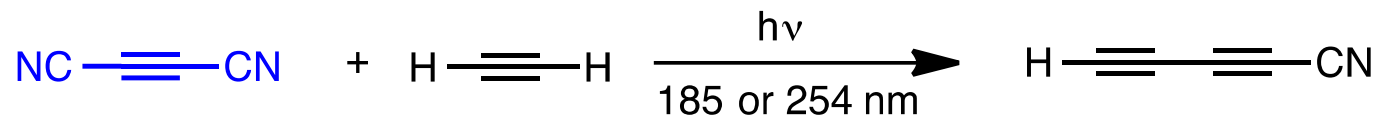
- Butadiyne $\text{H} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$

Expériences d'irradiation

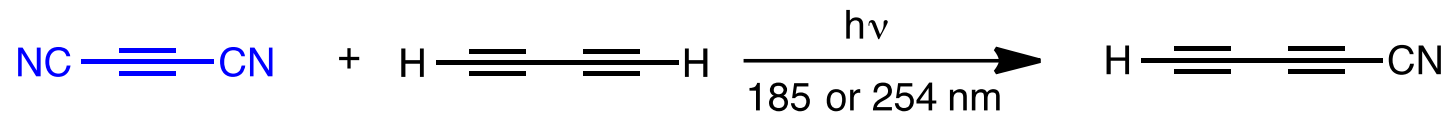


2 longueurs d'onde utilisées : **185** and **254** nm

- Dicyanoacétylène and acétylène



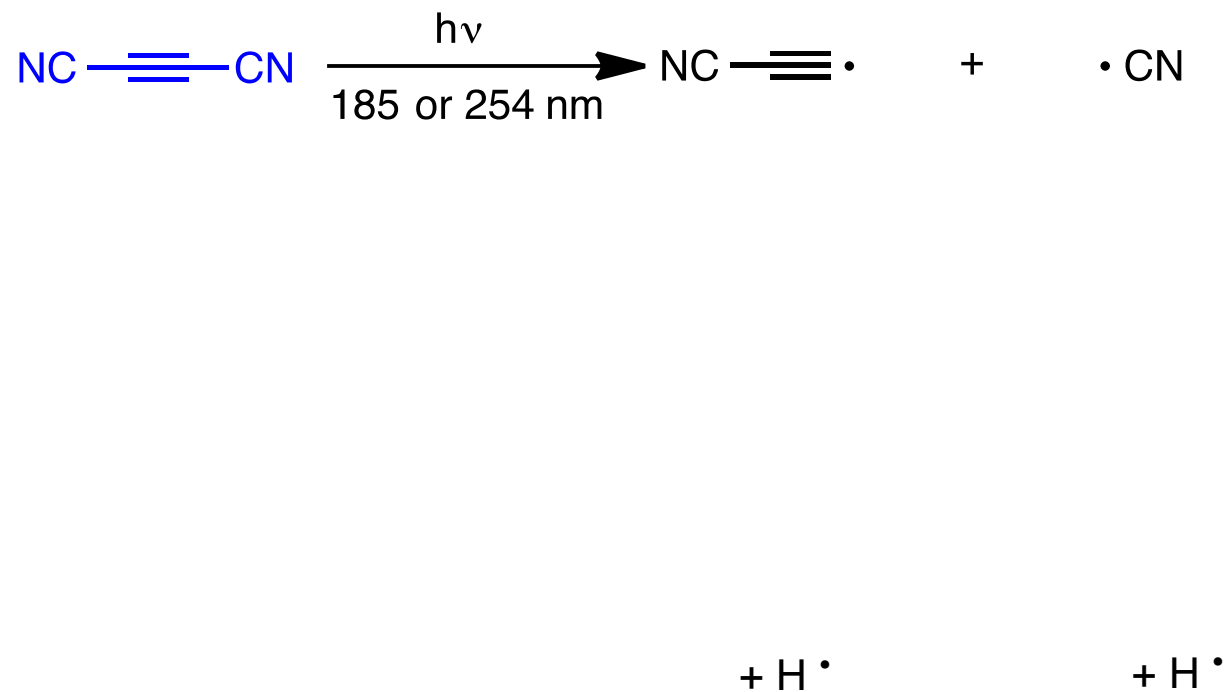
- Dicyanoacétylène and butadiyne



Expériences d'irradiation



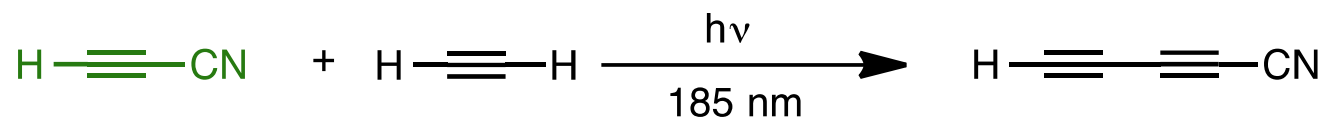
→ Mécanisme supposé :



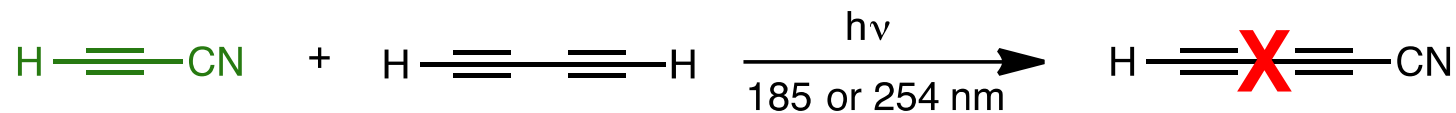
Expériences d'irradiation



- Cyanoacétylène and acétylène



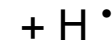
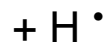
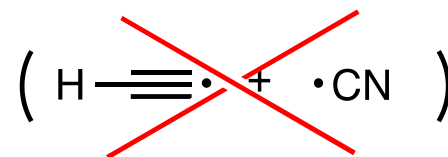
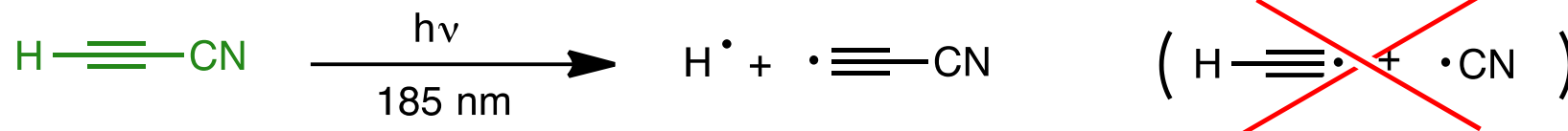
- Cyanoacétylène and butadiyne



Expériences d'irradiation



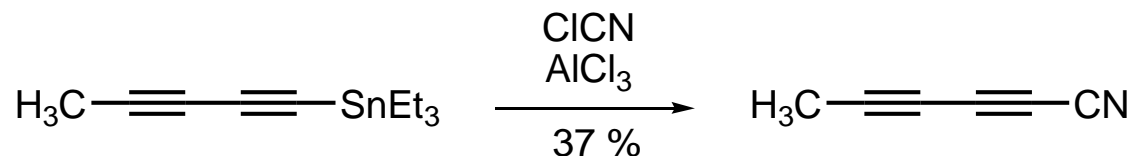
→ Explication : rupture de la liaison C-H du cyanoacétylène seulement en-dessous de 240 nm



Le méthylcyanobutadiyne MeC_5N



- Détecté dans le milieu interstellaire en 2006.
- Alors que le méthylcyanoacétylène MeC_3N est bien connu, ce n'est pas le cas du méthylcyanobutadiyne, d'où l'idée de l'étudier.
- Une première synthèse avait déjà été proposée par le groupe de Kroto mais elle utilisait des composés très toxiques :



N. W. Broten, J. M. MacLeod, L. W. Avery, W. M. Irvine, B. Höglund, P. Friberg, and A. Hjalmarsen, *Astrophys. J.* **1984**, 276, L25-L29

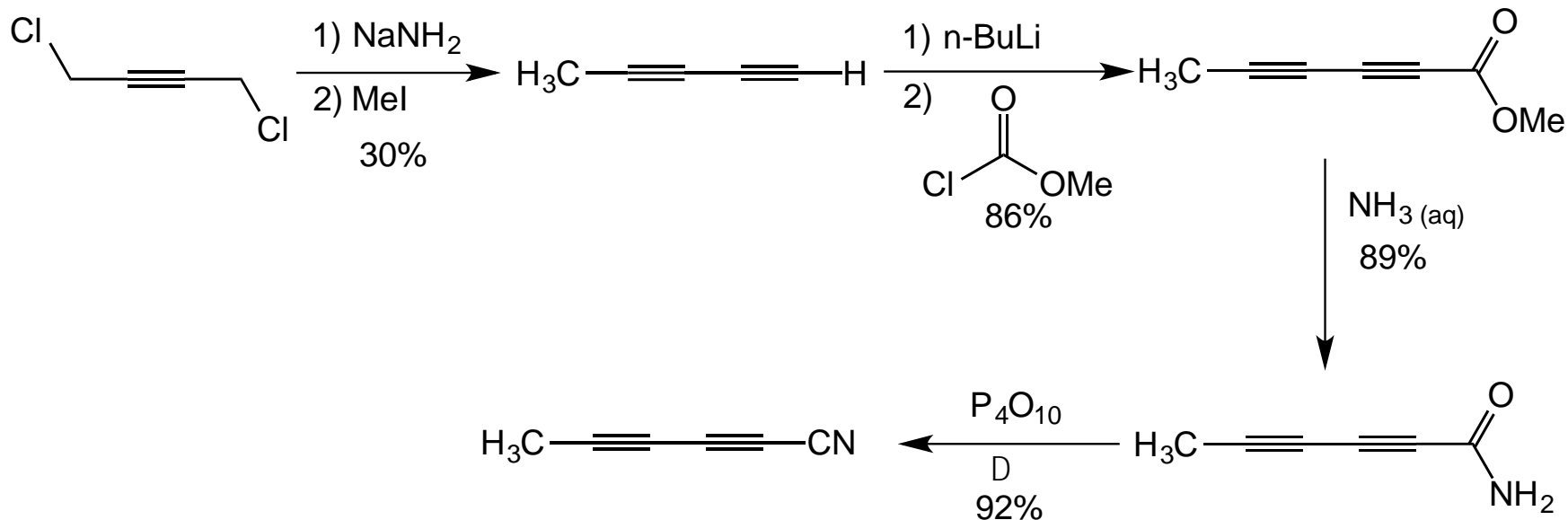
L. E. Snyder, J. M. Hollis, P. R. Jewell, F. J. Lovas, and A. Remijan, *Astrophys. J.* **2006**, 647, L412-L417

A. J. Alexander, H. W. Kroto, M. Maier, and D. R. M. Walton, *J. Mol. Spectrosc.* **1978**, 70, 84-94

Nouvelle synthèse du méthylcyanobutadiyne (1)



Approche similaire à celle de Moureu and Bongrand :



• Rendement de la dernière étape bien meilleure que Kroto

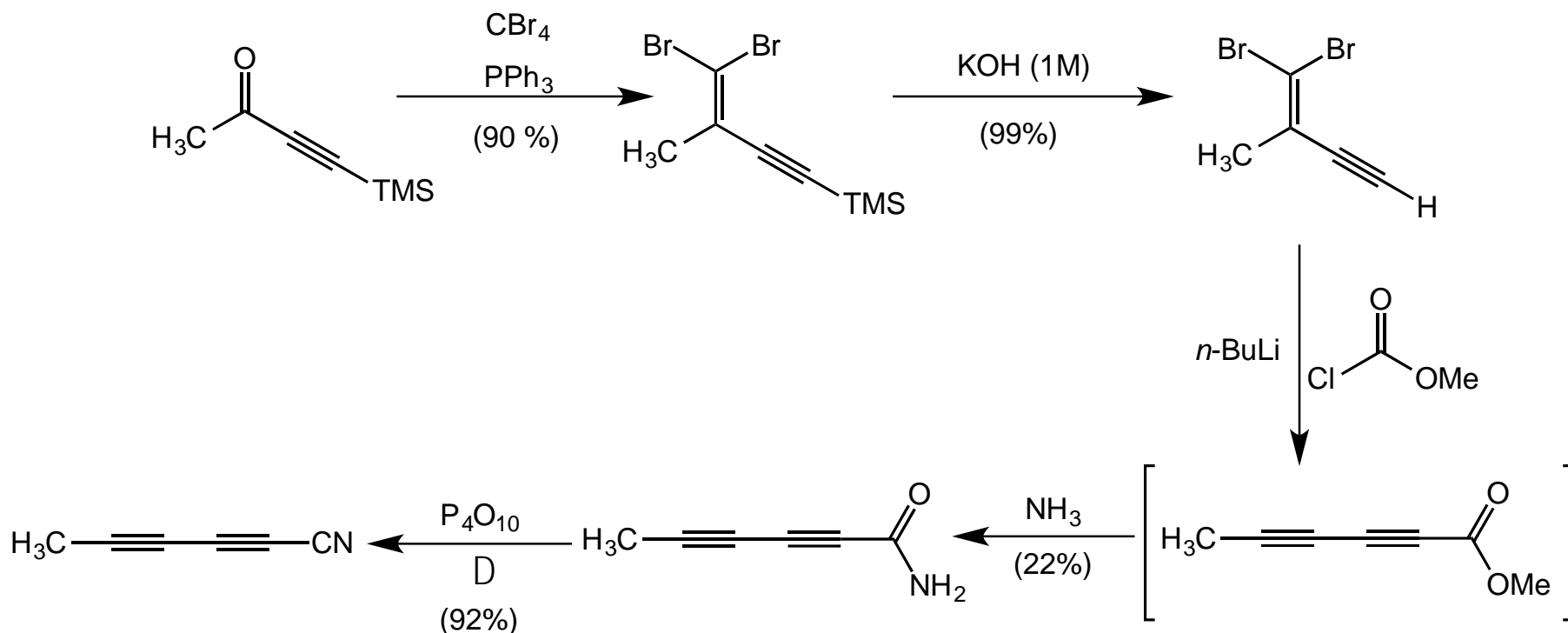


• La préparation du pentadiyne est compliquée...

Nouvelle synthèse du méthylcyanobutadiyne (2)

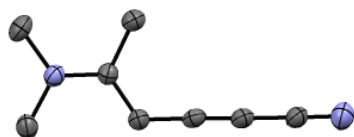
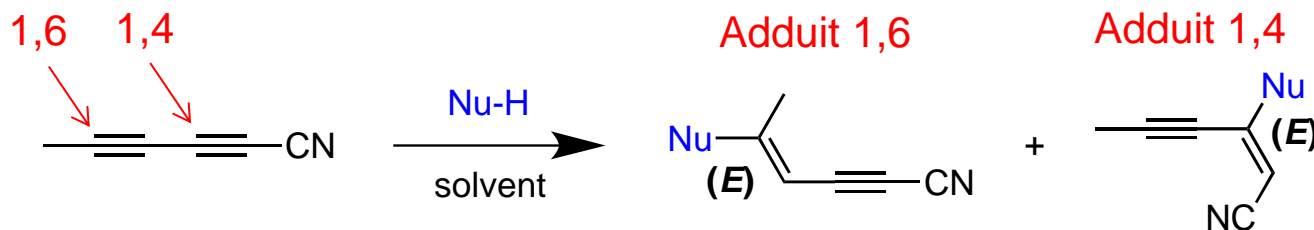


Approche alternative (sans pentadiyne) :

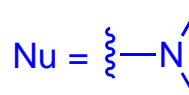


- ☺ • La synthèse du pentadiyne est évitée
- ☺ • Le rendement global reste à peu près le même (18% vs 20%)

Réactivité du méthylcyanobutadiyne

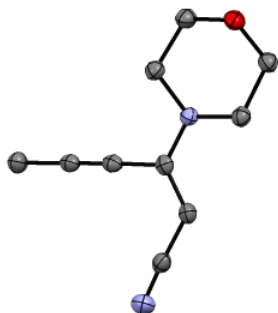


THF:
MeOH:



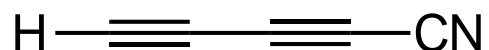
82%
28%

traces
55%

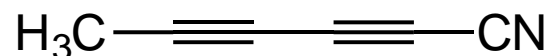
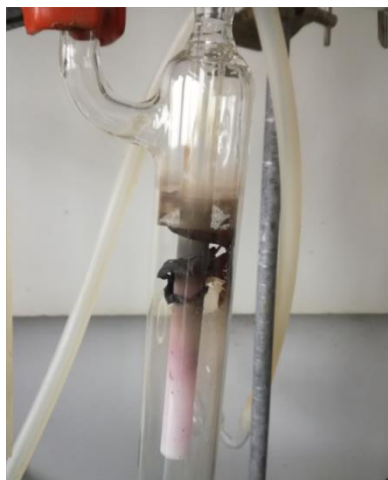


- Uniquement des isomères E
- Additions 1,4 et 1,6
- Important effet de solvant

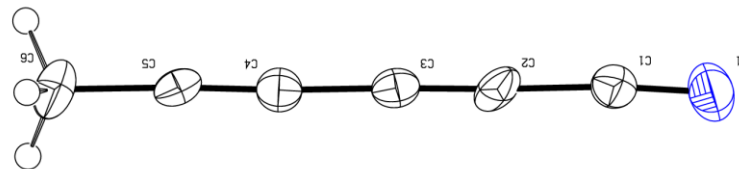
Comparaison cyanobutadiyne / méthylcyanobutadiyne



- Réactivité : addition 1,6 (Z / E)
- Se décompose à -40°C



- Réactivité : additions 1,4 et 1,6 (E)
- Point de fusion : 92°C
- Structure aux rayons X



⇒ Une petite différence de structure, mais une grande différence de stabilité et de réactivité !

Formation du méthylcyanobutadiyne dans le milieu interstellaire

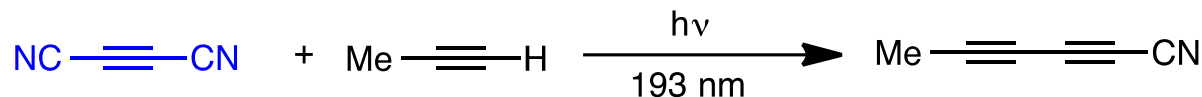
- Mêmes expériences de photolyses que le cyanobutadiyne.

- Composés testés :

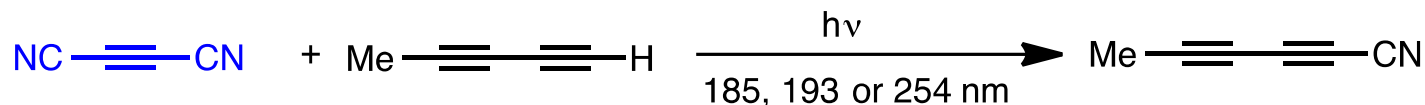
- cyanoacétylène	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$
- propyne	$\text{Me}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
- dicyanoacétylène	$\text{NC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$
- 1,3-pentadiyne	$\text{Me}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

- 3 longueurs testées : **185**, **193** and **254** nm

- Dicyanoacétylène et propyne:

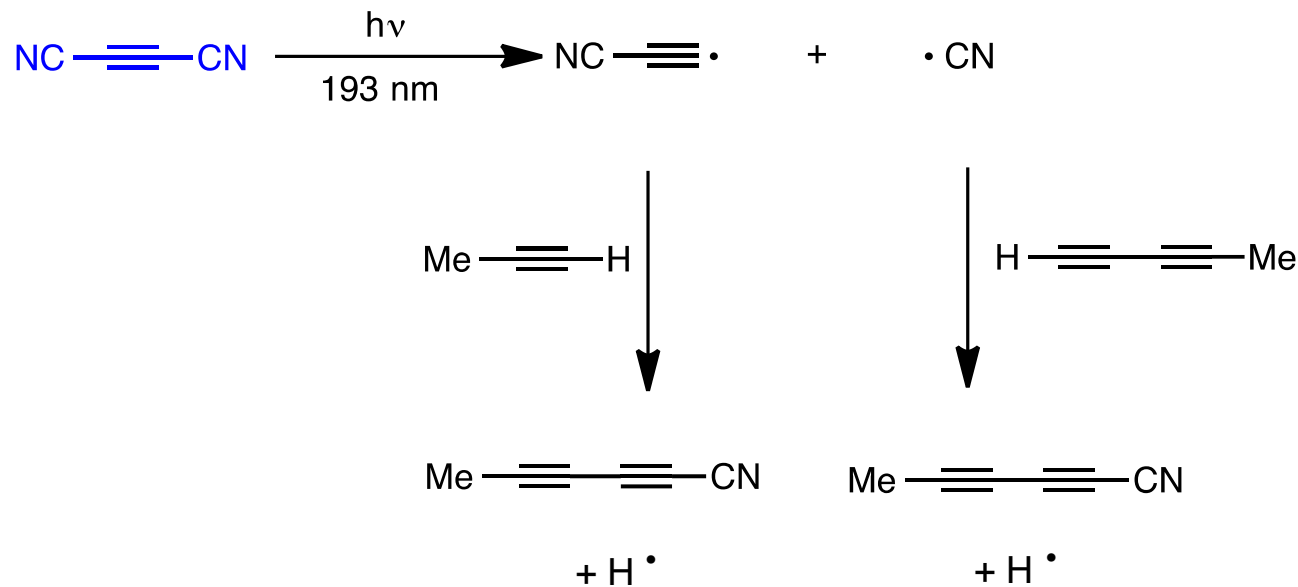


- Dicyanoacétylène and pentadiyne :

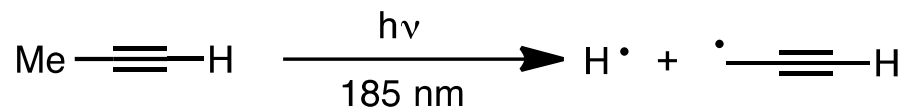


Expériences d'irradiation

Mécanisme supposé :

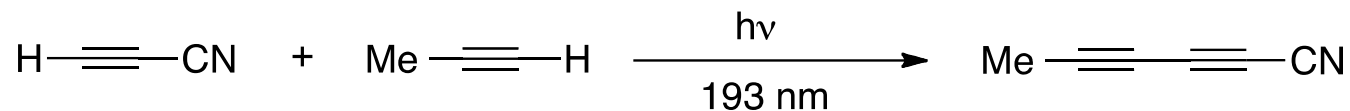


A 185 nm, probable formation d'un radical indésirable :

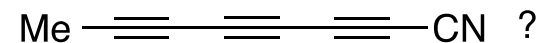
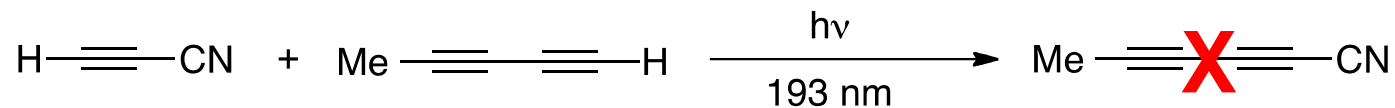


Expériences d'irradiation

- Cyanoacétylène et propyne :

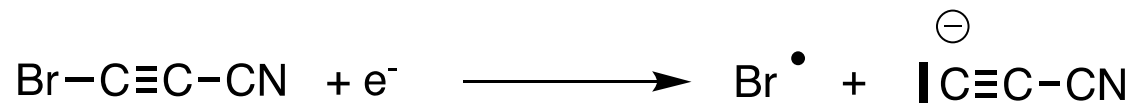


- Cyanoacétylène et pentadiyne :



L'anion du cyanobutadiyne C_5N^-

- Détecté dans le milieu interstellaire en 2008.
- Collaboration avec des physiciens : bombardement de molécules en phase gazeuse par un faisceau d'électrons.
- Etude de sa réactivité.
- Etude préalable de C_3N^- à partir de BrC_3N .

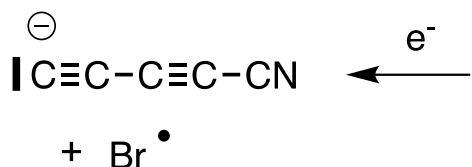
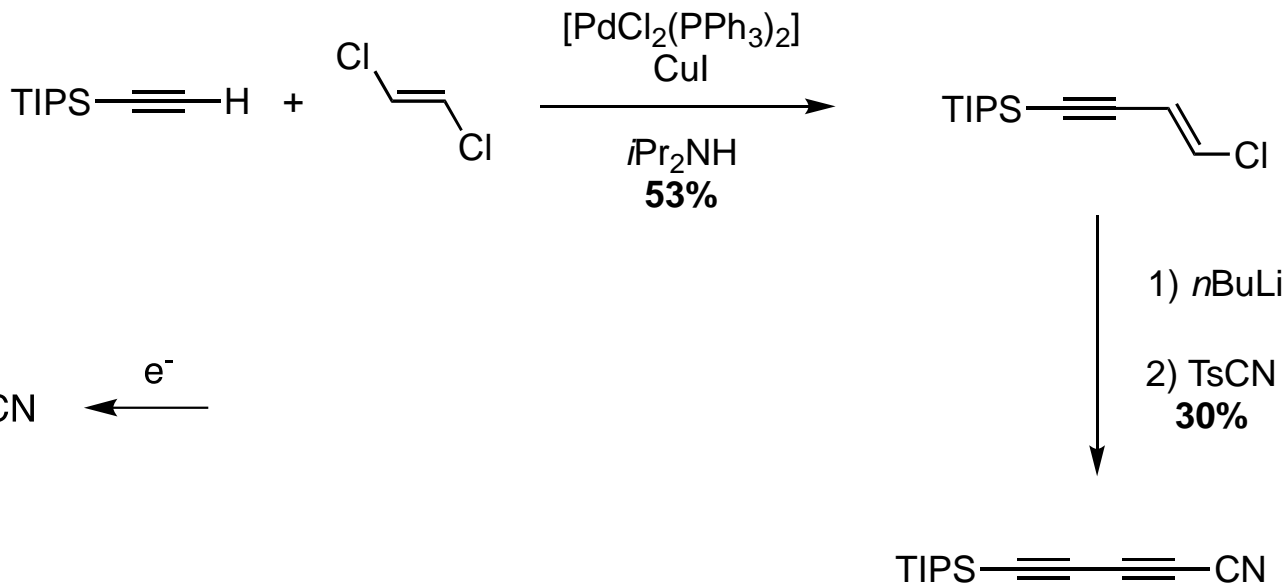


⇒ Idée : réaliser la même expérience avec BrC_5N pour former C_5N^-

J. Cernicharo, M. Guélin, M. Agundez, M. C. McCarthy, P. Thaddeus, *ApJ* **2008**, 688, L83-L86

J. Bourgalais, N. Jamal-Eddine, B. Joalland, M. Capron, M. Balaganesh, J.-C. Guillemin, S. D. Le Picard, A. Faure, S. Carles, L. Biennier, *Icarus* **2016**, 271, 194-201

Synthèse du bromocyanobutadiyne et formation de C_5N^-



- L'iodocyanobutadiyne est plus stable que bromocyanobutadiyne
- Le bromocyanobutadiyne a permis la formation de l'anion C_5N^- avec l'aide d'un faisceau d'électrons
- C_5N^- , dans certaines conditions de pression et de température, fait partie des systèmes "non arrhéniens".

Conclusions et perspectives

- De nouvelles synthèses de HC₅N et MeC₅N ont été développées
- Structures proches mais réactivité et stabilité très différentes
- Des expériences de photolyses tendent à montrer que leur formation dans le milieu interstellaire est possible à partir de composés organiques simples
- Prochaines cibles : HC₇N and MeC₇N



En attendant la prochaine mission vers Titan : **Dragonfly**...

La mission Dragonfly : retour sur Titan

Prochaine mission : **Dragonfly** (décollage en 2027, atterrissage en 2034).



Remerciements

Equipe CORINT

Jean-Claude Guillemin

Nicolas Kerisit

Cédric Rouxel

Sophie Colombel-Rouen

Jean-Paul Guégan

Alexandre Quelhas

Collaborations

Yves Bénilan (Université de Créteil)

François Raulin (Université de Créteil)

Ludovic Biennier (Université Rennes 1)

Sophie Carles (Université Rennes 1)



Structures RX

Loïc Toupet (Université Rennes 1)



Financements

PCMI (CNRS)

CNES

ANR

