

Hexa-2,3-diynenitrile ($_3\text{HC-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$) et
Hexa-2,3-diynal ($_3\text{HC-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-CH=O}$):
deux composés d'intérêt pour le milieu interstellaire

Cédric Rouxel

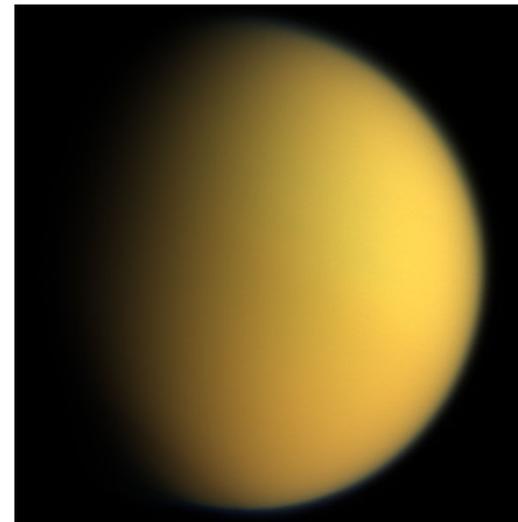
Rencontres de la Société Française d'Exobiologie 2014

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

L'origine de la vie :

Afin de comprendre les processus qui ont rendu possible l'émergence de la vie, il est important :

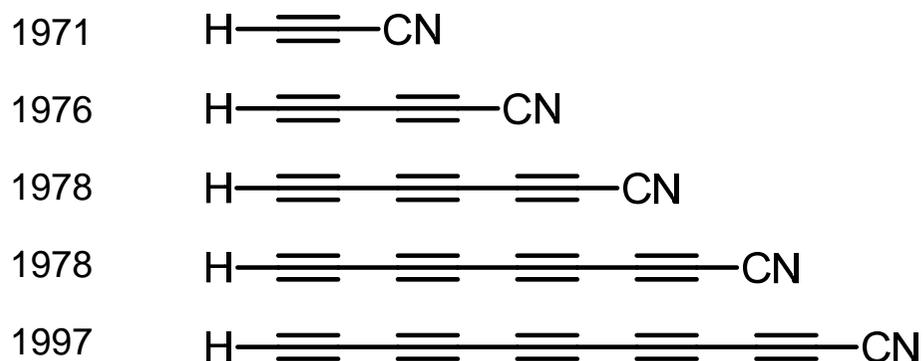
- de connaître les espèces présentes dans le Milieu Interstellaire, sur d'autres objets célestes (Titan, météorites, comètes)
- d'étudier et caractériser ces espèces (Infra-Rouge, Micro-onde)
- de comprendre la réactivité que ces espèces peuvent avoir entre elles



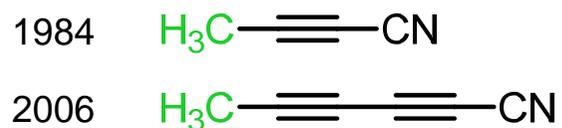
Les cyanopolyynes et les formylpolyynes :

Les **cyanopolyynes** : molécules contenant des triples liaisons conjuguées + un groupement cyano.

Ils constituent la famille la plus abondante dans le milieu interstellaire :
5 d'entre eux ont déjà été détectés.



Les **méthylcyanopolyynes** sont les dérivés **méthylés** des cyanopolyynes. Seulement deux d'entre eux ont été détectés dans le milieu interstellaire:



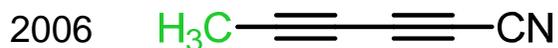
Les cyanopolyynes et les formylpolyynes :

Les **cyanopolyynes** : molécules contenant des triples liaisons conjuguées + un groupement cyano.

Ils constituent la famille la plus abondante dans le milieu interstellaire :
5 d'entre eux ont déjà été détectés.



Les **méthylcyanopolyynes** sont les dérivés **méthylés** des cyanopolyynes. Seulement deux d'entre eux ont été détectés dans le milieu interstellaire:



Pour les **formylpolyynes** : molécules contenant des triples liaisons conjuguées + un groupement aldéhyde.

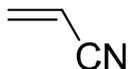
Seul le propynal a été détecté.



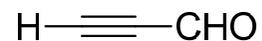
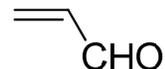
Les cyanopolyynes et les formylpolyynes :

Composés détectés dans le Milieu Interstellaire :

Cyano



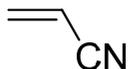
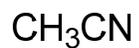
Aldéhyde



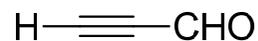
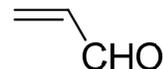
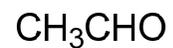
Les cyanopolyynes et les formylpolyynes :

Composés détectés dans le Milieu Interstellaire :

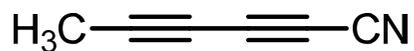
Cyano



Aldéhyde



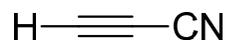
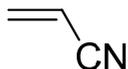
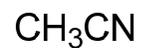
Cyanopolyynes et formylpolyynes détectées dans le Milieu Interstellaire :



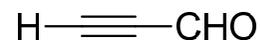
Les cyanopolyynes et les formylpolyynes :

Composés détectés dans le Milieu Interstellaire :

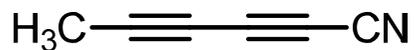
Cyano



Aldéhyde



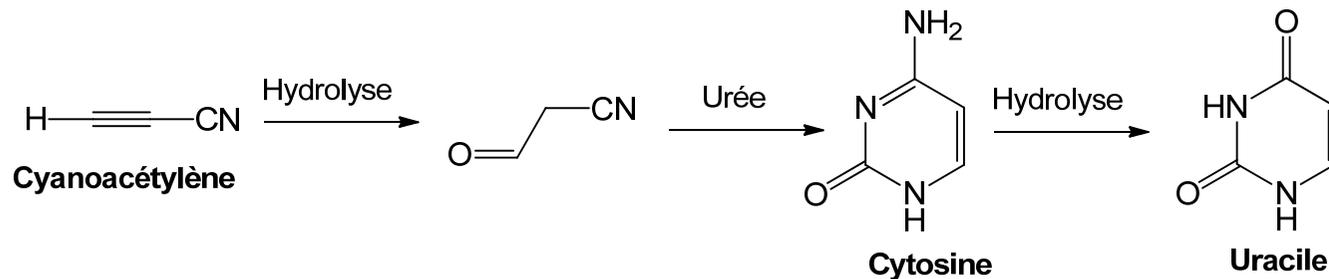
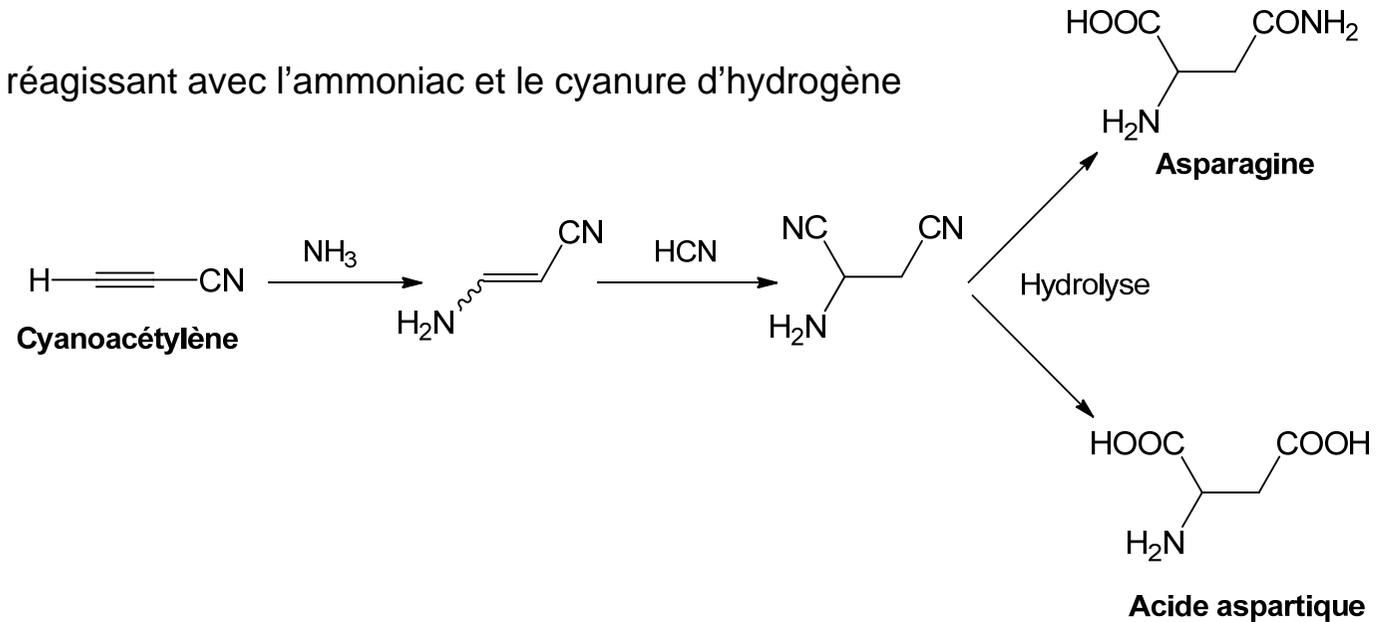
Cyanopolyynes et formylpolyynes détectées dans le Milieu Interstellaire :



Le cyanoacétylène :

Certains acides aminés peuvent être obtenus à partir du cyanoacétylène

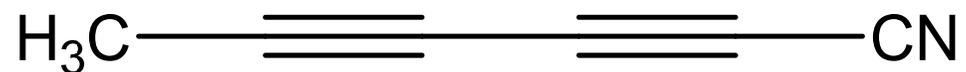
Par exemple, en réagissant avec l'ammoniac et le cyanure d'hydrogène



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

Les molécules cibles :

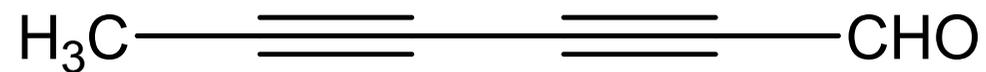
Le méthylcyanobutadiyne :



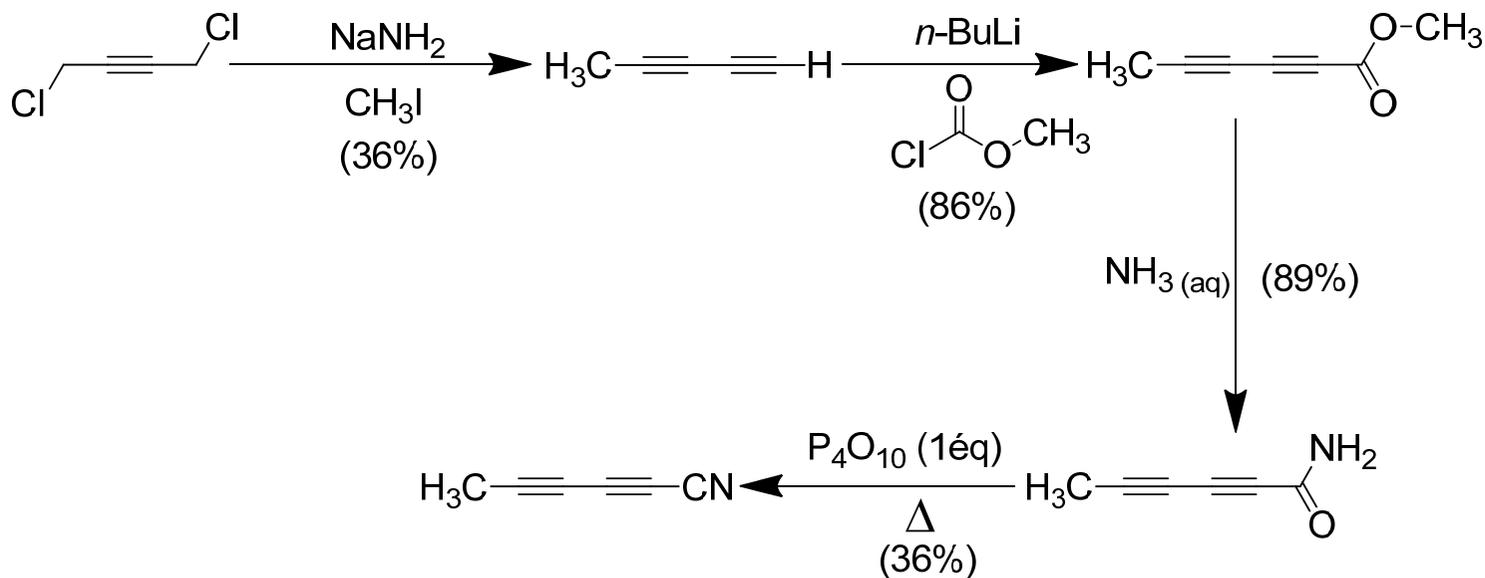
Le pentadiynal :



L'hexadiynal :



Synthèse du méthylcyanobutadiyne :

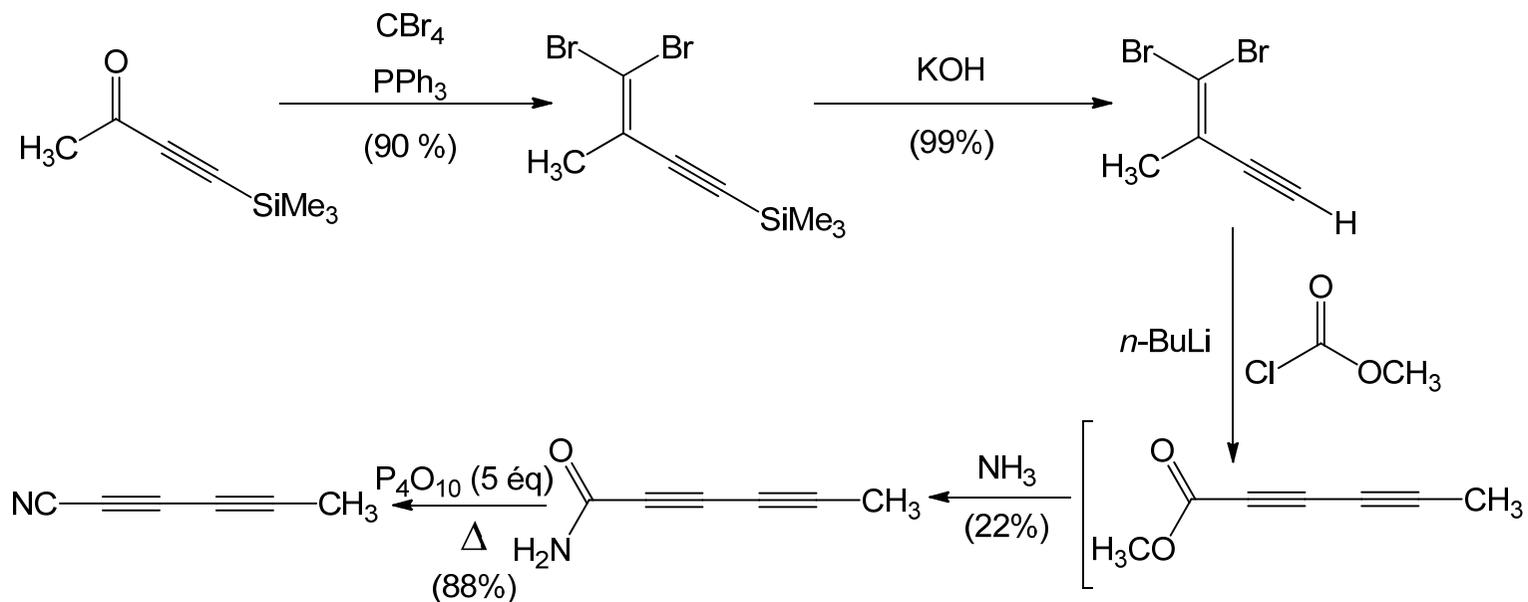


- Peu d'étapes de synthèse
- Synthèse du pentadiyne délicate
- Rendement global 10%
- Voie de synthèse pour cyanobutadiyne



Synthèse du méthylcyanobutadiyne :

Autre voie de synthèse :

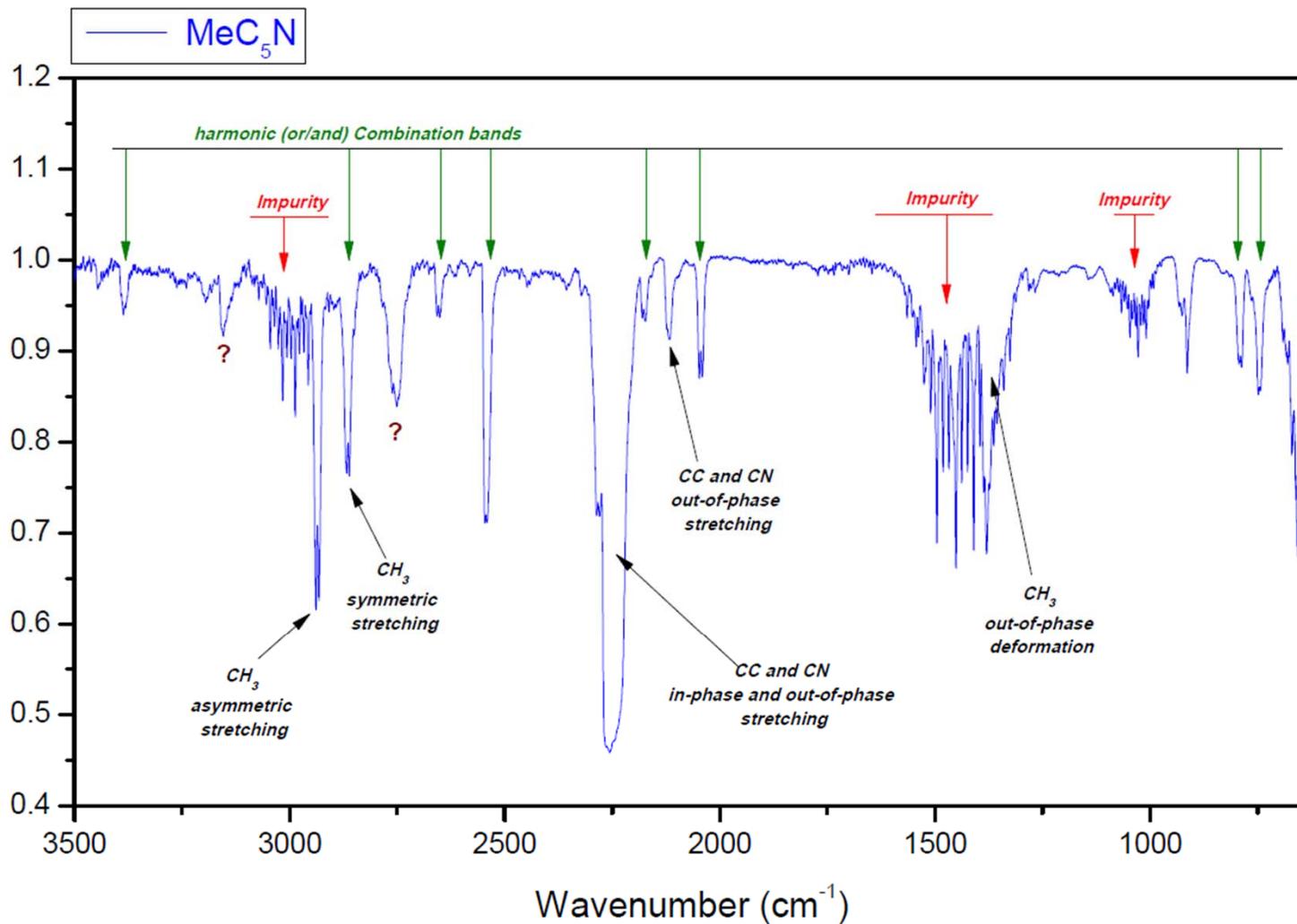


-1 \u00e9tape de synth\u00e8se suppl\u00e9mentaire

- Rendement global 17%

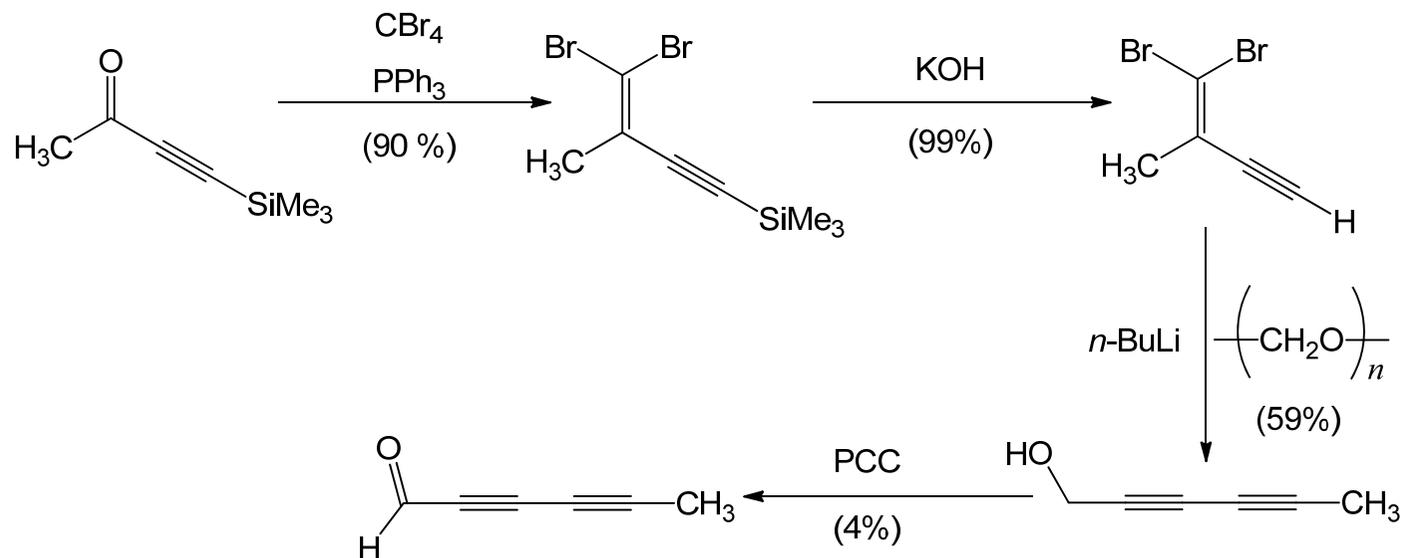
- Effet de masse molaire (10 g de produit de d\u00e9part pour obtenir 1 g de produit final)

Spectre IR du méthylcyanobutadiyne



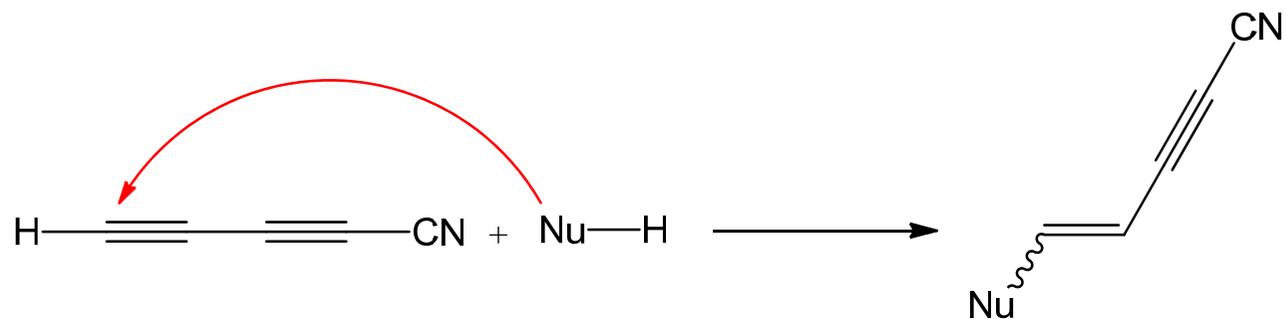
En collaboration avec Abdessamad Bénidar (IPR) :

Synthèse de l'hexadiynal :



- Dernière étape problématique

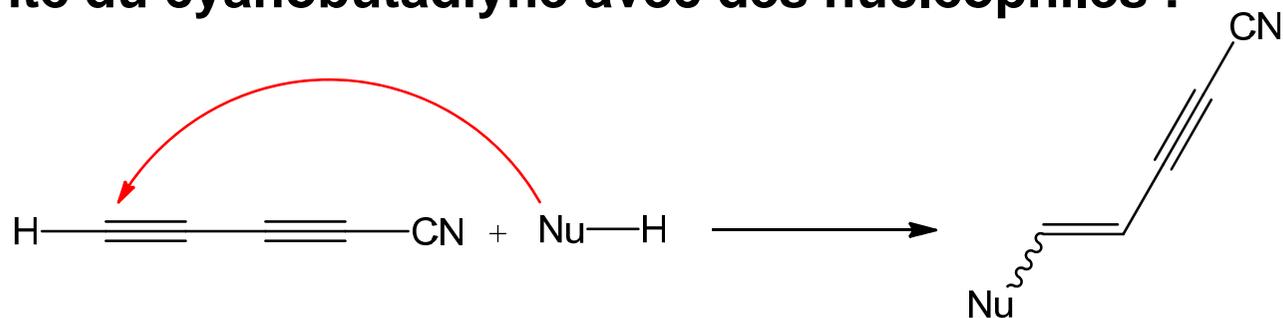
Réactivité du cyanobutadiyne avec des nucléophiles :



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

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

Réactivité du cyanobutadiyne avec des nucléophiles :

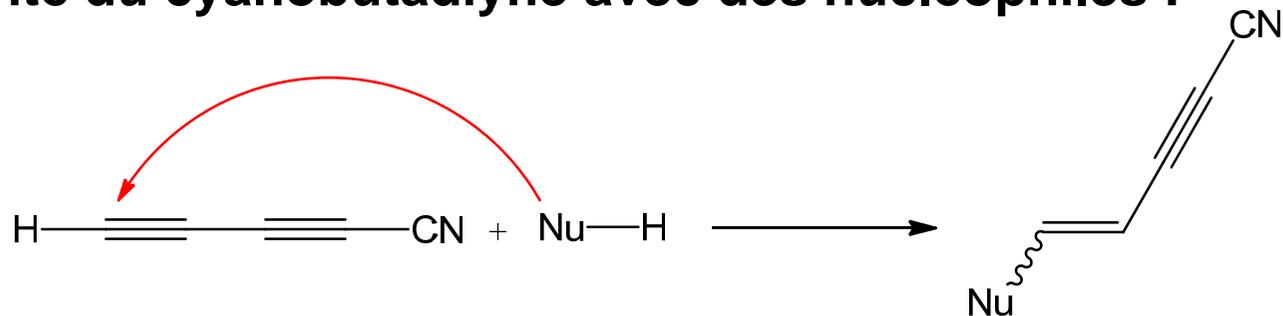


- Espèces nucléophiles utilisées peuvent être des nucléophiles présents dans le Milieu Interstellaire (NH_3 , EtSH)

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

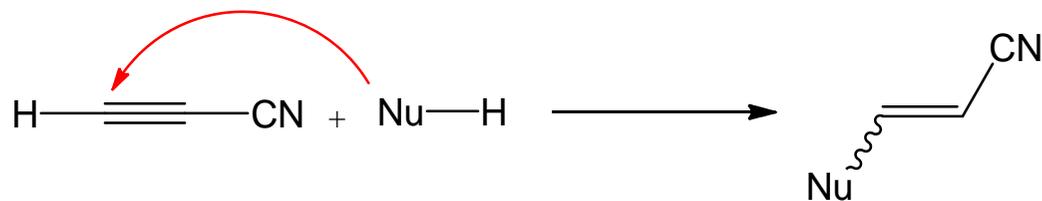
J.-C. Guillemin, Y. Trolez, A. Moncombes, *Adv. Space Res.* **2008**, *42*, 2002-2007

Réactivité du cyanobutadiyne avec des nucléophiles :



NuH = NH₃, NHMe₂, tBuSH, EtSH

- Espèces nucléophiles utilisées peuvent être des nucléophiles présents dans le Milieu Interstellaire (NH₃, EtSH)



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

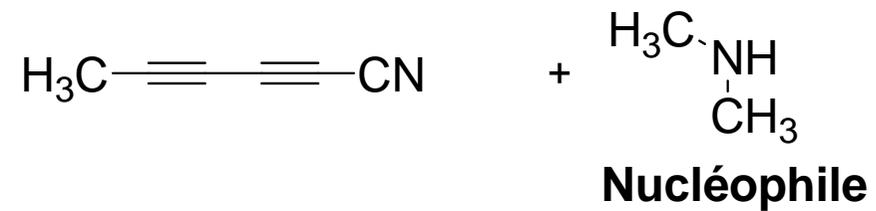
J.-C. Guillemin, C. M. Breneman, J. C. Joseph, J. P. Ferris, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1074-1082



Réactivité du méthylcyanobutadiyne :

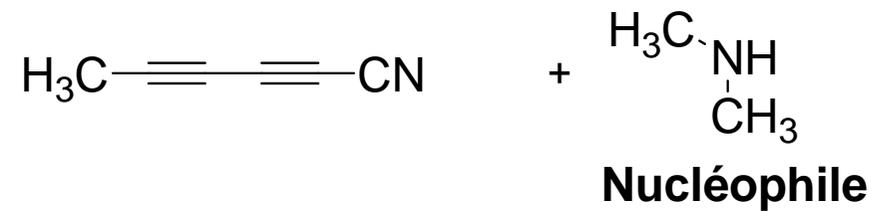
Réactivité du méthylcyanobutadiyne :

- Addition sur méthylcyanobutadiyne :



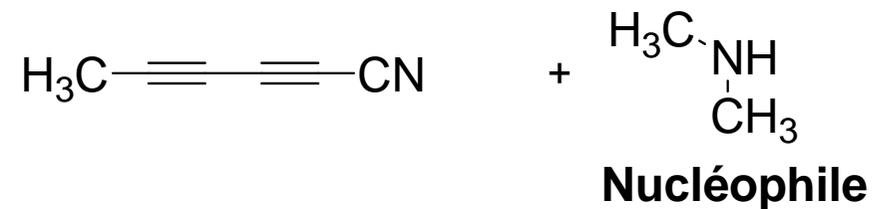
Réactivité du méthylcyanobutadiyne :

- Addition sur méthylcyanobutadiyne :

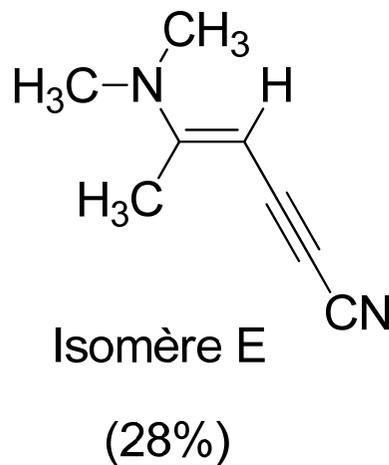
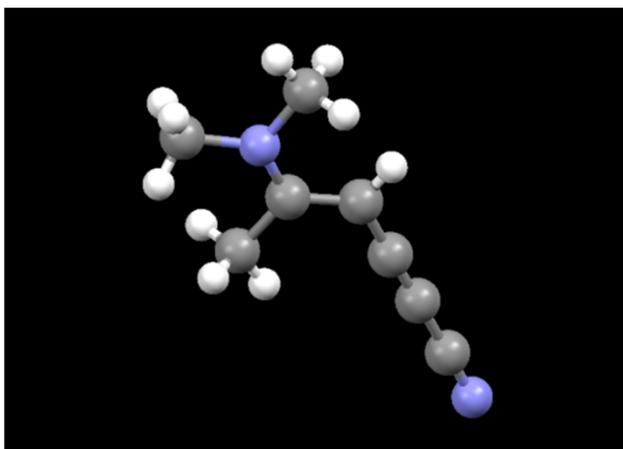


Réactivité du méthylcyanobutadiyne :

- Addition sur méthylcyanobutadiyne :

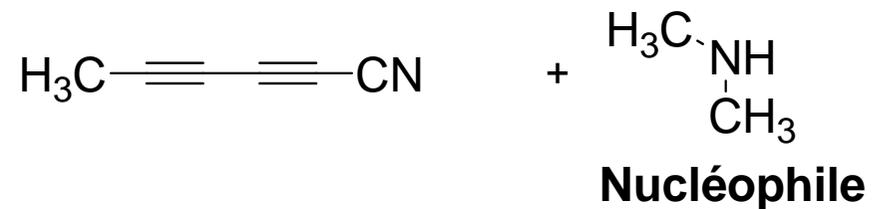


Après purification, on obtient deux espèces :

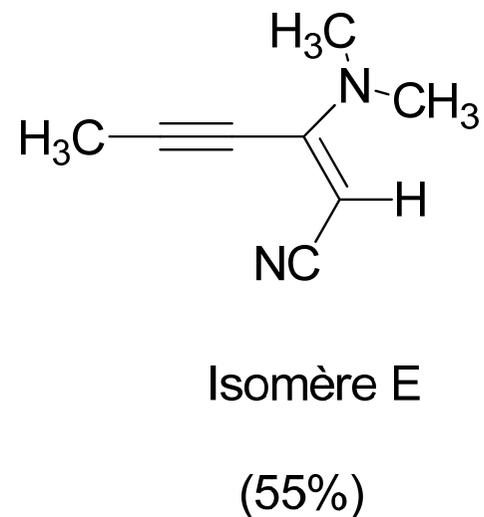
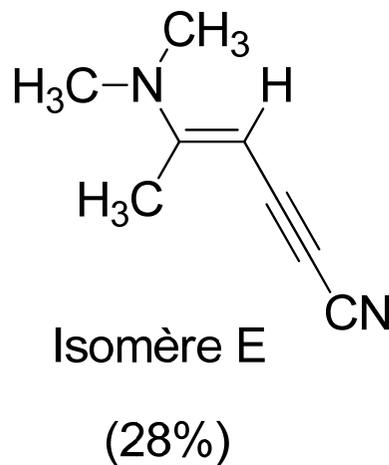
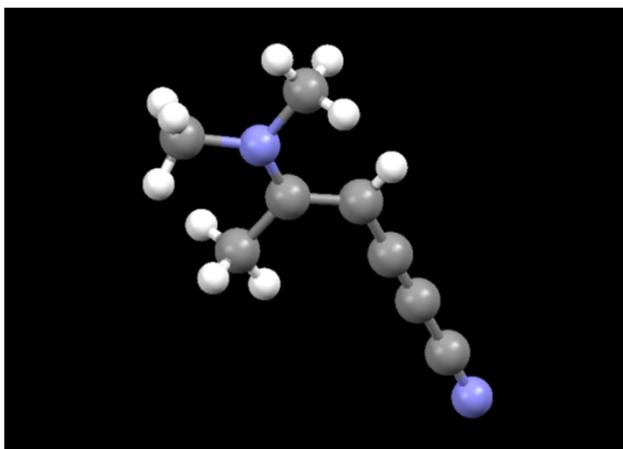


Réactivité du méthylcyanobutadiyne :

- Addition sur méthylcyanobutadiyne :

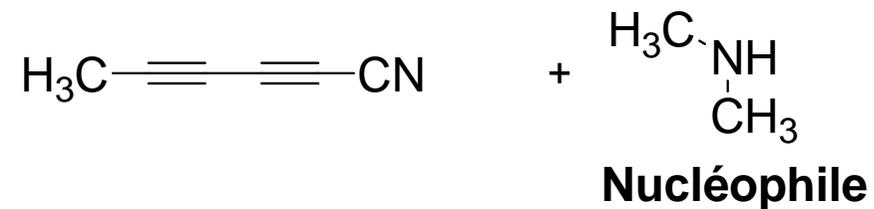


Après purification, on obtient deux espèces :



Réactivité du méthylcyanobutadiyne :

- Addition sur méthylcyanobutadiyne :



Après purification, on obtient deux espèces :

Addition sur 2 sites différents

Conclusion :

- Synthèse à l'échelle du gramme du méthylcyanobutadiyne $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$

Conclusion :

- Synthèse à l'échelle du gramme du méthylcyanobutadiyne $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$
- Synthèse d'hexadiynal $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHO}$
(à optimiser pour obtenir des quantités plus importantes)

Conclusion :

- Synthèse à l'échelle du gramme du méthylcyanobutadiyne $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$
- Synthèse d'hexadiynal $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHO}$
(à optimiser pour obtenir des quantités plus importantes)
- Etude de l'addition d'un nucléophile sur le méthylcyanobutadiyne
(à poursuivre avec d'autres nucléophiles et d'autres solvants)

Conclusion :

- Synthèse à l'échelle du gramme du méthylcyanobutadiyne $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$
- Synthèse d'hexadiynal $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHO}$
(à optimiser pour obtenir des quantités plus importantes)
- Etude de l'addition d'un nucléophile sur le méthylcyanobutadiyne
(à poursuivre avec d'autres nucléophiles et d'autres solvants)
- développer la synthèse du pentadiynal $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHO}$

Remerciement

Equipe COS

Jean-Claude Guillemin

Yann Trolez

Nicolas Kerisit

Sophie Colombel

Daniel Dzsotjan

Financements

PCMI (CNRS)

CNES

IMMOLAB (ANR)



Remerciement

Equipe COS

Jean-Claude Guillemin

Yann Trolez

Nicolas Kerisit

Sophie Colombel

Daniel Dzsotjan

Financements

PCMI (CNRS)

CNES

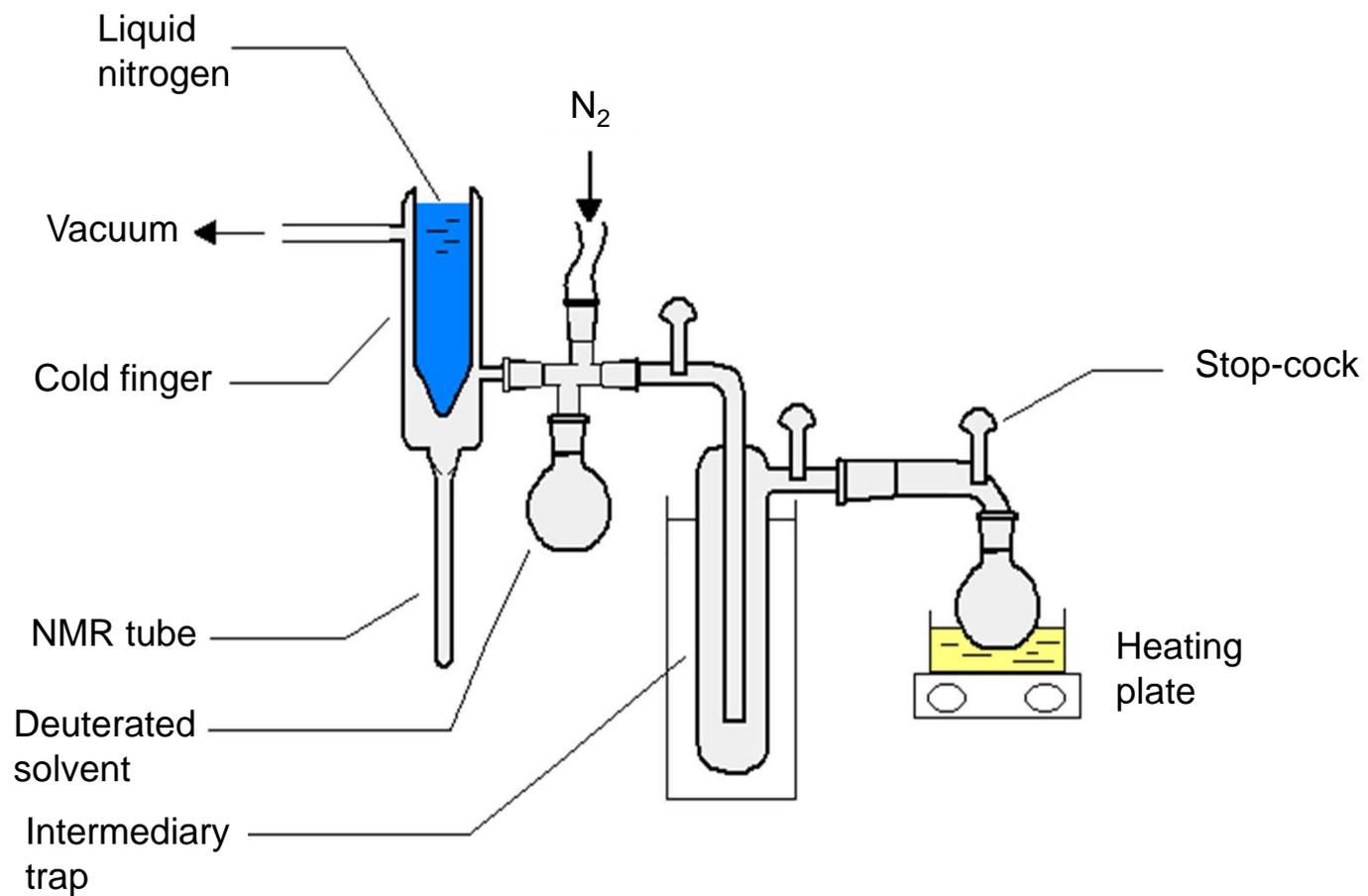
IMMOLAB (ANR)

Merci pour votre
attention



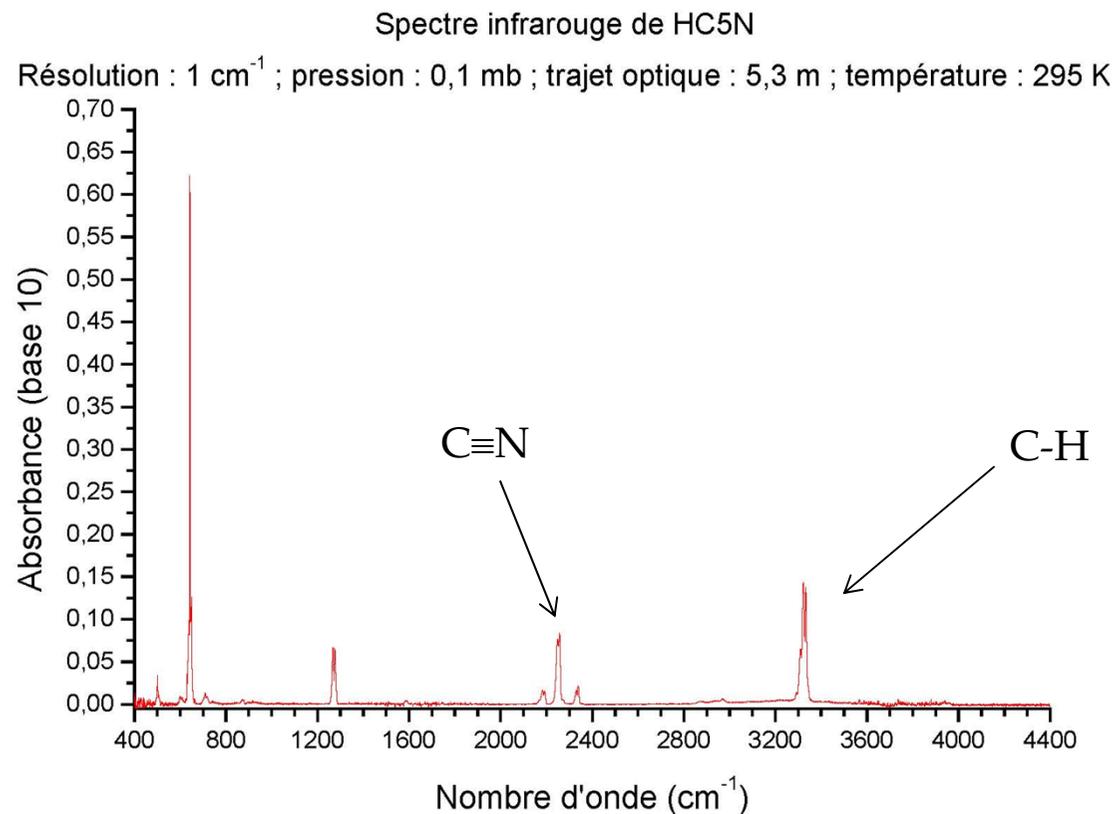
The vacuum line technique

Allows for the direct isolation of unstable products



IR spectrum of cyanobutadiyne in the gas phase

In collaboration with the LISA (Créteil) :



→ Should allow for the quantification of cyanobutadiyne on Titan (if present)

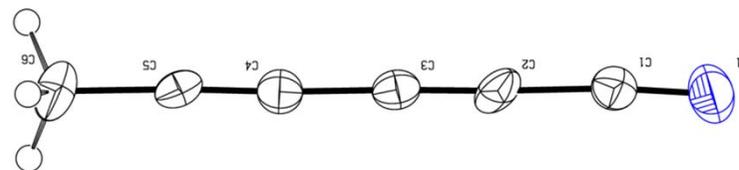
Comparison between cyanobutadiyne and methylcyanobutadiyne



- Decomposes from -40°C

- Melting point : 92°C

- X-ray structure :



⇒ a small difference in the chemical structure, but a huge difference in the stability!