



HAL
open science

Towards the molecular complexity in Interstellar Medium Ices

Fabien Borget

► **To cite this version:**

Fabien Borget. Towards the molecular complexity in Interstellar Medium Ices. Chimie. Aix-Marseille
Universite, 2015. tel-03923950

HAL Id: tel-03923950

<https://hal.science/tel-03923950>

Submitted on 5 Jan 2023

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

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

AIX-MARSEILLE UNIVERSITE

UFR Sciences

Dossier de

Fabien BORGET

Présenté en vue de l'obtention d'une

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Vers la Complexité Moléculaire au sein des Glaces du Milieu Interstellaire

Soutenue le 7 juillet 2015 devant le jury

Pr Yves BENILAN, Université Paris 12, président

Dr André CANOSA, Université Rennes 1, rapporteur

Pr Thierry CHIAVASSA, Aix-Marseille Université, garant/tuteur

Pr François DULIEU, Université de Cergy-Pontoise, rapporteur

Dr Joëlle MASCETTI, Université Bordeaux 1, rapporteur

Dr Philippe PARENT, Aix-Marseille Université, examinateur

Titres et travaux	3
Introduction générale : la chimie du milieu interstellaire et exobiologie.....	17
Partie 1- Etude en matrice cryogénique de gaz rares, un outil pour l'étude de la réactivité.....	24
1. Introduction.....	24
2. Précisions expérimentales.....	24
3. Etudes de complexes moléculaires.....	26
3.1. $HC_3N : H_2O$ (JACS, 2001, 123, 10668) ²⁰	27
3.2. $CO : N_2H_4$ (Chem. Phys., 2004, 298, 241) ²¹	27
4. Photochimie en matrice de molécules isolées.....	28
4.1. Formamide (J. Phys. Chem. A, 2005, 109, 11155) ²⁵	29
4.2. Urée (J. Phys. Chem. A, 2005, 109, 6008) ²³	30
4.3. Acétamide (PCCP 2007, 9, 1099) ³³	31
Partie 2 – Réactivité des glaces du milieu interstellaire.....	32
1. Introduction.....	32
2. Hydrogénation (A&A, 2011, 534, A64) ³⁶	33
3. Réactivité thermique.....	35
3.1. Réactions Acide-Bases.....	36
3.1.1. Formation NH_4^+ . CN^- (MNRAS, 2013, 428, 3262) ⁴⁴	36
3.1.2. $NH_3 - CO_2$ (A&A 2008, 492, 719 et Chem. Phys. 2008, 354, 211) ^{46,47}	37
3.1.3. $CH_3NH_2 - CO_2$ (J. Phys. Chem. A, 2008, 112, 5113 et A&A, 2009, 506, 601) ^{55,56}	39
3.2. Réactions d'additions nucléophiles.....	40
3.2.1. Réactivité de la méthylamine avec le formaldéhyde (A&A, 2013, 549, A40) ⁵⁷	40
3.2.2. Formation de l'alpha-aminoéthanol (A&A, 2010, 523, A79) ⁶⁵	40
3.2.3. Formation aminoacétonitrile (A&A, 2011, 535, A47) ⁷¹	41
3.2.4. Caractérisation de l'aminoacétonitrile en conditions simulées du MIS. (A&A 2012, 541, A114) ⁷⁷	44
3.2.5. Formation hydroxyacétonitrile dans les glaces simulées du MIS ⁷⁹	45
3.3. Autres types de réaction.....	46
3.3.1. Isomérisation du cyanamine (J. Phys. Chem. A, 2005, 109, 603) ⁸⁰	46
4. Réactivité photochimique.....	48
4.1. Formation urée dans le MIS ? (A&A, 2004, 416, 165) ²⁴	48
4.2. Formation glycinate dans le MIS (A&A, 2009, 506, 601 ; J. Phys. Org. Chem. 2010, 23, 333) ^{56,91}	50
4.3. Formation nitriles par photochimie d'amines (A&A, 2011, 525, A30 et Aust. J. Chem. 2012, 65, 129) ^{103,104}	52
5. Discussion.....	54
Partie 4 : Perspectives.....	57
1- La réaction directe avec H_2 , autre possibilité d'hydrogénation.....	57
1.1.- Réaction d'un carbène en matrice d'hydrogène.....	58
1.2.- Réaction du radical CN en matrice d'hydrogène.....	58
1.3. Autres perspectives d'hydrogénation.....	59
2- Etude mécanistique de la réactivité thermique et photochimique des glaces du MIS....	59
3- Caractérisation de radicaux dans des glaces.....	60
4- PDR et observation de nitriles, origines de ces nitriles ?.....	61
5- Connexions avec les missions spatiales.....	62
Bibliographie.....	65

Titres et travaux

Fabien BORGET, Dr

PIIM, UMR 7345
Aix-Marseille Université,
Centre de St Jérôme, Case 252
13397 MARSEILLE cedex 20
France
Né le 04 Février 1974 à St Germain-en-Laye (78)
Vie maritale, 2 enfants, dégagé des Obligations Militaires.

Tél.: +33.4.91.28.85.80
Mobile : +33.6.30.08.84.41
e-mail: Fabien.Borget@univ-amu.fr
Section CNU : 31
Membre titulaire élu CNU section 31
Membre de la Société Française d'Exobiologie

EXPERIENCE

Depuis Février 2002 :

Maître de Conférences à l'Université de Provence puis d'Aix-Marseille, affecté dans l'équipe de Spectrométries et Dynamique Moléculaire (resp. Professeur P. Roubin) du Laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires (UMR 7345, resp. Professeur J.M. Layet).

Juillet 2010 :

« **Visiting Academic** », chercheur invité par l'Université du Queensland (Brisbane, Australie), titulaire d'une «UQ-travel-grant », dans l'équipe du Pr. Curt Wentrup.

Juillet-Août 2003 et Juillet-Août 2004

« **Visiting Academic** », chercheur invité par l'Université du Queensland (Brisbane, Australie), dans l'équipe du Pr. Curt Wentrup.

Juin 2001-Février 2002 :

Post-Doctorant à l'Université du Queensland (Brisbane, Australie) dans l'équipe du Professeur Curt Wentrup. Etude de la réactivité des iminopropadienones ($R-N=C=C=O$).
Techniques utilisées: Spectrométrie IRTF, RMN, matrice cryogénique, Thermolyse Flash sous vide, GC/MS, Synthèse organique, Calculs *ab initio*.

Septembre 2000-Août 2001 :

Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER) à l'Université de Provence, affecté dans l'équipe de Spectrométries et Dynamique Moléculaire (resp. Professeur J.P. Aycard) du Laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires (UMR 6633, resp. Professeur R. Stamm)

Novembre 1997-Décembre 2000 :

Doctorant au Laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires, UMR 6633, Centre de St Jérôme, 13397 MARSEILLE cedex 20.
Directeur de thèse: Professeur J.P. Aycard
Titre : *Etude de l'Adsorption de l'Ozone et du Cyanoacétylène sur une Surface de Glace d'Eau : un Modèle de Chimie du Milieu Interstellaire.*

DIPLOMES

Décembre 2000 : DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE PROVENCE

Physicochimie, Analyse et Spectrométrie Moléculaire. Mention Très Honorable avec Félicitations du Jury.

Juin 1997: D.E.A. CHIMIE ET PHYSICO-CHIMIE MOLECULAIRE ORGANIQUE

Universités d'Aix-Marseille I et III, Mention Assez-bien

Juin 1996: MAITRISE DE CHIMIE

Université de Cergy-Pontoise, Option chimie analytique.

Juin 1995: LICENCE DE CHIMIE

Université de Cergy-Pontoise

Juin 1994: D.E.U.G. A

Université de Cergy-Pontoise

Juin 1992: BACCALAUREAT série C

ACTIVITES ADMINISTRATIVES

- **Membre de la commission scientifique consultative de la documentation** pour le secteur Sciences & Technologies de l'Université d'Aix-Marseille: depuis 2013
- **Membre élu titulaire au Comité National des Universités section 31** : Mandat en cours, période 2012-2015. Participation aux travaux du CNU concernant la qualification aux fonctions de Maître de Conférences, à l'avancement de carrière des Maîtres de conférence, à l'attribution de CRCT au titre du CNU, et à l'octroi des PEDR sur expertise du CNU.
- **Responsable des sites web du département de chimie d'Aix-Marseille Université** : Depuis 2013, je suis le responsable du site web du département de Chimie, cette tâche consiste à la mise en place d'un nouveau site propre au département de chimie en interagissant avec les services informatiques de l'Université, l'UFR Sciences et la cellule communication. Je m'occupe de l'aspect éditorial ainsi que de la mise en place de micro-sites propres aux formations proposées par le département de chimie. A ce titre, j'ai développé le site du Master de chimie qui se veut à la fois comme un outil de communication et d'information auprès des usagers. J'ai aussi développé le site de la licence de chimie et aidé à la mise en place du site du master matériaux de notre Université. J'ai également formé différents personnels à l'utilisation du système gestionnaire de contenus utilisé par l'Université.
 - Site du département: <http://chimie-sciences.univ-amu.fr>
 - Site du Master de Chimie: <http://chimie-sciences.univ-amu.fr/master-chimie>
 - Site de la Licence de Chimie: <http://chimie-sciences.univ-amu.fr/licence-chimie>

- **Membre du Bureau Provisoire du Département de Chimie d'Aix-Marseille Université :**
2012
- **Membre élu de la Commission Recherche de l'UFR Sciences de la Matière de l'Université de Provence:** 2009-2011
- **Membre du Conseil du Service Commun de la Documentation de l'Université de Provence:** 2009-2011
- **Représentant de l'UMR 6633 au CSO de la fédération "Chimie Moléculaire" W1739 :**
2005-2007
- **Président du jury de 1^{re} année de licence option physique-chimie (1^{re} et 2^{ème} session) :**
2004-2005
- **Représentant étudiant au Conseil de la Fédération de Recherche "Chimie Moléculaire" W1739 :** 1998-2001
- **Représentant étudiant au Conseil Scientifique de l'Université de Provence:** 1998-2000
- **Représentant du personnel non permanent au conseil de l'UMR 6633:** 2000

ACTIVITES DE RECHERCHE

Depuis 1997, j'effectue une activité de recherche au sein de l'équipe de Spectrométries et Dynamique Moléculaire en collaboration avec le Professeur T. Chiavassa. Les principales autres collaborations ont été effectuées avec le Professeur J.P. Aycard ; les Docteurs G. Danger, A. Allouche, P. Theulé, F. Duvernay, I. Couturier-Tamburelli, N. Piétri, F. Marinelli, S. Coussan ; les doctorants S. Raunier, A. Trivella, J.B. Bossa, V. Vinogradoff, et F. Mispelaer.

La recherche suivie au laboratoire dans notre équipe consiste à étudier la réactivité et la photoréactivité des glaces simulées du Milieu Interstellaire. Le but de ces recherches est de montrer que la chimie qui se développe sur les grains du milieu interstellaire (MIS), au sein de nuages moléculaires dans lesquels se forment les étoiles, permet la formation de molécules organiques complexes. Certaines peuvent être considérées comme des briques élémentaires du vivant. Ces molécules peuvent avoir un intérêt en exobiologie par rapport à l'apport qu'elles peuvent constituer pour la Terre primitive et qui peut-être propice à l'émergence de la chimie prébiotique. Nous avons pu, par exemple, démontrer l'existence d'un chemin réactionnel permettant la formation de glycine, en accord avec les observations de la mission STARDUST. Ce type de recherche intéresse notamment l'exobiologie, qui est la discipline étudiant les origines de la vie sur Terre et potentiellement sur d'autres exoplanètes.

Notre but au laboratoire est d'appréhender l'ensemble des processus ayant lieu pendant l'évolution du grain interstellaire, c'est à dire de sa formation jusqu'à son incorporation possible dans des objets de types cométaire ou météoritique et d'expliquer la formation de molécules organiques (actuellement près de 185 molécules ont été détectées dans le MIS). Nous avons développé des expériences permettant de simuler les conditions extrêmes du Milieu Interstellaire tant dans le domaine de températures (10-200K) que dans les conditions photochimiques (irradiation VUV) qui existent dans ce milieu. Notre principal moyen d'analyse est la spectrométrie IRTF, ce qui nous permet de confronter ensuite nos résultats de laboratoire avec des données d'observation IR obtenues par des satellites (ISO, SPITZER...).

Dans ce cadre, nous pouvons distinguer 3 axes principaux :

- (1) La réactivité thermique, nous étudions les effets thermiques sur des simulations de glaces du milieu interstellaire et déterminons les chemins réactionnels existants.
- (2) La Phtoréactivité, grâce à une lampe à hydrogène (domaine VUV), nous irradiions ces mêmes glaces et étudions la complexité moléculaire qui est le résultat de ces irradiations.
- (3) L'hydrogénation est une des réactions chimiques les plus fondamentales du milieu interstellaire. Nous avons étudié ces réactions sur des composés insaturés de type nitrile et montré la pertinence de cette approche. Pour cet axe, notre moyen de détection privilégié est la spectrométrie de masse.

Depuis 2001, parallèlement à cette activité principale et suite à mon stage postdoctoral à Brisbane en Australie, une pérennisation de la collaboration entre notre laboratoire et celui du Pr C. Wentrup a été effectuée. Dans ce cadre les principales collaborations ont été effectuées avec le Pr. C. Wentrup, les doctorants R. Naduvilveedu et O.J. Kokas. Cette position a été renforcée par une invitation de l'Université du Queensland en tant que « visiting academic » en 2003, 2004 et 2010 et a permis l'échange d'étudiants de master 1 et 2 entre nos universités. Dans ce cadre, je continue une activité dans le domaine des molécules inhabituelles et des intermédiaires réactionnels en étudiant la réactivité des iminopropadiénones (RNC₃O), ainsi qu'en caractérisant des intermédiaires zwitterioniques, et en étudiant la réactivité bi-moléculaire de carbènes et nitrènes avec des espèces nucléophiles. Mon implantation dans cette communauté a été renforcé en 2006, lorsque j'ai organisé, avec l'aide de notre équipe, la

conférence internationale PICORIUM (Porquerolles International Conference on Reactive Intermediate and Unusual Molecules) me permettant d'intégrer le comité d'organisation des conférences ISRIUM (existant depuis 1978).

De plus, j'ai réalisé par le biais d'un programme Hubert Curien un partenariat avec l'équipe du Pr Wolfram Sander de l'Université de la Ruhr à Bochum. Nous développons des expériences de réactivité d'intermédiaires réactionnels dans des matrices d'hydrogène moléculaire. Nous avons pu ainsi montrer qu'un carbène (diazofluorène) et un radical (CN) réagissent avec la molécule matricielle (H_2) pour donner les produits d'hydrogénation. Ainsi, pour le radical CN, nous avons une autre voie d'hydrogénation possible dans le MIS, car H_2 , rappelons-le, est la molécule la plus abondante du MIS et existe sous forme solide. Dans le cadre de cette collaboration, nous envisageons également de tenter de caractériser des radicaux dans de la glace en utilisant la spectrométrie RPE à basse température. Pour ce programme, j'ai travaillé en étroite collaboration avec la doctorante S. Müller et le Dr D. Grote.

Collaborations principales avec d'autres laboratoires sur ces différentes thématiques :

- Groupe du Pr Wolfram Sander, Université de Bochum, Allemagne
- Groupe du Pr. Curt Wentrup, Université du Queensland, Australie
- Groupe du Pr. David Birney, Université de Lubbock, Texas, USA
- Equipe du Dr Louis d'Hendecourt, IAS, Orsay
- Equipe du Dr Joëlle Mascetti, Université de Bordeaux 1
- Equipe du Dr Jean-Claude Guillemin, ENSC, Rennes

Contrats et Programmes de Recherche (Période 2010-2015)

- Programme National de Physique et Chimie du Milieu Interstellaire. *Resp.* T. Chiavassa (58.5k€) (environ 10 k€/an)
- Environnements Planétaires et Origines de la Vie. *Resp.* T. Chiavassa (20k€)
- Programme Hubert Curien PROCOPE Astrochemistry : Understanding Prebiotic Molecule Formation. *Resp.* F. Borget (6 k€)
- Centre National d'Etude Spatiale. *Resp.* T. Chiavassa (104 k€) (environ 20 k€/an)
- UQ travel Grant for International Collaborative Research. *Resp.* F. Borget (1,5 k€)

Participation à des Réseaux (Période 2010-2015)

- COST SystemChemistry CM1304
- COST Our Astrochemical History CM1401
- COST LIFE-ORIGINS TD1308
- Projet VITRINE : Projet de mission spatiale permettant l'exposition de la matière en orbite terrestre impliquant différents laboratoires (LISA, PIIM, LATMOS, IAS, CBM...) coordonnés par le CNES

ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

LICENCE :

- **UE de Chimie** : Responsable d'UE (200 étudiants), Introduction aux bases de la chimie organique en 1^{re} année, conférences et cours-TD (2004-2012)
- **UE d'atomistique et liaison chimique** : Responsable d'UE (site de St Charles) Enseignement d'atomistique en 1^{re} année, cours et TD. (300 étudiants en 2014) depuis 2004
- **UE Chimie Organique** : Enseignement base de la réactivité en 3^{ème} année, TD (2002-2005)
- **UE de Spectroscopie** : Enseignement de spectroscopie vibrationnelle, rotationnelle et électronique destiné aux étudiants de la licence du Centre de Télé-enseignement en 3^{ème} année, Cours, TD. (2004-2012)

MASTER :

- **Responsable 1^{re} année du Master de Chimie d'Aix-Marseille Université**: Coordination pédagogique du M1, suivi des étudiants, consolidation des maquettes, responsable du site web du master de chimie (depuis 2015)
- **Responsable du parcours de Chimie-Physique du Master Chimie 1^{re} année d'Aix-Marseille Université**: Coordination pédagogique du parcours, suivi des étudiants (2006-2012).
- **Responsable de l'UE de stage M1 Chimie** : Coordination des stages de 1^{er} et 2^e semestre en laboratoire et en entreprise en Master 1^{re} année, interlocuteur avec les entreprises (depuis 2011)
- **UE de Spectrométrie** : Enseignement de spectrométrie vibrationnelle et rotationnelle en master 1^{re} année, Cours, TD (depuis 2006)
- **U.E. de Caractérisation** : Enseignement sur les techniques vibrationnelles en master 2 professionnel Matériaux Minces et Divisés (depuis 2008)
- **UE d'informations scientifique et technique** : Sensibilisation et méthodologie pour la recherche d'informations scientifiques et techniques, master 2 professionnel en Perfectionnement en Analyse Chimique et Spectroscopie (depuis 2002).
- **Encadrement de stagiaires** : Encadrement d'étudiants en stage de master 1^{re} année et en master 2 Recherche.

DOCTORAT en co-direction :

- Thèse de Mr Fabrice DUVERNAY 2002-2005 avec le Pr Thierry CHIAVASSA, soutenue en novembre 2005. Chimie des carboxamides (formamide et urée) : Etude par Spectrométrie infrarouge et application au milieu interstellaire.
- Thèse de Mr Jean-Baptiste BOSSA 2007-2010 avec le Pr Thierry CHIAVASSA, soutenue en novembre 2010. Formation de molécules organiques complexes (acides aminés et leurs précurseurs) dans des analogues de glaces interstellaires.

ENCADREMENT STAGE M2 :

- 2002 : Fabrice Duvernay, Etude par spectroscopie IRTF de la photoréactivité de l'urée : application au Milieu Interstellaire
- 2003: Frédéric Chancel: Caractérisation par spectroscopie IRTF des complexes moléculaires HC₃N/HNCO, HC₃N/NH₃ en matrice de gaz rares: Approche de la réactivité de HC₃N en phase condensée
- 2003: Karen Atlan, Formation et étude IRTF du pentafluorophényl nitrène en matrice cryogénique d'argon
- 2007: Jean-Baptiste Bossa, Formation de l'acide méthylcarbamique (CH₃NHCOOH) dans les glaces interstellaires
- 2011: Marion Chomat, Formation et caractérisation de l'aminocétonitrile NH₂CH₂CN au sein d'analogues de glaces interstellaires.

FORMATEUR URFIST

Formateur à l'utilisation de bases de données spécifiques à la chimie auprès de l'URFIST (Unité Régionale de Formation à l'Information Scientifique et Technique) PACA-C de Nice

RAYONNEMENT DE LA RECHERCHE

REDACTEUR PLATEFORME METHODOLOGIQUE EN RECHERCHE DOCUMENTAIRE EN CHIMIE

Participation depuis sa conception au projet collaboratif d'une plateforme wiki sur la méthodologie documentaire en information scientifique et technique spécifique à la chimie. Ce travail est coordonné par l'équipe de l'URFIST PACA-C située à Nice.

http://wiki-chimist.unice.fr/wiki_chimist/index.php/Accueil

ORGANISATION DE CONFERENCES ET WORKSHOP :

- **2006 PICORIUM** (Porquerolles International Conference on Reactive Intermediate and Unusual Molecules), 2-6 septembre, Porquerolles, Symposium du cycle ISRIUM existant depuis 1978, organisateur.
- **Depuis 2006, membre du comité ISRIUM** (International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules) existant depuis 1978. Coordination de l'organisation des différentes conférences organisées sur cette thématique à travers le monde (1 conférence internationale par an environ).
- **2010 Congrès national du PCMI**, 18-21 octobre, Arles, membre du comité local d'organisation, webmaster.
- **2011 Atelier Photochimie en orbite**, 8 novembre, Paris, journée thématique du CNES, membre du comité local d'organisation, webmaster.
- **2012 Rencontre d'Exobiologie**, 11-14 novembre, Fréjus, membre du comité local d'organisation.
- **2013 Atelier Evolution de la Matière Organique dans les Milieux Interplanétaire et Interstellaire**, 26-27 mars, Paris, journée thématique du CNES, membre du comité local d'organisation, webmaster.
- **2015 Missions spatiales présentes et futures : quel potentiel pour l'exobiologie ?** 9 avril, Paris, journée thématique du CNES, membre du comité local d'organisation, webmaster

EXPERT SCIENTIFIQUE POUR LA REGION ILE DE FRANCE

En 2010, j'ai participé à l'expertise scientifique des projets SESAME dépendant de la Région Ile de France permettant l'attribution de crédits aux laboratoires de cette région.

ACTIVITE DE VULGARISATION:

Participation à des journées ponctuelles de vulgarisation auprès de scolaires ou du grand public sous la forme de conférences-débats (association ANDROMEDE, association ISIS), participation à la fête de la Science, participation au marché de la Chimie...

REVIEWER POUR REVUES INTERNATIONALES

Activité de reviewer pour les revues : J. Am. Chem. Soc. (IF=10,677), Phys. Chem. Chem. Phys. (IF= 3,829), J. Phys. Chem. A (IF=2,771), J. Org. Chem. (IF=4,564) , Chem. Phys. (IF=1,896), J. Phys. Org. Chem. (IF=1,963), Aust. J. Chem. (IF=2,342), Beilstein J. Org. Chem. (IF=2,801), Eur. J. Org. Chem. (IF=3,334)

LISTE DE PUBLICATIONS

ARTICLES DANS DES REVUES A COMITE DE LECTURE (H-index : 15)

ACL 37 – F. Borget*, S. Müller, D. Grote, P. Theulé, V. Vinogradoff, T. Chiavassa, W. Sander
CN radical hydrogenation from solid H₂ reactions, an alternative way of HCN formation in the
Interstellar Medium
A&A **2015** under submission

ACL 36 – N. Abou Mrad, V. Vinogradoff, F. Duvernay, G. Danger, P. Theulé, F. Borget, T.
Chiavassa
Laboratory experimental simulations: Chemical evolution of the organic matter from interstellar
and cometary ice analogs
Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège, **2015**, 84, 21

ACL 35- F. Borget*, F. Duvernay, G. Danger, P. Theulé, J.-B. Bossa, V. Vinogradoff, F. Mispelaer, S.
Müller, D. Grote, T. Chiavassa
What are the intermediates that could react in the interstellar ices ?
J. Phys. Org. Chem., **2015**, 28, 163

ACL 34- P. Theulé, F. Duvernay, G. Danger, F. Borget, J.B. Bossa, V. Vinogradoff, F. Mispelaer, T.
Chiavassa
Thermal Reactions in Interstellar ice : A step towards molecular complexity in the interstellar
medium
Adv. Space Res., **2013**, 52, 1567-1579

ACL 33- J. Noble, P. Theulé, F. Borget, G. Danger, M. Chomat, F. Duvernay, F. Mispelaer, T.
Chiavassa
The thermal reactivity of HCN and NH₃ in interstellar ice analogues
MNRAS, **2013**, 428 (4), 3262-3273

ACL 32- G. Danger, F. Duvernay, P. Theulé, F. Borget, J.C. Guillemin, T. Chiavassa
Hydroxyacetonitrile (HOCH₂CN) as a precursor for formylcyanide (CHO₂CN), ketenimine
(CH₂CNH), and cyanogen (NCCN) in astrophysical conditions
A&A, **2013**, 549, A93

ACL 31- V. Vinogradoff, F. Duvernay, G. Danger, P. Theulé, F. Borget, T. Chiavassa
Formaldehyde and methylamine reactivity in interstellar ice analogues as a source of molecular
complexity at low temperature
A&A, **2013**, 549, A40

ACL 30- G. Danger, F. Duvernay, P. Theulé, F. Borget, T. Chiavassa
Hydroxyacetonitrile (HOCH₂CN) formation in astrophysical conditions. competitions with the
aminomethanol, a glycine precursor
Astrophys. J. **2012**, 756, 11

ACL 29- F. Borget*, G. Danger, F. Duvernay, M. Chomat, V. Vinogradoff, P. Theulé, and T.
Chiavassa
Aminoacetonitrile characterization in astrophysical-like conditions
A&A **2012**, 541, A114

- ACL 28- N. Pietri, B. Sessouma, F. Borget, T. Chiavassa, I. Couturier-Tamburelli
cyanoacetylene (HC₃N) and ammonia (NH₃) complexes: a DFT theoretical and experimental study
Chem. Phys., **2012**, 400, 98
- ACL 27- V. Vinogradoff F. Duvernay M. Farabet G. Danger P. Theulé F. Borget J-C Guillemin and T. Chiavassa
J. Phys. Chem. A **2012**, 116, 2225
- ACL 26- J.-B. Bossa, F. Borget*, F. Duvernay, G. Danger, P. Theulé, T. Chiavassa,
Solid-State Methylamine VUV Irradiation Study Using Carbon Monoxide as an H Radical Scavenger
Aust. J. Chem. **2012**, 65, 129
- ACL 25- G. Danger, F. Borget, M. Chomat, F. Duvernay, P. Theulé, J.-C. Guillemin, L. Le Sergeant d'Hendecourt, and T. Chiavassa
Experimental investigation of aminoacetonitrile formation through the Strecker synthesis in astrophysical-like conditions: reactivity of methanimine (CH₂NH), ammonia (NH₃), and hydrogen cyanide (HCN) *A&A* **2011**, 535, A47
- ACL 24- P. Theule, F. Borget, F. Mispelaer, G. Danger, F. Duvernay, J. C. Guillemin, and T. Chiavassa
Hydrogenation of solid hydrogen cyanide HCN and methanimine CH₂NH at low temperature
A&A **2011**, 534, A64
- ACL 23- G. Danger, J.-B. Bossa, P. de Marcellus, F. Borget, F. Duvernay, P. Theulé, T. Chiavassa, and L. d'Hendecourt,
Experimental investigation of nitrile formation from VUV photochemistry of interstellar ices analogs: acetonitrile and amino acetonitrile *A&A*, **2011**, 525, A30
- ACL 22- F. Duvernay, V. Dufauret, G. Danger, P. Theulé, F. Borget, T. Chiavassa
Chiral molecule formation in interstellar ice analogs: alpha-aminoethanol NH₂CH(CH₃)OH, *A&A* **2010**, 523, A79
- ACL 21- J.B. Bossa, F. Borget*, F. Duvernay, P. Theulé, T. Chiavassa
How a Usual Carbamate Can Become an Unusual Intermediate: A New Chemical Pathway to Form Glycinate in the Interstellar Medium. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2010** ; 23(4) ; 333-339
- ACL 20- J.B. Bossa, F. Borget, F. Duvernay, P. Theule, L. d'Hendecourt, T. Chiavassa
Methylammonium methylcarbamate thermal formation in interstellar ice analogs: a glycine salt precursor in protostellar environments, *A&A* **2009**, 506, 601-608
- ACL 19- M. Bertin, I. Martin, F. Duvernay, P. Theule, J.B. Bossa, F. Borget, E. Illenberger, A. Lafosse, T. Chiavassa and R. Azria
Chemistry induced by low-energy electrons in condensed multilayers of ammonia and carbon dioxide, *PCCP* **2009**, 11, 1838-1845

- ACL 18- J.B. Bossa, F. Duvernay, P. Theulé, F. Borget, T. Chiavassa
VUV Irradiation of Carbon Dioxide (CO₂) and Ammonia (NH₃) complexes in Argon Matrix; *Chem. Phys.* **2008**, 354, 211-217
- ACL 17- J.B. Bossa, P. Theulé, F. Duvernay, F. Borget, T. Chiavassa
Carbamic acid and ammonium carbamate formation on interstellar ices, *A&A* **2008** ; 492, 719–724
- ACL 16- R. Koch, J. J. Finnerty, T. Bruhn, F. Borget, and C. Wentrup
Reaction of Iminopropadienones with Amines – Mechanistic Explanations of Zwitterionic Intermediate, Ketene and Ketenimine Formation, *J. Phys. Chem. A*, **2008** 112, 8999-9004
- ACL 15- R. NaduvilVeedu, O.J. Kokas, I. Couturier-Tamburelli, J.-P. Aycard, F. Borget*, C. Wentrup
Reactivity of Iminopropadienones: a Zwitterionic Intermediate; *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 9742-9750
- ACL 14- J.B. Bossa, F. Borget, F. Duvernay, P. Theulé, and T. Chiavassa
Formation of Neutral Methylcarbamic Acid (CH₃NHCOOH) and Methylammonium Methylcarbamate [CH₃NH₃⁺][CH₃NHCO₂⁻] at Low Temperature ; *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112, 5113-5120
- ACL 13- F. Duvernay, P. Chatron-Michaud, F. Borget*, D. M. Birney, T. Chiavassa
Photochemical dehydration of acetamide in a cryogenic matrix
Phys. Chem. Chem. Phys., **2007**, 9, 1099 – 1106
- ACL 12- S. Bahr, A. Borodin, O. Höfft, V. Kempter, A. Allouche, F. Borget, T. Chiavassa
Interaction of carboxylic Acids with Solid Water; *J. Phys. Chem. B* **2006** 110, 8649-8656
- ACL 11- F. Duvernay, A. Trivella, F. Borget, S. Coussan, J.P. Aycard, T. Chiavassa
Matrix Isolation Fourier Transform Infrared Study of Photodecomposition of Formimidic Acid; *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 11155
- ACL 10- F. Duvernay, T. Chiavassa, F. Borget, J.P. Aycard
VUV Photodecomposition of Urea Isolated in Cryogenic Matrix: First detection of isourea; *J. Phys. Chem. A*; **2005**, 109, 6008
- ACL 9- T. Chiavassa, F. Borget, J.P. Aycard, E. Dartois, L. d'Hendecourt
La Chimie des Glaces Interstellaires: A la Recherche des Molécules du Vivant?; *L'Actualité Chimique* ; **2005**, 283, 12
- ACL 8- F. Duvernay, T. Chiavassa, F. Borget, J.-P. Aycard
Carbodiimide Production from Cyanamide by UV Irradiation and Thermal Reaction on Amorphous Water-Ice; *J. Phys. Chem. A* ; **2005**, 109, 603
- ACL 7- F. Duvernay, T. Chiavassa, F. Borget*, J.-P. Aycard
Experimental Study of Water Ice-Catalyzed Thermal Isomerization of Cyanamide into Carbodiimide. Implication for prebiotic chemistry
J. Am. Chem. Soc.; **2004**, 126, 7772-7773

ACL 6- F. Duvernay, T. Chiavassa, F. Borget, J.-P. Aycard
Infrared Matrix Isolation and ab initio/DFT Studies on Carbon Monoxide (CO) and Hydrazine (N₂H₄) Complexes, *Chem. Phys.*; **2004**, 298, 241-250

ACL 5- S. Raunier, T. Chiavassa, F. Duvernay, F. Borget, J.-P. Aycard, E. Dartois, L. d'Hendecourt
Tentative Detection of Urea and Formamide in ISO-SWS Infrared Spectra of Interstellar Ices, *Astronomy and Astrophysics*; **2004**, 416, 165-169

ACL 4- F. Borget, T. Chiavassa and J.P. Aycard
Photoreactivity on a Water Ice Surface: Cyanoacetylene (HC₃N) Reaction with Atomic Oxygen issued from the Photodissociation of Ozone (O₃) at 255 nm, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 348, 425-432

ACL 3- F. Borget, T. Chiavassa, A. Allouche, F. Marinelli and J.P. Aycard
Cyanoacetylene Adsorption on Amorphous and Crystalline Water Ice Films: Investigation through a matrix and a quantum study, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 10668-10675

ACL 2- F. Borget, T. Chiavassa, A. Allouche et J.P. Aycard
Experimental and Quantum Study of Adsorption of ozone (O₃) on Amorphous Water Ice Film; *J. Phys. Chem. B* ; **2001**, 105, 449

ACL1- I. Tamburelli, T. Chiavassa, F. Borget et J. Pourcin
Reactivity at Low Temperature of Carbon Suboxide (C₃O₂) with Amorphous Surface of HCl Hydrates Monitored by FTIR Spectroscopy; *J. Phys. Chem. A*; **1998**, 102; 422

ACTES DE CONFERENCES PUBLIES AVEC COMITE DE LECTURE

PR5- G. Danger, F. Duvernay, P. Theulé, F. Borget, Pierre de Marcellus, F-R. Orthous-Daunay, Véronique Vuitton, Louis le Sergeant d'Hendecourt, Roland Thissen, Thierry Chiavassa
Analyses of volatile organic compounds and refractory organic residues coming from the heating of interstellar ice analogues
BIO Web of Conferences **2014**, 2, 03004

PR4- P. Theulé, F. Duvernay, F. Mispelaer, J.B. Bossa, F. Borget, G. Danger, T. Chiavassa
Kinetic studies on low-temperature solid-state reactions in interstellar ices
European Conference on Laboratory Astrophysics – ECLA ; S. Stehle, C. Joblin, L. d'Hendecourt (eds), EAS Publication Series, **2013**, 58, 363-367

PR3- V. Vinogradoff, F. Duvernay, G. Danger, P. Theulé, F. Borget, T. Chiavassa
Chemical evolution of the interstellar ice analogs: HMT formation mechanism
IAU Symposium, Toleda (Spain), **2011**, 280, 127P

PR2- H. Cottin, P. Coll, P. Ehrenfreund, G. A. Baratta, Y. Bénilan, M. Bertrand, F. Borget, A. Buch, T. Chiavassa, I. Couturier, E. Dartois, L. LS d'Hendecourt, F. Duvernay, N. Fray, M.C. Gazeau, S. Leach, A. Mattioda, N. Piétri, R. Quinn, F. Raulin, A.J. Ricco, O. Santos, G. Strazzulla, C. Szopa, P. Theulé, F. Westall, M. Villenave, F. Lefevre, M. Belasic, P. Chazalnoel, M. Viso
VITRINE: a next generation low Earth orbit exposure facility for astrochemistry and exobiology
38th COSPAR Scientific Assembly, Bremen (Allemagne), **2010**, 38, 3280

PR1- F. Duvernay, T. Chiavassa, F. Borget, J.P. Aycard
Cyanamide (NH₂CN) and interstellar ices: Thermal and Photochemical study
IAU Symposium, Asilomar (USA), **2005**, 235, 91P

CONFERENCES INTERNATIONALES INVITEES

CI4- **F. Borget***, F. Duvernay, G. Danger, P. Theulé, V. Vinogradoff and T. Chiavassa, S. Müller, D. Grote and W. Sander

What are the intermediates that could react in the interstellar ices ?

Conférence invitée, ISRIUM 2014, mars **2014**, Hiroshima (Japon)

CI3- **F. Borget***, J.B. Bossa, G. Danger, F. Duvernay, P. Theulé, T. Chiavassa

Amino-acids in the Intertellar Medium: How can Aminoacetonitrile be Formed into Water Ices?

Conférence invitée, HERON 5, juillet **2010**, Heron Island (Australie)

CI2- J.B. Bossa, **F. Borget***, F. Duvernay, P. Theulé, T. Chiavassa

How a usual carbamate can become an unusual intermediate?

Conférence invitée, ISRIUM 2009, juillet **2009**, Prague (République Tchèque)

CI1- F. Duvernay, **F. Borget***, T. Chiavassa and J.P. Aycard

Isourea, a Photochemical Intermediate,

International Conference on Reactive Intermediates and Reaction Mechanisms, Août **2005**,

Pollock Halls, Edinburgh, (Ecosse, UK)

SEMINAIRES INVITES

S6- F. Borget

Is Interstellar Medium (ISM) Chemistry the beginning of prebiotic chemistry ? How are the Complex Organic Molecules (COMs) formed in the ISM ?

Séminaire invite, Chemistry Dept, Hiroshima University, Avril **2014**, Hiroshima, (Japon)

S5- F. Borget

Prebiotic Molecules Formations in the Interstellar Medium

Séminaire Invité, Dept de chimie, Ruhr Universität, Mars **2012**, Bochum, (Allemagne)

S4- F. Borget

Water Ice in Interstellar Medium: Toward a Prebiotic Chemistry

Séminaire invite, School of chemistry and biomolecular sciences, University of Queensland, juillet **2010** Brisbane (Australia)

S3- J.-B. Bossa, **F. Borget**, F. Duvernay, P. Theulé et T. Chiavassa.

Réactivité Thermique d'Analogues de Glace du Milieu Interstellaire : Formation de l'Acide Méthylcarbamique, Isomère de la Glycine.

séminaire invité, Institut des Sciences Moléculaires UMR5255, Université de Bordeaux 1, Février **2008** ; Talence (33).

S2- F. Borget, F. Duvernay, T. Chiavassa, J.-P. Aycard
Astrochemistry : Cyanamide into Carbodiimide Isomerization Catalysed by a Water Ice Surface,
séminaire invité, Chemistry Department, University of Queensland, Août **2004** ; Brisbane
(Australie).

S1- F. Borget
Adsorption et Réactivité de Petites Molécules sur des Surfaces de Glace d'Eau : un Exemple de
Réactivité du Milieu Interstellaire ; séminaire invité, Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire
UMR5603, Université de Bordeaux 1, Mai **2001** ; Talence (33).

CONFERENCES GRAND PUBLIC

CGP6- F. Borget
La glace d'eau : un réacteur de molécules organiques
Conférence Grand Public, association ANDROMEDE, Fev. **2012**, Marseille (13)

CGP5- F. Borget
La Chimie du Milieu Interstellaire : vers la formation des molécules du vivant
Conférence grand public, Association IRIS, avril **2011**, La Ciotat (13)

CGP4- F. Borget
La Glace d'Eau du Milieu Interstellaire.
Conférence de vulgarisation grand public, Association IRIS, janvier **2006**, La Ciotat (13)

CGP3- F. Borget
Trouve-t-on des Molécules du vivant dans le milieu interstellaire ?, conférence de vulgarisation,
Fête de la Science 2005, octobre-novembre **2005**, Avignon(84), Tarascon(13)

CGP2- F. Borget
La Glace d'Eau du Milieu Interstellaire: Catalyseur des Molécules du Vivant?
Conférence de vulgarisation grand public, Association ADROMEDE, Observatoire de Marseille,
octobre **2005**, Marseille (13)

CGP1- F. Borget
Astrochimie: à la Recherche des Molécules du Vivant dans le Milieu Interstellaire,
Conférence de vulgarisation, Les Rencontres avec la Science 12^{ème} édition, CCSTI, mars **2005**,
Marseille (13)

AUTRES CONFERENCES

C2- F. Borget
Interactions sur une Surface de Glace : l'Apport des Etudes Préliminaires en Matrices
Cryogéniques, 14eme journée de la Chimie, SFC-PACA, Avril **2001**, Marseille (13)

C1- F. Borget
Adsorption de Petites Molécules sur une Surface de Glace;
GDR RS Glace, Janvier **2000**; Vars (05)

Introduction générale : la chimie du milieu interstellaire et exobiologie.

L'exobiologie, au sens large, est la science qui s'intéresse à formation de la vie dans l'univers. Si nous partons du constat qu'actuellement, dans l'état de nos connaissances, la seule planète qui abrite la vie est la planète Terre; la quête des origines de la vie sur notre planète est alors un champ d'étude de cette science. Travailler scientifiquement sur ces origines de la vie est une tâche ardue. Cette étude nécessite une approche multidisciplinaire impliquant la compréhension de contextes multiéchelles tant au niveau spatial qu'au niveau temporel.

Il est même difficile de simplement définir la « vie ». Actuellement, il n'existe pas de consensus scientifique sur ce sujet. On s'accorde sur quelques caractéristiques propres à la vie et on parle de systèmes chimiques autonomes capables d'autoréplication, d'autocatalyse, d'hétérotrophie¹ et capables d'évoluer selon les principes de Darwin. Les principes d'évolution de Darwin reposent sur le diptyque variation / sélection qui est très bien appréhendé en biologie. Une question émergente est de savoir si ce concept peut être adapté à d'autres champs disciplinaires différents de la biologie. En d'autres termes, en tant que chimistes, pouvons-nous considérer qu'il y a une « évolution chimique » permettant d'arriver aux systèmes vivants tels que nous les connaissons à la surface de notre planète.

Cette idée d'évolution chimique provient des travaux d'Oparine et Haldane² qui, dans les années 1920, considéraient que des composés simples présents dans l'atmosphère de la Terre primitive pouvaient réagir pour former les molécules nécessaires au vivant. Ces concepts furent mis en application expérimentalement par S. Miller et H. Urey³ à travers la célèbre expérience qui porte leurs noms et qui à partir d'une atmosphère gazeuse simulée de la Terre primitive constituée de H₂, CH₄, NH₃, H₂O, soumise à des arcs électriques simulant des éclairs a permis la synthèse d'acides aminés³. Même si aujourd'hui, la composition choisie par Miller en 1952 est sujette à discussion, l'idée d'une évolution chimique partant de molécules simples et permettant d'aller vers des molécules plus complexes nécessaires à tout organisme vivant était née.

Cette idée d'évolution chimique a été formalisée par M. Calvin en 1955⁴ qui plaçait cette évolution au niveau des réactions ayant lieu sur la Terre dès sa formation et permettant alors la synthèse à partir de quelques molécules de base des briques du vivant.

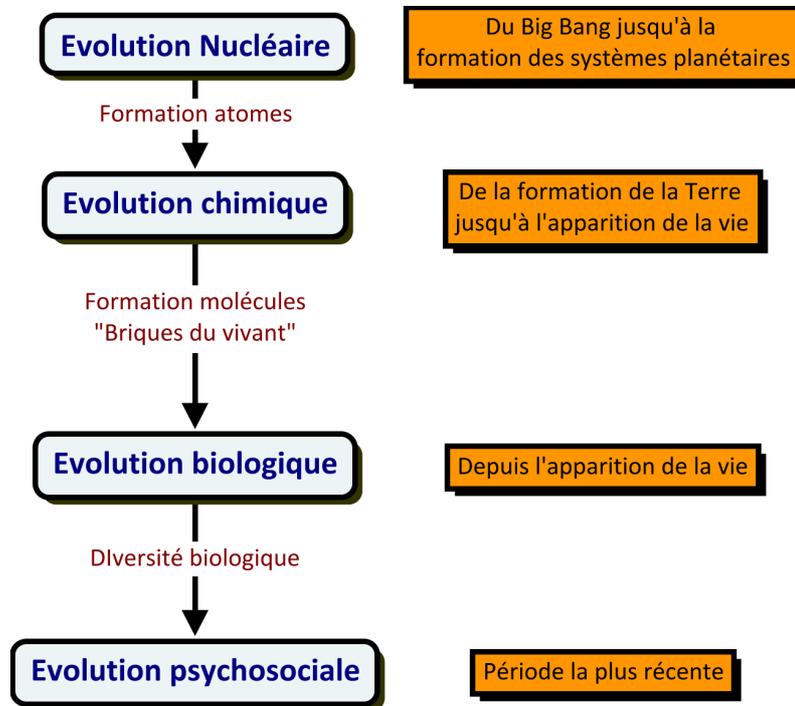


Figure 1 : Différentes phases d'évolution (d'après M. Calvin 1955⁴ et présenté dans Huet et al. 2013¹)

En 1955, la détection moléculaire dans le milieu interstellaire (MIS) en était à ses balbutiements. A cette époque seulement 3 molécules diatomiques avaient été découvertes dans le MIS (CH, CN et CH⁺)⁵⁻⁷, il faut ensuite attendre 1963 pour que le radical OH, quatrième molécule, soit à son tour détectée⁸. Ceci empêchait donc, en 1955, d'envisager que le MIS puisse être un environnement propice à toute évolution chimique.

Actuellement, près de 180 molécules⁹ ont été détectées dans le milieu interstellaire (cf tableau 1) allant de la plus petite d'entre elle¹⁰ et la plus abondante H₂, jusqu'au cyano-polyène le plus important HC₁₁N qui ait été détecté¹¹, en allant même jusqu'au fullerène (C₆₀)¹².

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CH	H ₂ O	NH ₃	HC ₃ N	CH ₃ OH	CH ₃ CHO	HCOOCH ₃	CH ₃ OCH ₃	(CH ₃) ₂ CO	HC ₉ N	c-C ₆ H ₆
CN	HCO ⁺	H ₂ CO	HCOOH	CH ₃ CN	CH ₃ CCH	CH ₃ C ₃ N	CH ₃ CH ₂ OH	HOCH ₂ CH ₂ OH	CH ₃ C ₆ H	C ₃ H ₇ CN
CH ⁺	HCN	HNCO	CH ₂ NH	NH ₂ CHO	CH ₃ NH ₂	C ₇ H	CH ₃ CH ₂ CN	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₅ OCHO	
OH	OCS	H ₂ CS	NH ₂ CN	CH ₃ SH	CH ₂ CHCN	CH ₃ COOH	HC ₇ N	CH ₃ C ₅ N		
CO	HNC	C ₃ N	H ₂ CCO	C ₂ H ₄	HC ₅ N	H ₂ C ₆	CH ₃ C ₄ H	CH ₃ COOCH ₃		
H ₂	H ₂ S	HNCS	C ₄ H	C ₅ H	C ₆ H	CH ₂ OHCHO	C ₈ H			
SiO	N ₂ H ⁺	HOCO ⁺	SiH ₄	CH ₃ NC	c-C ₂ H ₄ O	C ₆ H ₂	CH ₃ CONH ₂			
CS	C ₂ H	C ₃ O	c-C ₃ H ₂	HC ₂ CHO	CH ₂ CHOH	CH ₂ CHCHO	C ₈ H ⁻			
SO	SO ₂	C ₃ H	CH ₂ CN	H ₂ CCCC	C ₆ H ⁻	CH ₂ CCHCN	CH ₂ CHCH ₃			
SiS	HDO	HCNH ⁺	C ₅	HNCCC		NH ₂ CH ₂ CN				
NS	HCO	H ₃ O ⁺	SiC ₄	HC ₃ NH ⁺		CH ₃ CHNH				
C ₂	HNO	C ₃ S	H ₂ CCC	C ₅ N						
NO	OCN ⁻	c-C ₃ H	CH ₄	C ₄ H ₂						
HCl	HCS ⁺	C ₂ H ₂	HCCNC	HC ₄ N						
NaCl	HOC ⁺	HC ₂ N	H ₂ COH ⁺	c-H ₂ C ₃ O						
AlCl	c-SiC ₂	H ₂ CN	C ₄ H ⁻	CH ₂ CNH						
KCl	MgNC	SiC ₃	CNCHO	C ₅ N ⁻						
AlF	C ₂ S	CH ₃	HNCNH	HNCHCN						
PN	C ₃	C ₃ N ⁻	CH ₃ O							
SiC	CO ₂	PH ₃								
CP	CH ₂	HCNO								
NH	C ₂ O	HOCN								
SiN	NH ₂	HSCN								
SO ⁺	NaCN	HOOH								
CO ⁺	N ₂ O									
HF	MgCN									
LiH	H ₃ ⁺									
SH	SiCN									
FeO	AlNC									
N ₂	SiNC									
CF ⁺	HCP									
PO	CCP									
AlO	AlOH									
CN ⁻	H ₂ O ⁺									
OH ⁺	H ₂ Cl ⁺									
SH ⁺	KCN									
O ₂	FeCN									
HCl ⁺	HO ₂									
TiO	TiO ₂									

Tableau 1 : Liste des composés détectés dans le milieu interstellaire. Les molécules sont classées par nombre d'atomes croissant. Les chiffres en gras indiquent le nombre d'atomes les constituant.

La plupart de ces molécules ont été observées par radioastronomie et on constate que la majorité de ces molécules sont des molécules organiques. Connaît-on l'origine de ces molécules ? Sont-elles formées en phase gazeuse ou en phase solide dans le MIS ? Est-il alors possible d'envisager une évolution chimique au sein du MIS ?

Le MIS correspond à l'espace entre les étoiles constitué de particules énergétiques (photons, protons, électrons), de gaz et de poussières. Par rapport à la phase gazeuse, la partie solide du MIS ne représente que 1% de la masse totale de la matière s'y trouvant. Cette phase solide se présente comme essentiellement composée de grains de poussière que l'on retrouve dans toutes les composantes du MIS. Ces grains sont observés grâce à leur spectre IR, ce qui permet également d'en connaître les principaux composés.

Ces grains ont une taille de l'ordre de 0,01 à 1 μm et diffusent la lumière visible, ce qui explique que les zones les plus denses du MIS apparaissent alors totalement sombres dans ce domaine de longueurs d'onde. Les satellites Infra-Rouges (IRAS, ISO, SPITZER...) ont permis d'approcher la composition de ces grains. Ils sont formés d'un cœur réfractaire silicaté et/ou carboné entouré d'une couche de glace de composés volatils. Le manteau de glace d'un grain élémentaire contient majoritairement H_2O , mais aussi du CO , du CO_2 , du CH_4 , du NH_3 , du CH_3OH ¹³. L'observation par spectrométrie infrarouge possède des limites observationnelles et ne permet pas de sonder l'ensemble des molécules constituant ce manteau de glace, notamment pour les molécules les moins abondantes.

En raison de sa nature, le grain solide du MIS devient donc un endroit où des molécules peuvent se former comme c'est le cas pour H_2 , ainsi que d'autres molécules telles que H_2O , NH_3 , CH_4 pouvant aussi être directement synthétisées sur le grain par hydrogénation d'atome d'O, de N et de C respectivement. Sa température en fait aussi un lieu d'accrétion de molécules déjà formées et se trouvant dans la phase gazeuse. L'environnement tant du point de vue radiatif que de la température est fluctuant d'une zone à l'autre d'un nuage moléculaire et compte tenu du fait qu'il existe des phénomènes de turbulence, on comprend que le grain devient alors un endroit privilégié pour envisager des réactions chimiques. Le grain est un réacteur chimique et sa surface joue également un rôle important dans l'échange entre la phase solide et la

phase gazeuse qui va s'enrichir de molécules se formant directement dans le grain ou à sa surface.

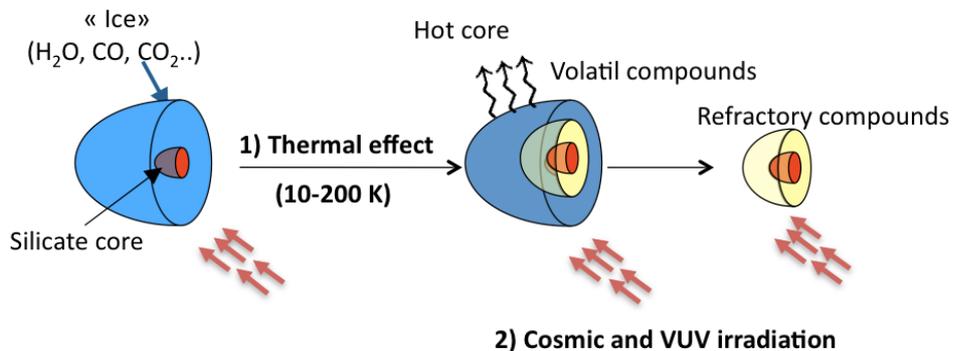
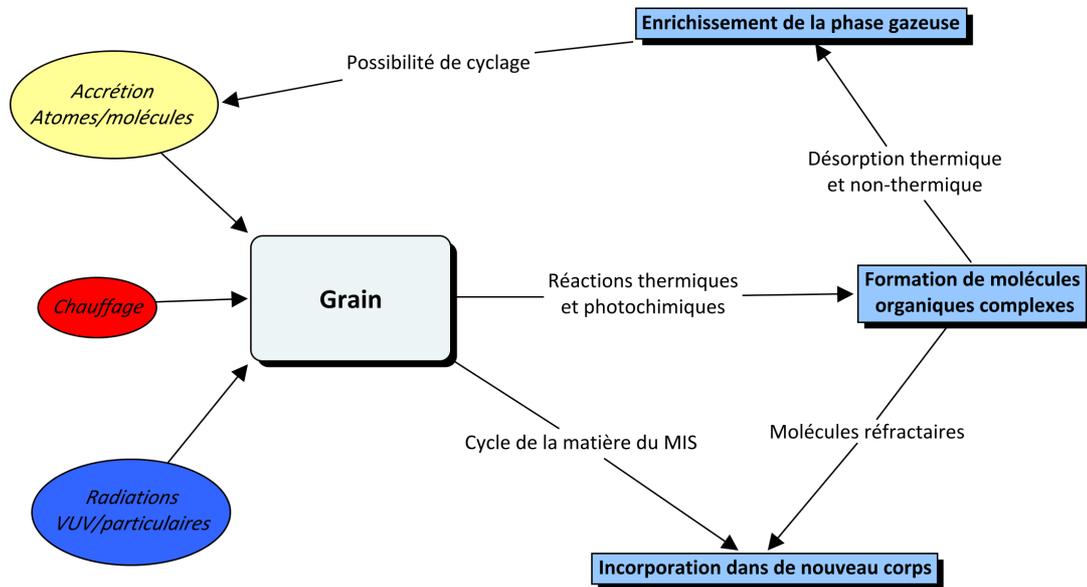


Figure 2: L'évolution des glaces du MIS et simulations en laboratoire

Le grain de poussière évolue chimiquement et permet de former des molécules organiques au sein du MIS. Mais son évolution, en tant que grain, continue aussi et est liée au cycle de la matière dans le MIS. Ces grains traités et non traités chimiquement vont ensuite s'accréter et former de nouveaux corps qui sont les astéroïdes, comètes... Chacun de ces nouveaux corps va alors suivre sa propre évolution et être soumis à de nouvelles conditions. Seules les comètes, vont rester comme les moins évoluées au regard des processus initiaux de la poussière du MIS. C'est seulement

lorsque la comète va s'approcher du Soleil et être soumise aux vents et irradiations solaires et subir une élévation de température que ce corps va alors former de nouvelles molécules.

Le lien avec l'exobiologie peut s'effectuer à travers ces petits corps (astéroïdes et comètes). Nous savons que la Terre en formation a subi un dernier fort bombardement cométaire et météoritique il y a 3,9 Ga. D'ailleurs, on suppose aujourd'hui que l'origine de l'eau des océans terrestres est d'origine météoritique et cométaire¹⁴. Ainsi, une partie du matériel organique synthétisé dans le MIS peut alors être mis à disposition sur une planète en formation. L'environnement planétaire va alors permettre la mise en route d'une nouvelle chimie qui devient alors prébiotique.

Le contexte de connaissance actuel du MIS nous permet donc de placer la phase d'évolution chimique non pas exclusivement sur la planète Terre en formation, comme le prévoyait M. Calvin en 1955, mais bien aussi dans le MIS. En effet, les molécules organiques, parmi les 180 détectées, ont permis à de nombreuses équipes de recherche à travers le monde d'en étudier leur chimie dans des conditions simulées du MIS et de constater que c'est une chimie universelle permettant d'aller vers des molécules plus « complexes ».

Les recherches conduites au laboratoire m'ont amené à focaliser mes études sur cette partie solide du MIS. L'objet de ce manuscrit est de montrer l'apport de mon travail de recherche depuis 2002 dans le domaine d'étude des glaces simulées du MIS et tout particulièrement la chimie de ces glaces. Je décrirai, dans une première partie, l'outil de choix qu'est la technique d'isolement en matrice cryogénique de gaz rares. Je montrerai que cet outil permet d'approcher la problématique de la réactivité chimique aux températures cryogéniques sous l'angle mécanistique. Dans une deuxième partie, je décrirai quelques systèmes étudiés. Les systèmes choisis sont abordés sous l'angle « bottom-up », c'est à dire que pour comprendre l'évolution thermique et photochimique des glaces simulées du MIS, nous abordons des systèmes modèles simples à 2 ou 3 composantes maximum pour en déduire les mécanismes d'évolution chimique que nous nous efforçons ensuite de remettre dans un contexte plus général permettant alors de relier nos études de laboratoire à des observations astronomiques.

A travers ce retour sur une quinzaine d'années de recherche dans le domaine de l'astrochimie, je replacerai aussi nos études dans le cadre de l'exobiologie afin d'insister sur le fait que cette science est avant tout une science multidisciplinaire.

Partie 1- Etude en matrice cryogénique de gaz rares, un outil pour l'étude de la réactivité

1. Introduction.

Les premières matrices cryogéniques de gaz rares ont été réalisées en 1954 par George C. Pimentel¹⁵ et George Porter¹⁶ dans leurs laboratoires respectifs. La notion d'isolement en matrice peut se résumer comme étant une méthode utilisant un substrat qui est mélangé à un gaz « hôte », généralement inerte, condensé sur une surface à une température suffisamment basse pour permettre une solidification rapide de l'ensemble. Chaque molécule de substrat se retrouve alors « isolée » des autres molécules dans une sorte de cage constituée des molécules ou atomes hôtes solidifiés. Cette technique s'est donc considérablement développée pour l'étude systématique de plus ou moins petites molécules¹⁶ à l'état isolé en utilisant la spectrométrie IRTF, mais aussi la spectroscopie UV-Visible, RPE... De plus, cette technique est particulièrement bien adaptée à la détection et caractérisation d'espèces très réactives telles que des intermédiaires réactionnels¹⁷⁻¹⁹ (ions, radicaux, carbènes, nitrènes...), des complexes moléculaires, des conformères instables...

De ce fait, cette technique apparaît comme un outil irremplaçable pour l'étude de la réactivité, et tout particulièrement pour l'étude de complexes bimoléculaires qui peuvent être considérés comme des états pré réactionnels.

2. Précisions expérimentales.

D'un point de vue expérimental, obtenir une matrice cryogénique consiste à déposer sous un vide de l'ordre de 10^{-7} mbar un échantillon dilué dans le gaz « hôte » dans des proportions de 1/500 à 1/1000 à des températures suffisamment basses pour obtenir un solide du gaz « hôte ». L'argon est couramment utilisé dans ce type d'expérience et

permet la réalisation de matrices jusqu'aux environs de 35-40 K. Au-delà, le cristal d'Ar figé sur la surface de dépôt commence à désorber.

Pour ce type d'expériences, nous utilisons actuellement deux systèmes conçus respectivement par les Drs M. Monnier et P. Theulé au laboratoire. Ce dernier système expérimental étant le plus récent et le plus performant, nous ne décrivons succinctement que celui-ci.

Ce système de dépôt dénommé RING (Reactivity on INterstellar Grains) consiste en une chambre à vide percée de 10 brides KF permettant la connexion de différents moyens d'analyse, d'injection et d'irradiation. Le cœur du système repose sur une tête cryogénique de la société ARS (Advanced Research System) permettant sous vide, de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} mbar, d'obtenir des températures allant jusqu'à 4 K. Cette tête froide est connectée à un porte-échantillon de cuivre doré à l'or fin sur lequel nous déposons des échantillons. Notre moyen de diagnostic est un spectromètre IRTF Brucker (VERTEX 70).

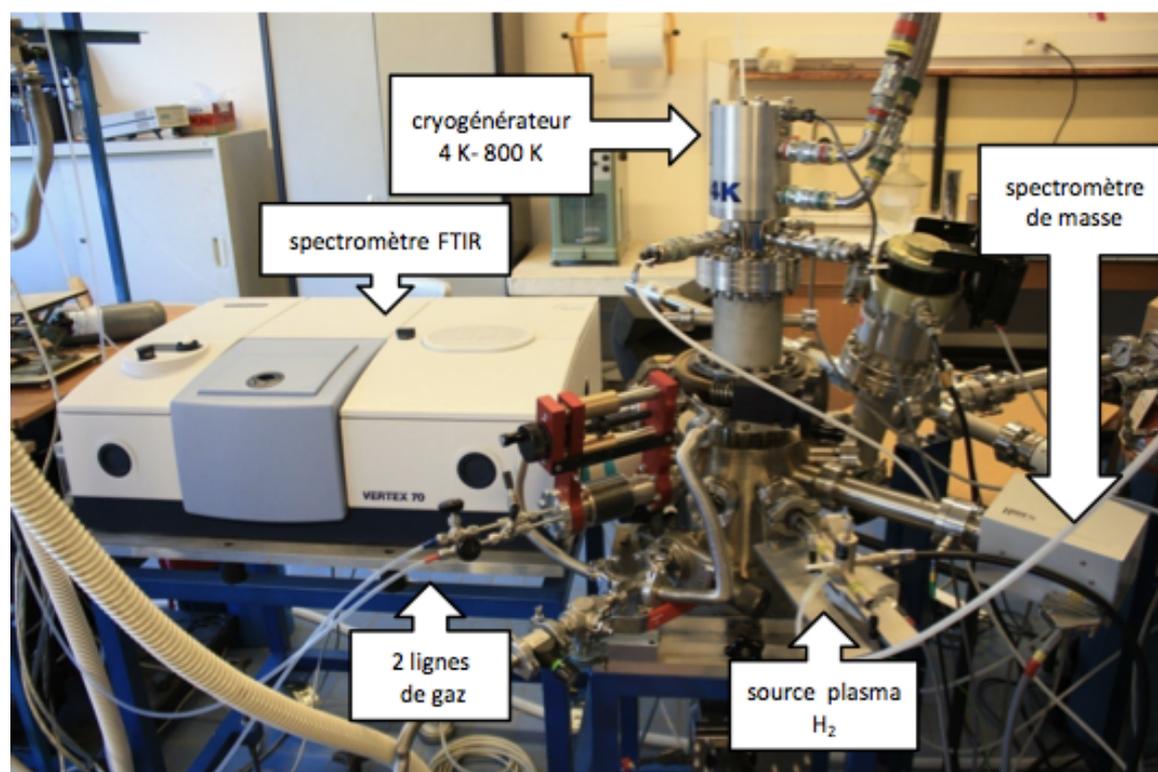


Figure 3: Expérience RING, conçue par le Dr P. Theulé

Travailler en matrice cryogénique de gaz rare, transparent en infrarouge, offre la possibilité d'obtenir des spectres vibrationnels plus simple à interpréter que les spectres en phase gazeuse en raison de la rotation qui est le plus souvent empêchée et en raison des faibles interactions qui existent entre les molécules et leurs voisins.

De ce fait, les bandes de vibration des molécules apparaissent extrêmement fines (largeur à mi-hauteur de 1 à 2 cm^{-1} au maximum). Des analyses vibrationnelles précises peuvent être effectuées et des comparaisons avec des calculs de fréquences harmoniques obtenues par calculs *ab initio* peuvent être également utilisées.

3. Etudes de complexes moléculaires.

Dans le cadre de l'étude de l'interaction de molécule d'intérêt astrophysique avec la surface de glace d'eau, la matrice cryogénique est un outil remarquable pour la compréhension des interactions intermoléculaires formant des complexes.

L'étude d'un complexe moléculaire en matrice cryogénique de gaz rare par spectroscopie IR se caractérise par l'apparition de bandes de vibration supplémentaires sur le spectre par rapport aux monomères respectifs. Un couplage avec des études théoriques par le biais de calculs *ab initio* permet une interprétation et une attribution aisée de la structure des complexes moléculaires attendus. Des molécules isotopiques peuvent aussi être utilisées pour parfaire les interprétations et attributions de bandes.

J'ai utilisé cette stratégie en amont de l'étude directe des glaces, ce qui permet de comprendre les orientations moléculaires favorisant ensuite une réaction chimique. Un autre avantage de cette approche est qu'il devient possible de caractériser certains intermédiaires réactionnels possédant une durée de vie suffisamment longue pour permettre leur observation.

De plus, ce contexte matriciel est la base expérimentale du dépôt de surface de glace. A la différence près que le gaz matriciel devient alors une molécule hôte qui isole également un autre composé, et qui peut le cas échéant réagir avec celui-ci.

3.1. HC₃N : H₂O (*JACS*, 2001, 123, 10668)²⁰

Je me suis intéressé à l'étude du complexe moléculaire HC₃N :H₂O pour interpréter nos expériences d'adsorption de cette molécule sur les surfaces de glace d'eau.

Ainsi deux types de complexes différents ont pu être isolés en matrice cryogénique d'argon. Le premier mettant en évidence une interaction de type liaison H entre l'H de la molécule d'eau et le doublet de l'azote du cyanoacétylène. Le deuxième, quant à lui, montre aussi une interaction de type liaison H, mais entre l'H du groupement acétylénique vrai du cyanoacétylène et un des doublets de l'O de la molécule d'eau. Pour confirmer nos attributions, nous avons également eu recours à des expériences avec des molécules isotopiques.

Le cyanoacétylène apparaît alors comme une molécule qui peut à la fois avoir un rôle de nucléophile, et d'électrophile vis-à-vis de l'eau.

Plus récemment, nous nous sommes intéressés au complexe HC₃N :NH₃ (Piétri et al. *Chem. Phys.* **2012**, 400, 98)³⁴. Dans ce complexe moléculaire nous avons pu constater que le cyanoacétylène jouait exclusivement le rôle d'électrophile en privilégiant une interaction H₃N:HC₃N.

3.2. CO :N₂H₄ (*Chem. Phys.*, 2004, 298, 241)²¹

L'hydrazine N₂H₄ apparaît comme une molécule d'intérêt interstellaire depuis qu'elle est proposée comme résultat de l'hydrogénation de N₂ notamment dans les modèles de chimie du MIS²². De plus, nous verrons plus loin que l'hydrazine complexée avec le monoxyde de carbone peut aussi être le résultat de la photolyse VUV de l'urée²³, molécule elle-même suspectée d'être présente au sein des glaces du MIS²⁴.

Nous nous sommes intéressés à la caractérisation du complexe moléculaire CO :N₂H₄ isolé en matrice cryogénique d'Ar. Pour cela de l'hydrazine commerciale et du CO ont été co-déposés à 20K avec de l'Ar. En plus des bandes de chacun des monomères, nous avons pu détecter des bandes IR appartenant à 3 complexes de géométries différentes. Ces 3 géométries ont clairement pu être mises en évidence par la comparaison des

fréquences expérimentales avec celles obtenues par des calculs *ab initio* en utilisant les méthodes MP2 et B3LYP.

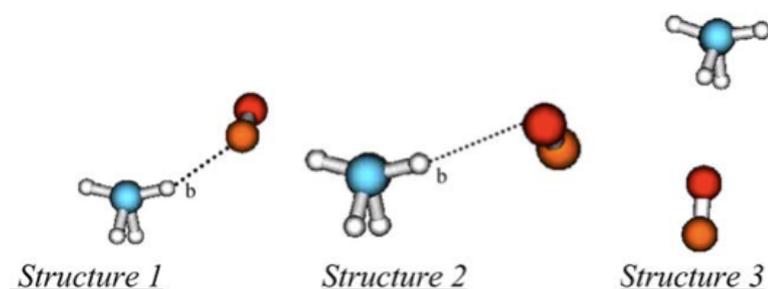


Figure 4: Structures calculées en MP2/6-31g** du complexe CO :N₂H₄ identifiées en matrice d'argon

Ainsi ces études nous permettent d'appréhender les interactions privilégiées que les molécules étudiées peuvent avoir. Nous pouvons alors anticiper des géométries de réactions ainsi que de proposer des mécanismes réactionnels.

4. Photochimie en matrice de molécules isolées.

Les spectres du satellite ISO ont montré la présence dans les glaces interstellaires d'une bande à 6 μm (1666 cm^{-1}) non attribuée précisément du fait de la structure de la bande. Cette structure laisse penser qu'il existe différentes contributions moléculaires, dont la possible présence d'amides²⁴. La présence potentielle d'amide implique que la formation et la photochimie de ces espèces nécessitent d'être étudiée. Concernant la formation des amides dans le MIS tels que le formamide, des voies de formation radicalaires impliquant le radical HCO et NH₂ ou le neutre HNCO et le radical H sont actuellement envisagées.

En ce qui concerne la photochimie, la matrice cryogénique est un outil puissant permettant de décrypter les voies de dissociation possibles de chaque molécule étudiée. Je présente dans ce paragraphe quelques résultats obtenus autour de la photolyse en matrice cryogénique d'amide, ce qui a permis la détermination de chemins réactionnels particuliers, permettant de proposer des voies de formations de ces molécules au sein des glaces du MIS.

4.1. Formamide (*J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 11155)²⁵

Le formamide est la plus simple des molécules possédant un motif peptidique qui peut exister sous une forme tautomère acide imidique/amide jouant un rôle important dans beaucoup de domaines de la chimie et de la biochimie²⁶. Lundell *et al.*²⁷ ont montré que la photolyse sélective à 193 nm de cette molécule en matrice d'argon formait deux complexes moléculaires : CO :NH₃ et HNCO :H₂. En parallèle de cette étude, Maier et Endres²⁸ ont étudié la photolyse laser du formamide à 248 nm. A cette longueur d'onde, le formamide s'isomérise en matrice d'argon pour former l'acide formimidique (H(OH)C=NH).

Nous nous sommes intéressés à la caractérisation précise des chemins réactionnels permettant d'expliquer ces différents résultats. Pour cela nous avons effectué une photolyse sélective à 248 nm dans différentes matrices. Le fait d'utiliser d'autres gaz « hôtes » tels le néon, le xénon ou encore le diazote permet de favoriser certains états de transition électronique. Cet effet est connu sous le nom d'effet d'atomes lourds et pourrait être lié aux capacités de polarisabilité que possède chacune des espèces hôtes²⁹.

Ainsi nous avons pu grâce à l'aide d'un laser IR isoler différents conformères de l'acide formimidique et ainsi suivre et comprendre l'évolution vers des produits finaux de photodégradation.

Ainsi nous avons pu proposer le mécanisme de photodissociation suivant.

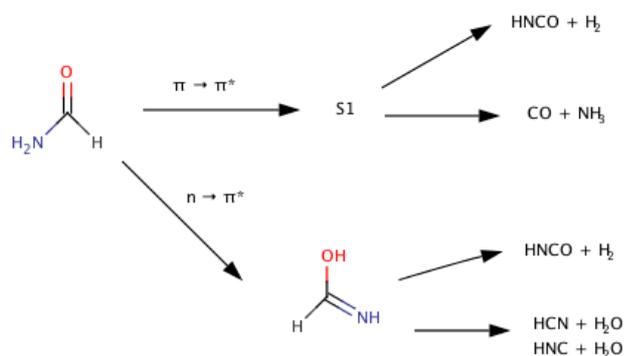


Figure 5: Mécanisme proposé pour la photodécomposition du formamide.

La formation photochimique du tautomère permet ensuite une déshydratation du produit formant du HCN et son isomère HNC qui est facilement obtenu sous irradiation UV.

4.2. Urée (*J. Phys. Chem. A*, 2005, 109, 6008)²³

De la même manière, nous nous sommes intéressés aux chemins réactionnels de photodécomposition de l'urée. L'urée est intéressante à plusieurs titres, c'est une molécule dont la présence est fortement suspectée dans les glaces du MIS²⁴, de plus l'urée pourrait jouer un rôle important dans les processus chimiques de la Terre primitive³⁰, ainsi que dans la formation de molécules prébiotiques telles que les acides aminés³¹ ou bien encore les bases pyrimidiques³². Dans ce cadre, de l'urée h₄ et d₄ a été déposée en matrice cryogénique de gaz rare (Ar et Xe) et photolysée grâce à une lampe VUV ($\lambda > 160$ nm).

Cette étude nous a permis d'identifier l'ensemble des produits de photolyses et de proposer les chemins réactionnels suivants :

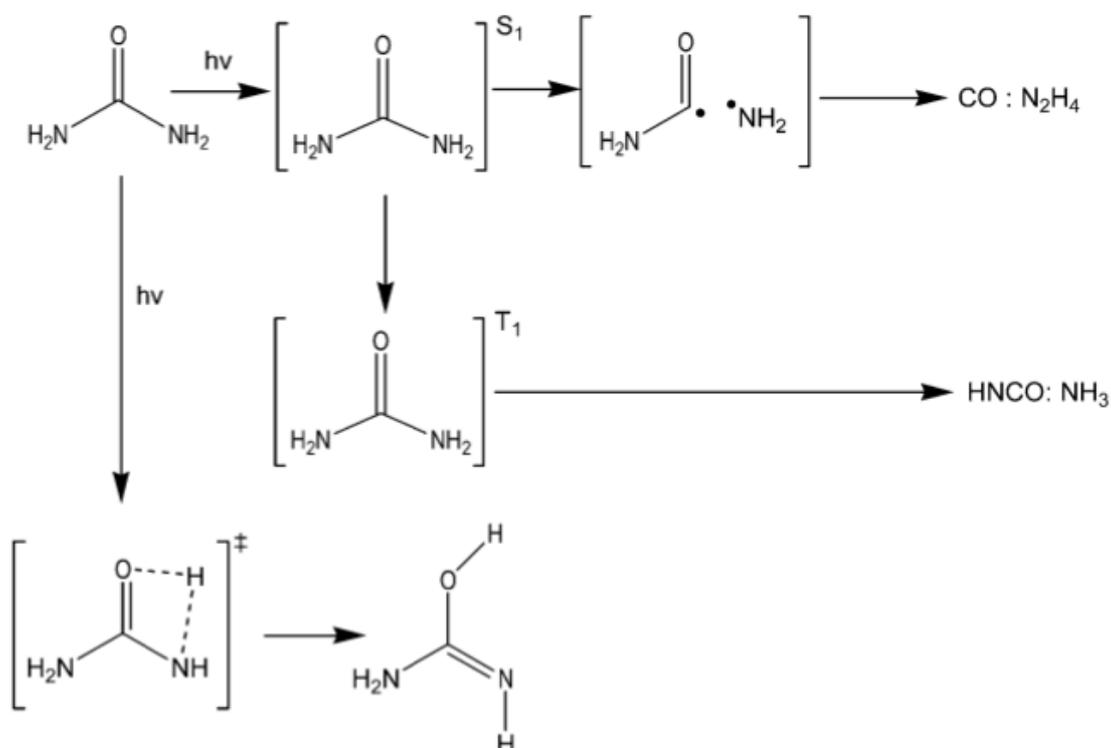


Figure 6 : Mécanisme proposé pour la photodécomposition de l'urée

Nous avons également pu mettre en évidence un processus de tautomérisation permettant l'obtention d'isourée, composé identifié et caractérisé expérimentalement pour la première fois lors de cette étude.

4.3. Acétamide (PCCP 2007, 9, 1099)³³

Nous avons également conduit l'étude de la photodégradation VUV de l'acétamide. L'étude en matrice cryogénique d'Ar, couplée à des calculs ab initio nous a permis de caractériser les produits de photolyse comme étant les complexes moléculaires HNCO:CH₄ et CO:CH₃NH₂. Nous avons également pu identifier la présence d'acide acétimidique obtenu par un processus de tautomérisation comparable à celui du formamide et de l'urée. Ce composé peut être considéré comme un intermédiaire réactionnel qui en se décomposant va former le produit de déshydratation qui se caractérise alors par la formation du complexe CH₃CN:H₂O.

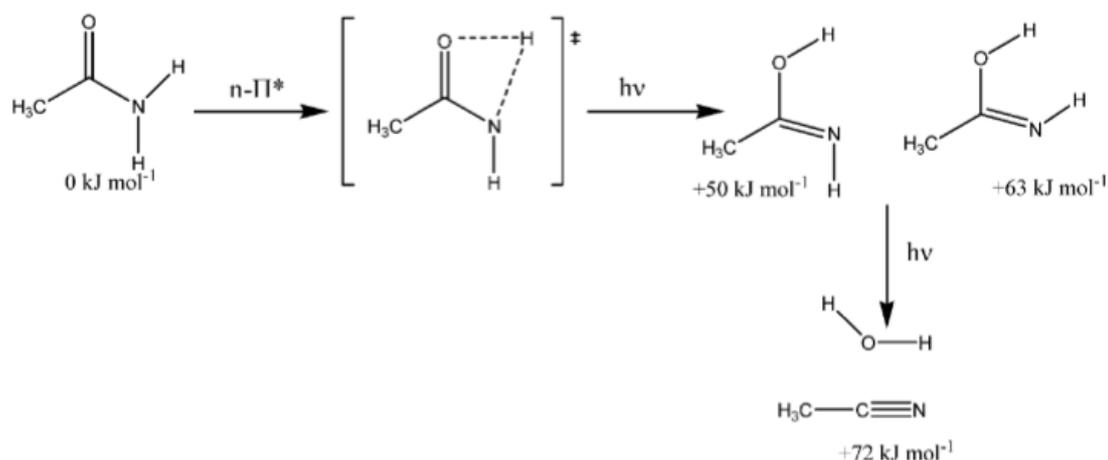


Figure 7 : Mécanisme proposé pour la photodécomposition de l'acétamide

Ces quelques exemples de photochimie en matrice nous montrent tout l'intérêt d'utiliser cet outil. Ce type d'étude permet de décrypter très précisément les voies de dissociation sous irradiations UV. De plus, il est également possible de proposer d'éventuels réarrangements ou tout du moins de caractériser certains intermédiaires. Ces informations sont ensuite primordiales pour la compréhension de matrices plus complexes, car moléculaires et donc réactives, lors des études en glaces moléculaires et en glace d'eau par exemple.

Partie 2 – Réactivité des glaces du milieu interstellaire

1. Introduction.

La radioastronomie a permis, à ce jour, la détection d'environ 180 molécules dans le milieu interstellaire et circum-stellaire⁹ (cf tableau 1). Toutes ces molécules ont été détectées dans les zones les plus denses du MIS (10^4 particules.cm⁻³) que sont les nuages moléculaires. Ces objets du MIS sont à 99% de leur masse constitués de gaz (essentiellement H, H₂ et He) et pour 1% d'une phase solide constituée de grains de poussières de taille typique de 0,1 μm. Les observations faites par des satellites IR ont permis de déterminer la composition de ces grains. Ils sont composés d'un cœur de silicate recouvert ou non de matériaux carbonés réfractaires. Ce cœur est lui-même recouvert d'un manteau de glace composée de molécules volatiles (H₂O, CO, CO₂, NH₃, MeOH)¹³. Ce grain tel que nous venons de le décrire est un grain élémentaire.

L'approche que nous avons choisi de développer au laboratoire est une approche « bottom-up ». C'est-à-dire que nous partons de composés simples que nous retrouvons dans les glaces du MIS dans la composition du grain élémentaire. Ces molécules sont le résultat de réactions d'hydrogénation à la surface des grains, ce que nous appellerons et définirons comme étant des molécules de génération 0 (G0)³⁴. Nous allons ensuite contraindre nos glaces à des évolutions thermiques et/ou photochimiques et déterminerons alors les nouveaux composés obtenus. Ce type d'approche mécanistique permet alors en simulant les conditions existantes autour d'une étoile en formation de comprendre les voies de complexification moléculaire existantes dans le MIS.

Le grain est fondamental dans la compréhension de l'évolution de la matière organique du MIS, car c'est l'endroit où différents processus peuvent avoir lieu et modifier la composition même de ce grain. De plus, par ses échanges (phénomène de désorption) avec la phase gaz, il est aussi le lien permettant d'expliquer la présence de certaines molécules dans la phase gaz³⁵.

Dans cette partie, je vais m'intéresser aux phénomènes qui ont lieu à la surface du grain et dans le solide même. Je décrirai de manière mécanistique les différents processus qui permettent d'aller vers une complexification moléculaire. Je m'intéresserai aux

réactions d'hydrogénation qui font partie des réactions primordiales du MIS, je décrirai ensuite quelques réactions thermiques puis photochimiques qui ont été étudiées au laboratoire.

2. Hydrogénation (A&A, 2011, 534, A64)³⁶

La molécule la plus abondante du MIS est la molécule de H₂. La formation de H₂ ne peut s'expliquer que si une réaction à 3 corps est prise en compte³⁷⁻³⁹. Or statistiquement, ce type de réaction est quasiment impossible dans la phase gazeuse du MIS.

Ainsi seule la présence de grains dans le MIS permet d'expliquer l'abondance de la molécule de H₂. La formation de la molécule la plus abondante du MIS s'explique alors par hydrogénation de l'atome d'H adsorbé à la surface du grain suivi d'une désorption enrichissant alors la phase gaz de H₂³⁸.

Par ce même procédé à la surface du grain, l'hydrogénation du C atomique forme du CH₄⁴⁰, celle de l'O atomique forme H₂O^{40,41} et l'hydrogénation de N atomique forme du NH₃⁴². Ce type d'hydrogénation peut aussi se faire sur des espèces diatomiques ou triatomiques déjà formées à la surface du grain. L'ensemble des molécules obtenues par ce processus sera considéré comme notre matière de base permettant d'étudier ensuite la chimie du grain. Ces molécules seront appelées molécule de génération 0 (G0)³⁴.

Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés à l'hydrogénation de la molécule la plus simple contenant un groupement nitrile qui est la molécule de cyanure d'hydrogène (HCN). Nous avons bombardé d'H atomique une glace de HCN pur maintenue à 15K. Aucune évolution du spectre IR n'est observée après plus de 3h de bombardement. L'étude de la désorption programmée en température (TPD) de cette glace de HCN bombardée d'atome d'H a permis de détecter les masses m/z=30 et m/z=31 caractéristiques de la présence de méthylamine CH₃NH₂ (Figure 20). Ceci indique qu'il existe un processus faisant réagir des atomes d'H avec HCN.

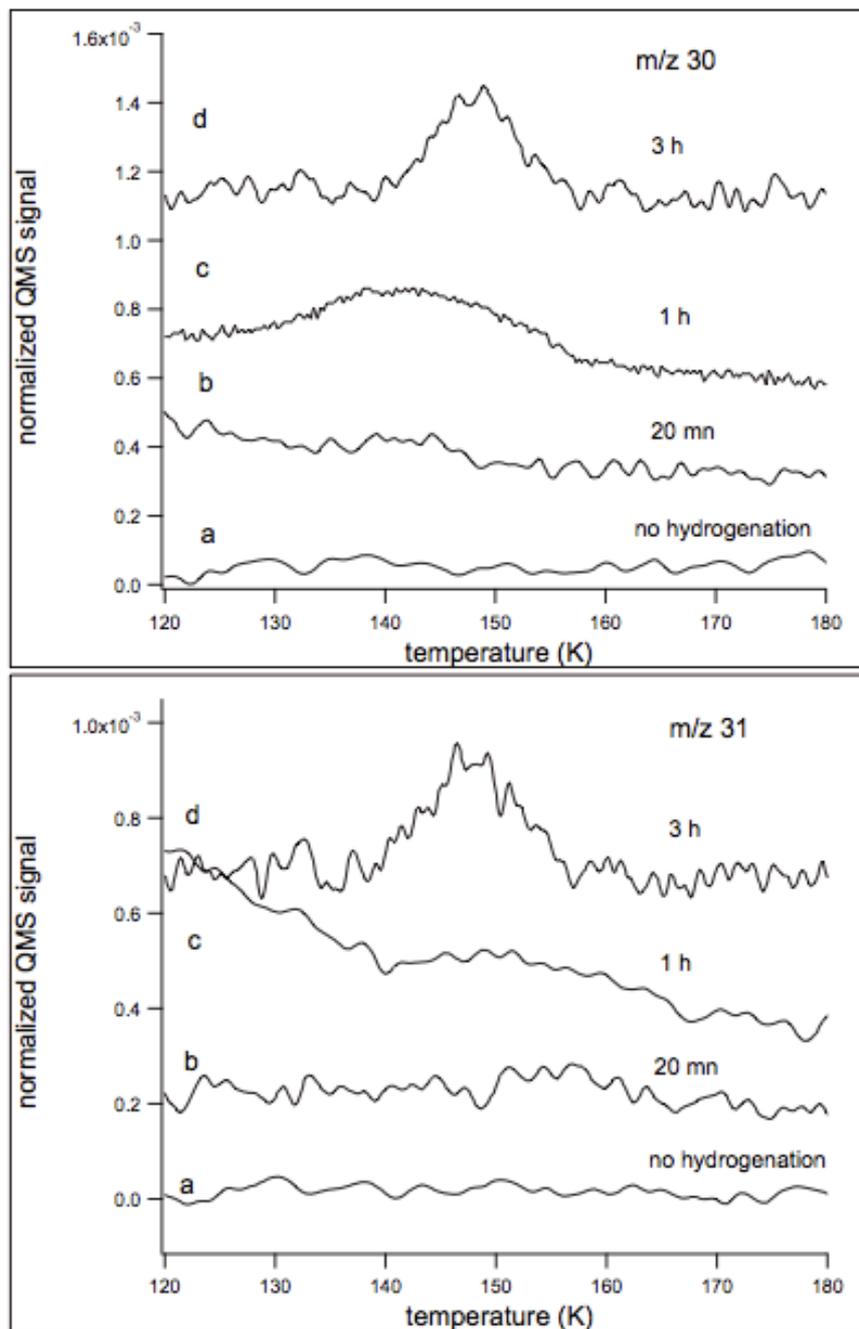


Figure 8: hydrogénation de HCN

L'intermédiaire suspecté est la methanimine, détectée en 1973 dans la phase gaz du MIS⁴³, nous n'avons pu observer ses masses caractéristiques ($m/z=29$ et $m/z=28$ amu) lors de cette première expérience.

Nous avons alors déposé directement cette imine, synthétisé par le Dr J.C. Guillemin de l'ENSC-Rennes. L'hydrogénation de la methanimine conduit également à la détection des masses $m/z=30$ et $m/z=31$ amu caractéristiques de la methylamine.

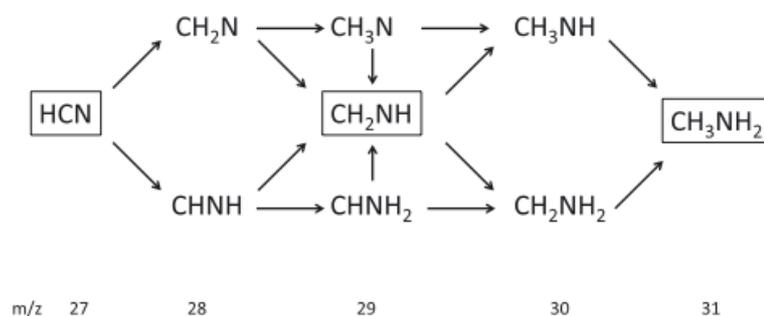


Figure 9: Chemins possibles pour l'hydrogénation de HCN conduisant à CH_3NH_2 .

La figure 9 illustre les mécanismes possibles pour expliquer l'hydrogénation de HCN. Indiquant qu'une glace moléculaire peut être le siège d'une réaction d'hydrogénation et où l'imine joue un rôle d'intermédiaire.

3. Réactivité thermique.

L'ensemble des facteurs permettant une évolution chimique des glaces du MIS dépend également de l'environnement de celles-ci. Les grains au cours du cycle de la matière stellaire peuvent être soumis à de fortes variations de température selon leur position par rapport à une étoile en formation, par exemple. Il est donc fondamental d'étudier l'évolution thermique des glaces.

2 grands types de réactions peuvent caractériser l'ensemble des réactions thermiques à partir de molécules de génération G0, il s'agit des réactions acides-bases et d'additions nucléophiles.

Nous avons vu que les molécules de génération 0 étaient formées par hydrogénation sur les grains. L'étape suivante de formation moléculaire est de considérer les molécules G0 et de voir si thermiquement elles peuvent réagir. L'approche bottom-up permet de choisir un exemple minimal et de le traiter mécanistiquement, en choisissant des molécules d'intérêt astrophysique.

Dans cette partie, je présenterai quelques exemples récents de réactions qui ont été étudiées au laboratoire.

3.1. Réactions Acide-Bases

3.1.1. Formation $\text{NH}_4^+ \cdot \text{CN}^-$ (MNRAS, 2013, 428, 3262)⁴⁴

HCN est une molécule G0 centrale pour la chimie interstellaire, c'est la plus simple des molécules neutres portant le groupement nitrile. HCN a été détecté dans 6 sources différentes pour la première fois en 1971⁴⁵. NH_3 est également une molécule de génération G0.

Nous avons donc déposé dans des conditions de basses températures et faibles pressions un mélange NH_3/HCN dans des proportions variables. Lorsqu'un excès de NH_3 est déposé à 10K, on constate la présence de la formation du couple d'ions $\text{NH}_4^+ \text{CN}^-$, les bandes relatives à ce produit poussent au cours d'un réchauffement, jusqu'à 150 K, température à laquelle NH_3 et HCN désorbent. A cette température le spectre de $\text{NH}_4^+ \text{CN}^-$ solide peut être observé (cf. figure 10).

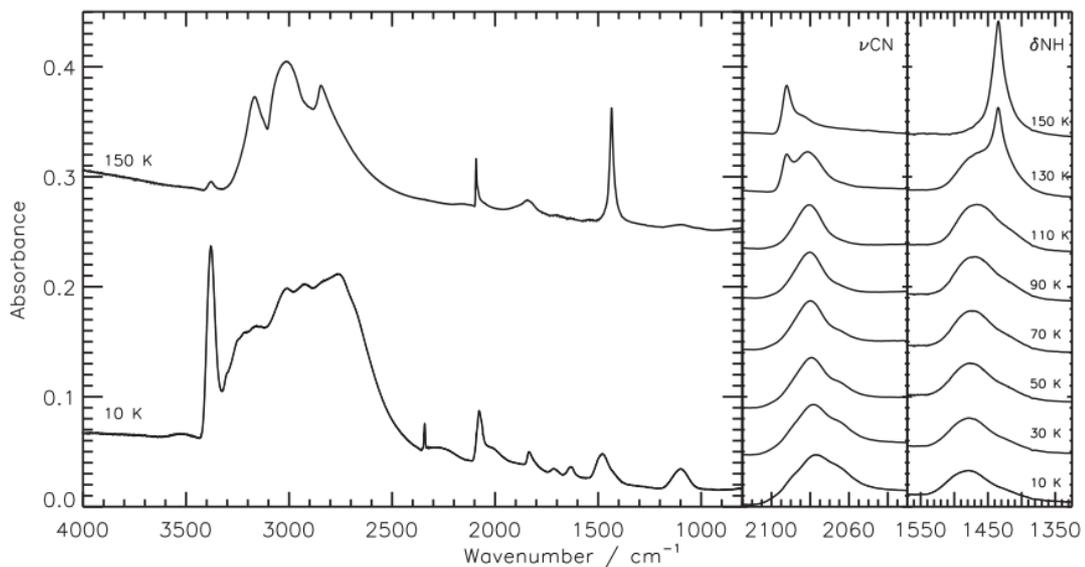


Figure 10 : Spectres IR d'un mélange HCN/ NH_3 avec un excès de NH_3 . Panneau de gauche: spectres du dépôt à 10K et après réchauffement à 150K. Panneaux de droite évolution thermique du mélange dans les zones du νCN de HCN/ CN^- et δNH de NH_4^+

Nous avons aussi étudié la même réaction, mais en déposant notre mélange initial avec un excès d'eau. Quelques décalages de position de bandes infrarouges sur les bandes principales sont alors observés. L'effet sur la bande du nitrile est le plus marqué du fait de sa sensibilité à l'environnement moléculaire.

Cet exemple de formation de $\text{NH}_4^+ \text{CN}^-$ montre que thermiquement, deux molécules de génération 0 réagissent thermiquement et forment alors des molécules nouvelle de génération 1 (G1). Ces mêmes molécules G1 peuvent à leur tour réagir avec des G0 ou d'autres G1 pour former des molécules G2 ...

3.1.2. $\text{NH}_3 - \text{CO}_2$ (A&A 2008, 492, 719 et Chem. Phys. 2008, 354, 211)^{46,47}

La réaction entre le dioxyde de carbone et les groupements amine a été largement étudiée⁴⁸ dans la littérature et conduit à la formation d'alkylcarbamate alkylammonium ce qui correspond à l'attaque nucléophile d'un doublet de l'azote sur le C central du CO_2 . Ce type de réaction est utilisé dans l'industrie pour éliminer le CO_2 de certains effluents en utilisant des alkoxyamines^{49,50}.

Le système dioxyde de carbone, amine est aussi intéressant d'un point de vue prébiotique, car les groupements chimiques formés après réaction sont les groupements acide carboxylique sous forme de carboxylate et amine, les deux groupements qui forment la classe des acides aminés. Le prix Nobel Melvin Calvin présentait déjà en 1955, le système $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{CO}_2$ comme un système précurseur en condition prébiotique de la glycine⁴. Ce système est d'ailleurs le cœur d'une de nos études que je détaillerai plus bas.

Nous nous sommes intéressés au système NH_3/CO_2 que nous avons étudié thermiquement et photochimiquement. Une étude préalable en matrice de gaz rare nous a permis dans un premier temps de caractériser les complexes moléculaires NH_3/CO_2 dans les proportions 1 :1 et 2 :1⁴⁷.

Thermiquement, nous nous sommes intéressés à la réaction $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$, réaction étudiée en phase solide par Frasco⁵¹ en 1964 et par Hisatsune⁵² en 1984 formant du carbamate d'ammonium. Nous nous sommes placés en conditions simulées du MIS en déposant du NH_3 en excès et du CO_2 à 10K, à cette température aucun produit de réaction n'est observé. Nous avons ensuite chauffé notre échantillon en utilisant une rampe de 4 K/min. Dès 90K, les bandes relatives à NH_3 et CO_2 commencent à diminuer d'intensité au profit de nouvelles bandes que nous avons clairement pu identifier comme étant liées à la formation de carbamate d'ammonium ($\text{NH}_4^+ \text{NH}_2\text{COO}^-$).

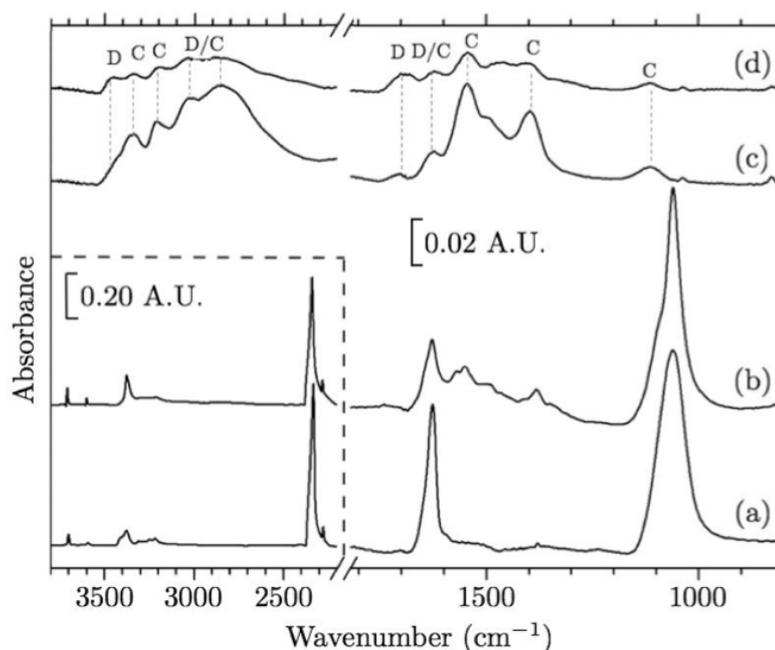


Figure 11 : Spectres IR de l'évolution thermique d'un mélange NH₃: CO₂
 a) déposé et enregistré à 10K, b) à 90K, c) à 140K et d) à 230K

Une étude récente⁵³ à la fois expérimentale et théorique a permis de décrypter le mécanisme de cette réaction dans un environnement protique (excès d'ammoniac ou présence d'eau) qui passe par un intermédiaire zwitterionique indécélable expérimentalement. Ce zwitterion permet la formation du carbamate qui peut ensuite échanger un proton et devenir de l'acide carbamique. L'ensemble de ces composés est plus réfractaire que l'eau et est primordial pour la compréhension et caractérisation de la chimie du résidu organique.

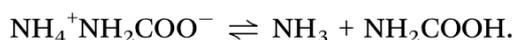
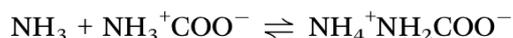
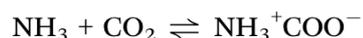


Figure 12: Réactivité d'un mélange NH₃/CO₂ dans un environnement protique d'après Noble et al.⁵³

A haute température, à partir de 180K le carbamate désorbe à son tour pour se décomposer en phase gazeuse et redonner les réactifs de départ.

Notons que l'ammonium a été détecté en 2013 dans le MIS dans un environnement préstellaire en direction d'Orion⁵⁴.

3.1.3. $\text{CH}_3\text{NH}_2 - \text{CO}_2$ (*J. Phys. Chem. A*, 2008, 112, 5113 et *A&A*, 2009, 506, 601)^{55,56}

Nous avons déposé à 10K un mélange $\text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{CO}_2$ dans différentes proportions que nous avons réchauffé à 4 K/min. Ainsi de la même manière que pour l'ammoniac, le méthylammonium méthylcarbamate ($\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \cdot \text{CH}_3\text{NHCOO}^-$) se forme dès 40 K. Lorsqu'il existe un excès de CO_2 dans le mélange, nous avons constaté que de l'acide méthylcarbamique (CH_3NHCOOH) était aussi formé. Le mélange ainsi obtenu ne désorbe qu'à partir de 230K. Après 260K, un résidu subsiste et est constitué d'une structure organisée provenant de l'association de dimère d'acide méthylcarbamique.

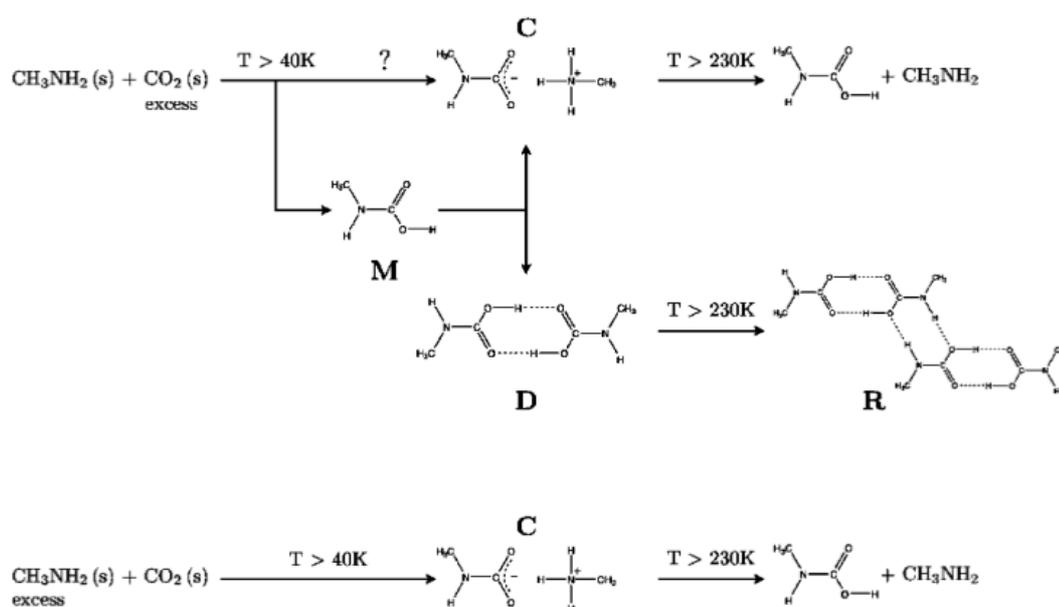


Figure 13 : Evolution thermique d'un mélange $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{CO}_2$

Cette même réaction a été étudiée dans de l'eau solide, ce qui correspond à un analogue de glace du MIS. La réaction de formation du méthylammonium méthylcarbamate a lieu entre 50 et 70 K. L'énergie d'activation de cette réaction dans de l'eau a pu être mesurée par une approche de type Arrhenius et a été estimée à $3,7 \pm 0,5$ kJ/mol. Ceci nous laisse penser que cette molécule peut se former dans des

environnements protostellaires. Cependant, la limite d'abondance dans les glaces ne devrait pas dépasser 0,5% de la quantité d'eau, ce qui rend sa détection directe dans la phase solide impossible avec les moyens de détection actuels.

En reprenant l'hypothèse de Calvin⁴, nous montrerons dans la suite que le méthylcarbamate est d'un intérêt exobiologique, car c'est un isomère de la glycine. Cet isomère peut photochimiquement se transformer en glycine, ce qui en fait une molécule réservoir de cet acide aminé. Ce point est abordé dans la partie 4 de ce chapitre.

3.2. Réactions d'additions nucléophiles

3.2.1. Réactivité de la méthylamine avec le formaldéhyde (A&A, 2013, 549, A40)⁵⁷

Le formaldéhyde est supposé être formé au sein des glaces par hydrogénation de CO à la surface des grains⁵⁸⁻⁶⁰ avec une abondance d'environ 6% par rapport à l'eau dans les glaces⁶¹. Nous nous sommes intéressés à la réactivité du formaldéhyde avec la méthylamine. Cette dernière molécule a été détectée dans le MIS en 1974^{62,63}. Bien que jamais détectée en phase condensée, elle a été cependant observée lors de la mission Stardust⁶⁴ dans la comète 81P/ WILD2.

Ces deux molécules réagissent quasiment spontanément pour former de la N-méthylaminoéthanol ($\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$) avec une barrière de 1,8 kJ/mol. Cette valeur énergétique nous indique que cette molécule peut se former relativement facilement à proximité d'étoile en formation dès que la température d'un grain augmente un petit peu. Ce même type de réaction peut aussi être envisagé dans les comètes.

De plus si nous comparons les spectres obtenus au laboratoire avec ceux obtenus par le satellite ISO pour la source W33A, nous constatons certains profils autour de 1600 et 1380 cm^{-1} qui pourraient correspondre. Ceci nous indique que le N-méthylaminoéthanol est un candidat sérieux à la détection directe dans les glaces du MIS.

3.2.2. Formation de l'alpha-aminoéthanol (A&A, 2010, 523, A79)⁶⁵

Le champ d'études des réactions possibles dans le MIS permet de faire des propositions d'observations aux astronomes. A partir du moment où nous sommes en mesure de

simuler des glaces d'intérêt astrophysique, nous pouvons optimiser des systèmes afin de proposer des candidats potentiels à l'observation directe.

Dans ce cadre, nous avons étudié la réaction de l'acétaldéhyde (CH_3CHO) avec de l'ammoniac (NH_3). CH_3CHO a été détecté dans Sagittarius B2 au début de la décennie 1970⁶⁶⁻⁶⁸. Quant au NH_3 , il a été détecté pour la première fois en 1968⁶⁹ en phase gaz et confirmé à maintes reprises dans la phase solide, voir par exemple Dartois et d'Hendecourt 2001⁷⁰.

Un mélange $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{NH}_3$ a été déposé à 10K et aucune réaction n'est observée à cette température. Le simple fait d'augmenter la température permet aux molécules de commencer à réagir à partir de 110 K, température inférieure à la température de sublimation de CH_3CHO et de NH_3 qui est dans nos conditions expérimentales est 120 K. Sur les spectres infrarouges, de nouvelles bandes poussent à partir de 110 K et avec l'aide de la spectrométrie de masse nous avons pu attribuer ces nouvelles bandes à la présence d'alpha-aminoéthanol.

Ce produit de réaction est une molécule chirale, ce qui est aussi d'un fort intérêt exobiologique.

3.2.3. Formation aminoacetonitrile (A&A, 2011, 535, A47)⁷¹

L'acétoacétoacetonitrile ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$) a été détecté par Belloche et al. en 2008⁷² dans SgrB2. Cette molécule est d'un intérêt exobiologique certain car centrale dans la synthèse de Strecker qui permet la formation des acides-aminés en solution aqueuse⁷³.

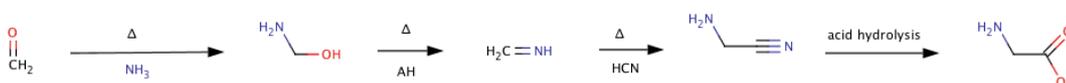


Figure 14: Réaction de Strecker formant de la glycine

Cette réaction implique la réaction d'un aldéhyde avec de l'ammoniac en présence de HCN. La première étape de cette réaction est la formation d'un aminoalcool qui est ensuite déshydraté en imine. Ces réactions sont bien connues en solution aqueuse et ce n'est que très récemment que la possibilité d'observer la première étape dans des

conditions proches de celles du MIS a pu être effectuée^{65,74,75} au sein d'analogues de glaces. Nous nous sommes donc intéressés à la deuxième étape qui consiste à faire réagir de la méthanimine et du HCN en présence de NH₃.

Il a donc été déposé de la méthanimine avec un mélange de HCN/NH₃ permettant d'avoir un excès de NH₄⁺.CN⁻. Rappelons que la méthanimine a été détectée dans le MIS en 1973⁴³ et que l'ion CN⁻ a lui aussi été détecté en 2010⁷⁶.

A 20K, aucune réaction n'est observée.

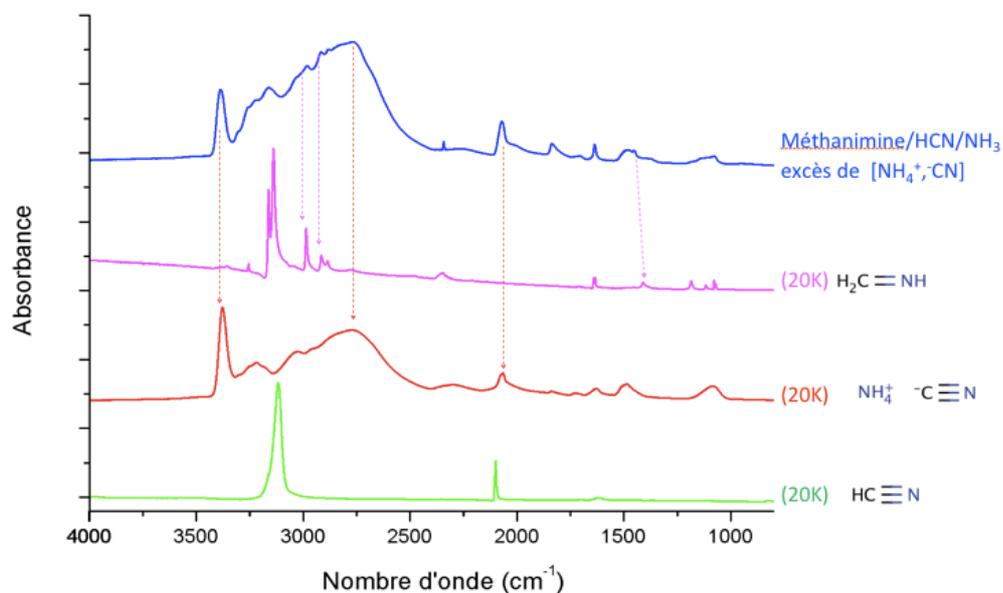


Figure 15: Spectre IR d'un dépôt HCN/NH₃/imine déposé à 20K avec les spectres des composés de références déposés également à 20K

Lorsque ce mélange est réchauffé, une bande à 2237 cm⁻¹ commence à croître et cette bande est caractéristique de l'aminocétonitrile ce qui est confirmé par la présence des autres bandes du produit dans d'autres zones du spectre IR (Cf. figure 16).

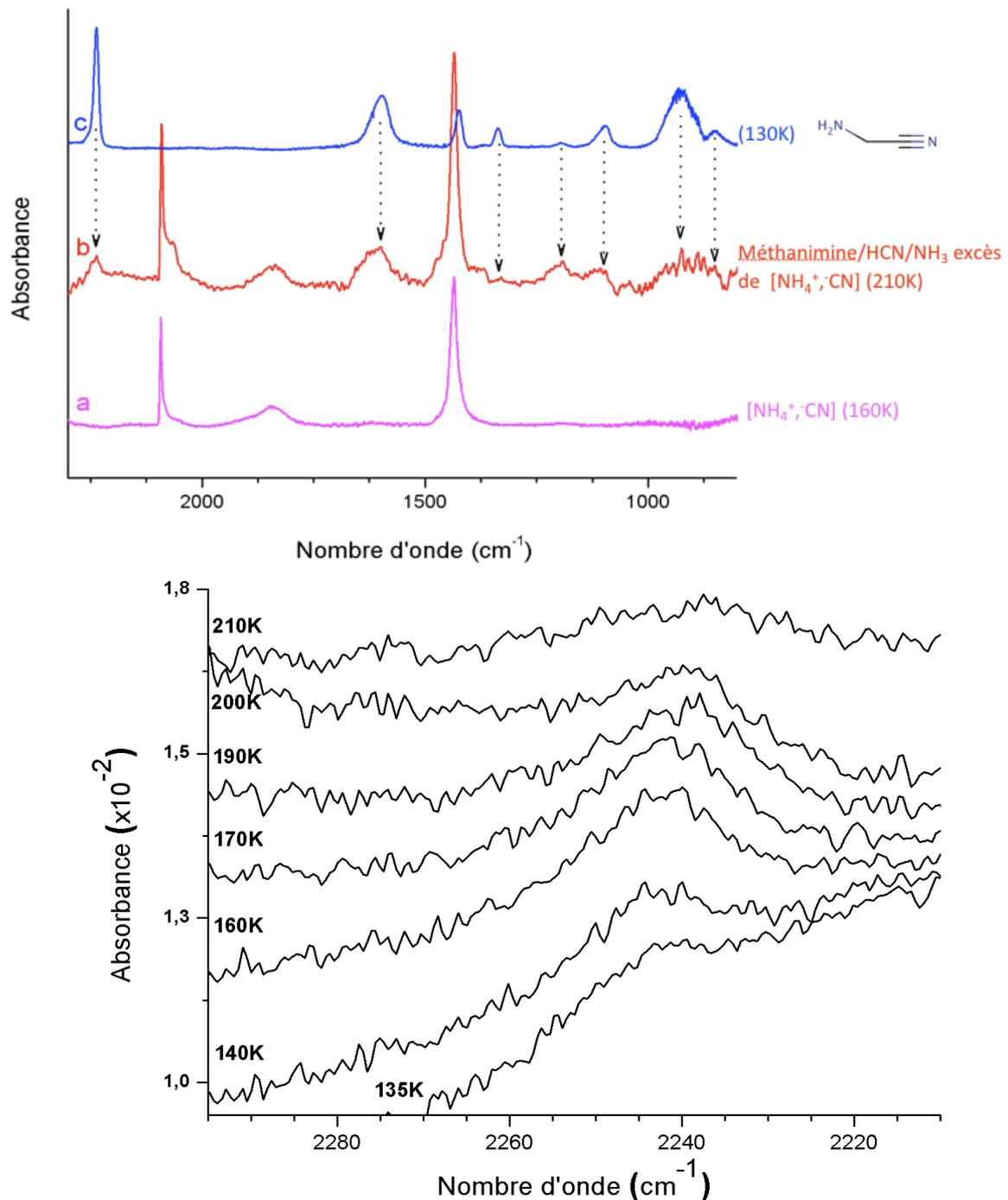


Figure 16 : Spectres IR d'un dépôt à 10K d'un mélange CH₂NH/ HCN/NH₃ et évolution thermique montrant la formation de NH₂CH₂CN dans différentes zones spectrales

Lorsque nous continuons le chauffage, à partir de 200K, l'ensemble des produits désorbe. Grâce à un analyseur de gaz quadrupolaire, nous avons pu confirmer la présence de produit ayant pour masse $m/z=56$, 55 et 53 , masses caractéristiques de l'aminoacétonitrile montrant ainsi la possibilité d'effectuer la deuxième étape de la réaction de Strecker dans les conditions des glaces du MIS.

3.2.4. Caractérisation de l'aminocétonitrile en conditions simulées du MIS. (A&A 2012, 541, A114)⁷⁷

Thermiquement, nous venons de voir qu'il était possible de former de l'aminocétonitrile. Nous nous sommes intéressés à la caractérisation de cette molécule dans ces conditions de manière à savoir s'il était possible d'effectuer l'étape finale vers la formation des acides-aminés par cette voie de synthèse au sein des glaces du MIS.

La désorption programmée en température (DPT) nous a permis de mesurer l'énergie de désorption de l'AAN solide comme étant de 63,7 kJ/mol. Ceci nous indique que cette molécule est plus réfractaire que l'eau et est donc susceptible de former des résidus. Cependant, aucune hydrolyse n'est observée avant la désorption de l'eau.

Le composé majoritaire des glaces du MIS étant l'eau, une question émergente est de savoir s'il est possible de détecter l'AAN dans cette phase solide. Pour cela nous avons mesuré les forces de bandes du ν_{CN} de l'AAN dans l'eau et sous forme de solide isolé.

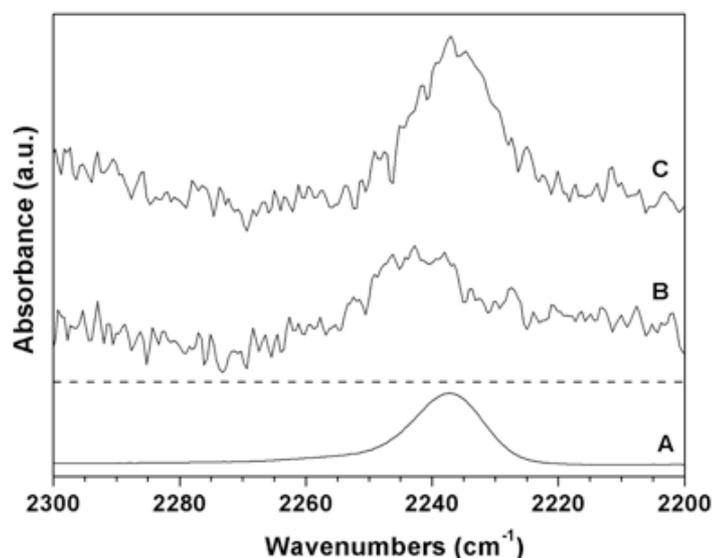


Figure 17: Evolution du ν_{CN} de l'aminocétonitrile dans de l'eau (AAN/ H_2O) A) solide pur à 130K, B) à 170K et C) 180K

L'environnement d'eau a une influence importante sur la force de bande du ν_{CN} de l'AAN. En effet, sans eau nous avons mesuré une force de bande $\mathcal{A} = 2.2 \cdot 10^{-18} \text{ cm.molecule}^{-1}$ alors que dans l'eau cette force de bande tombe à $\mathcal{A} = 1.1 \cdot 10^{-18}$

cm.molecule⁻¹. Nous avons pu tirer de cette mesure une détermination de la limite de détection par un satellite IR sur différentes sources en supposant que le rapport S/N d'un spectromètre de laboratoire est d'environ 40 fois supérieur à celui d'un satellite d'observation IR. Dans ces conditions, les limites de détection sont situées entre 6 et 9 % d'AAN dans l'eau. Cette fourchette correspond à des quantités de produits qui restent très improbables, car trop importante, indiquant qu'en l'état actuel des outils de détection spatiaux, cette molécule est pour le moment indétectable dans la phase solide du MIS.

Densité de colonne (molecule.cm ⁻²)	HH46	NGC 7538	W33A
N(H₂O)^a	8,0x10 ¹⁸	6,8 x10 ¹⁸	9,0 x10 ¹⁸
N_{limite}(AAN)/N(H₂O)^b (%)	6	7	9
N(CO₂)/N(H₂O)^a (%)	32	24	16
N(CH₃OH)/N(H₂O)^a (%)	7	7	22

(a) d'après Boogert et al.⁷⁸

(b) N_{limite}(AAN) correspond à la limite de détection de l'AAN en supposant que le rapport S/N d'un spectre du satellite ISO est 40 fois inférieur à celui d'un spectromètre de laboratoire, N_{limite}(AAN) = N_{limite laboratoire}(AAN)x40 = 5x10¹⁷ molecule.cm⁻².

Tableau 2: Densités de colonne et limite de détection de l'AAN dans différents environnements astrophysiques d'après Borget et al.⁷⁷

3.2.5. Formation hydroxyacétonitrile dans les glaces simulées du MIS⁷⁹

L'aminométhanol est le produit de la première réaction dans la synthèse de Strecker de la glycine. Ce premier produit peut se former dans des conditions de glaces simulées du MIS⁷⁴ du fait que la barrière d'activation soit relativement basse (4,5 kJ/mol). Cependant, cette réaction est en compétition avec la formation de l'hydroxyacétonitrile qui s'obtient avec les mêmes réactifs mais avec des taux de CN⁻ différents.

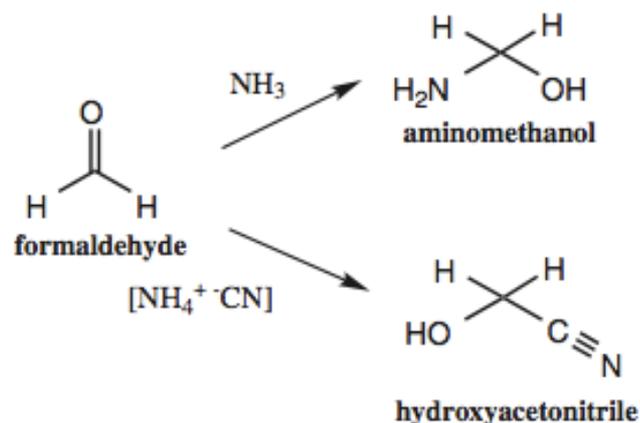


Figure 18: Chemins réactionnels observés pendant le réchauffement d'une glace formée initialement à 40K de $\text{CH}_2\text{O}/\text{CN}^-/\text{NH}_3$. Le rapport entre l'aminométhanol et l'hydroxyacétonitrile dépend du rapport initial $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+ \cdot \text{CN}^-$

L'énergie d'activation de cette seconde réaction a été évaluée à 3,9 kJ/mol, ce qui met directement la formation de l'hydroxyacétonitrile en compétition avec la formation de l'aminométhanol.

La seule possibilité de contrôle de cette réaction est sur la quantité d'ions cyanure disponible dans les glaces. Ce taux influe directement sur l'orientation de la réaction du formaldéhyde

L'utilisation d'un modèle cinétique simplifié suggère que finalement ces deux molécules peuvent être formées dans les nuages moléculaires ou bien dans les disques protoplanétaires et peuvent finalement être incorporées dans la composition des astéroïdes et comètes.

3.3. Autres types de réaction

3.3.1. Isomérisation du cyanamine (*J. Phys. Chem. A*, 2005, 109, 603)⁸⁰

Le cyanamine (NH_2CN) a été détecté en phase gazeuse dans SgrB2 pour la première fois en 1975⁸¹. Cette molécule est intéressante à plusieurs titres dans le MIS, car lorsque cette dernière est en phase aqueuse, elle peut être convertie en urée⁸². De plus cette molécule en phase gaz s'isomérisse faiblement en carbodiimide⁸³, cet équilibre prototropique a aussi été déterminé comme étant favorisé théoriquement vers le sens du carbodiimide par effet coopératif des molécules d'eau⁸⁴. En nous basant sur cette

dernière étude théorique, nous nous sommes intéressés à cette isomérisation de cyanamine en carbodiimide à la surface d'une couche de glace d'eau et en matrice d'eau.

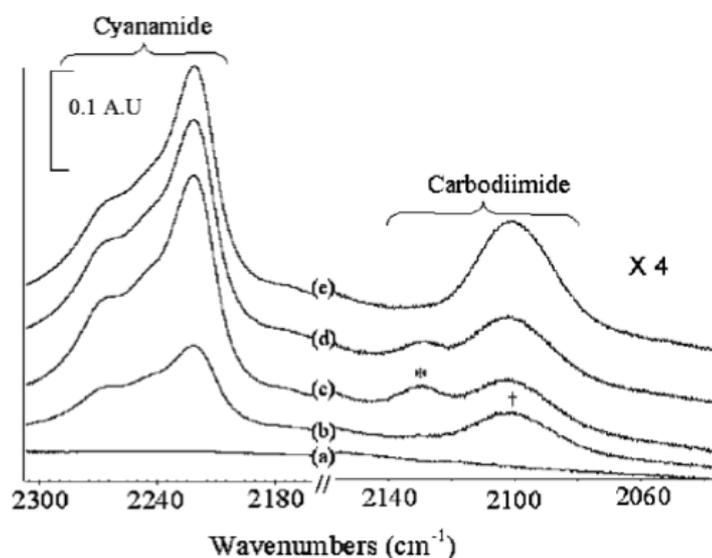


Figure 19 : Spectre IRTF de (a) film d'eau à 80K, (b) cyanamide/Ar (10^{-2} mol) déposé à 80 K sur un film de glace d'eau, (c) cyanamide/Ar (5.10^{-2} mol) déposé à 80 K sur un film de glace d'eau, (d) cyanamide/Ar (5.10^{-2} mol) déposé à 110 K sur un film de glace d'eau, (e) cyanamide/Ar (5.10^{-2} mol) déposé à 140 K sur un film de glace d'eau. * Carbodiimide déposé sur la surface de glace (2100 cm^{-1}) ; ** Carbodiimide piégé dans du cyanamide (2125 cm^{-1}) provenant de la phase gaz.

Dans nos conditions expérimentales, nous avons pu montrer que le cyanamine s'isomérisait en carbodiimide dès 70K, montrant que même à « basse » température, cette isomérisation pouvait avoir lieu (cf figure 22). Cette réaction d'isomérisation a lieu sur une surface de glace ou bien dans un solide de glace. Cette réaction formant du carbodiimide a un intérêt prébiotique dans le sens où la famille des carbodiimides est une famille moléculaire connue pour permettre la condensation des acide-aminés en peptide en solution aqueuse⁸⁵.

4. Réactivité photochimique.

Les conditions du MIS font non seulement apparaître des effets thermiques, mais aussi des environnements radiatifs différents impliquant des irradiations à diverses longueurs d'onde permettant la formation de nouvelles espèces moléculaires. Une zone protostellaire se caractérise par des radiations VUV essentiellement basées sur la raie Lyman alpha de l'H situé à 121 nm. Cette radiation est énergétique et permet la photolyse des molécules organiques présentes formant alors des radicaux. Ces radicaux sont des espèces très réactives qui vont permettre la formation de nouvelles entités, ce qui traduit une complexification moléculaire.

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser aux études photochimiques réalisées sur des analogues de glaces du MIS. Nous verrons que la conséquence de cette photochimie permet d'aller vers des systèmes moléculaires plus complexes.

Expérimentalement pour recréer en laboratoire le rayonnement d'une étoile en formation nous utilisons un plasma froid d'H permettant l'émission de la raie Lyman alpha de l'H située à 121 nm. On retrouve aussi un continuum à des longueurs d'onde plus élevées. Ce type de lampe simule très correctement l'émission d'une étoile en formation dans le VUV.

Pour affiner nos analyses, nous avons aussi la possibilité d'effectuer des irradiations monochromatiques à l'aide d'un laser. Cette approche, bien qu'anecdotique dans nos études, permet dans quelques cas de préciser des aspects mécanistiques.

4.1. Formation urée dans le MIS ? (A&A, 2004, 416, 165)²⁴

HNCO est la plus simple des molécules contenant les 4 éléments fondamentaux à toute forme de vie connue que sont le C, H, O et N. HNCO a été détecté en 1972 en phase gazeuse⁸⁶, mais n'a jamais été détecté en phase solide. Cependant, il a été montré que HNCO pouvait facilement réagir thermiquement avec de H₂O et NH₃ pour former NH₄⁺ OCN⁻⁸⁷⁻⁹⁰ en phase solide.

Une autre possibilité de dégradation de cette molécule en phase solide est liée à la photochimie. Nous avons étudié la photoréactivité de HNCO solide à 10 K. Dans

différentes zones du spectre IR nous avons vu apparaître différents produits de réaction qui ont pu être identifiés à de l'urée (NH_2CONH_2), du formaldéhyde (HCHO) et du formamide (NH_2CHO) en plus de la présence de NH_4^+ OCN^- . Les contributions évidentes importantes que nous voyons apparaître se font dans la zone des carbonyles.

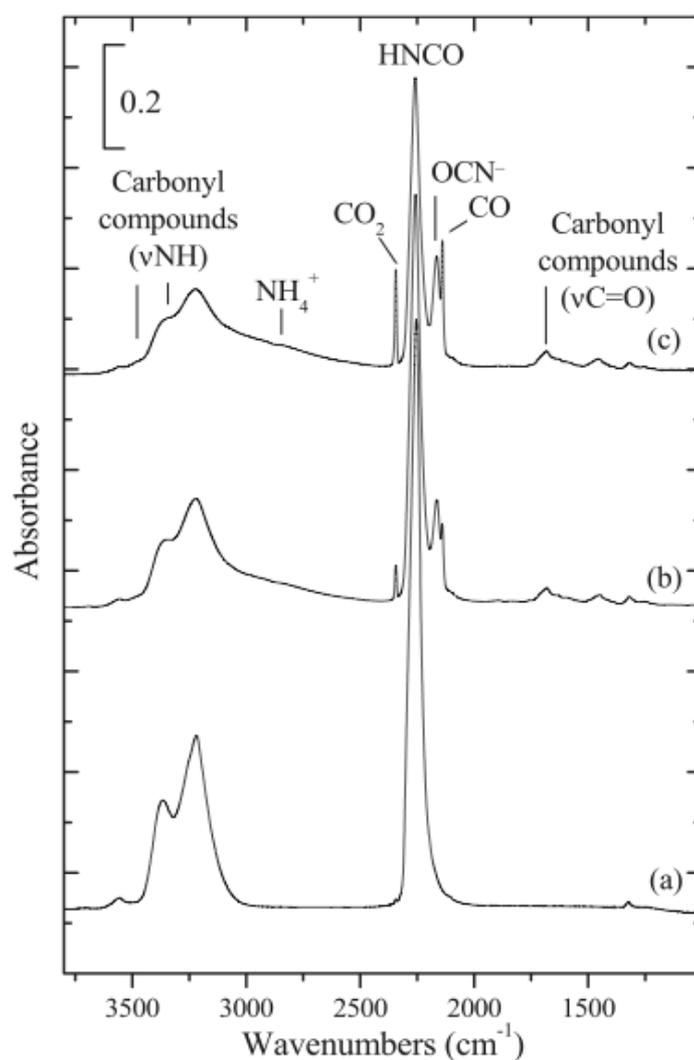


Figure 20 : Irradiation VUV de HNCO solide à 10K. (a) dépôt initial, (b) après 3,5h d'irradiation VUV, (c) après 8,5h d'irradiation VUV.

Le profil observé dans cette zone a alors été comparé à celui obtenu par le satellite ISO pour la source NGC 7536 IRS 9, qui correspond à un objet protostellaire. Ainsi nous pouvons fortement suspecter la présence d'urée, de formaldéhyde et de formamide dans les glaces du MIS.

4.2. Formation glycinate dans le MIS (A&A, 2009, 506, 601 ; J. Phys. Org. Chem. 2010, 23, 333)^{56,91}

Dans la partie précédente, nous avons précisé que les amines et le dioxyde de carbone réagissaient ensemble pour former des alkylammonium alkylcarbamates. Si on s'intéresse au système précédemment abordé méthylamine (CH_3NH_2)/dioxyde de carbone (CO_2), nous avons vu que du méthylammonium méthylcarbamate ($\text{CH}_3\text{NH}_3^+.\text{CH}_3\text{NHCOO}^-$) se formait. Ce composé est formé d'une sous-unité carbamate qui est un isomère du glycinate. Nous sommes ici face à une entité moléculaire pouvant être directement incriminée dans un processus exobiologique si jamais la réaction d'isomérisation du carbamate vers le glycinate est possible.

Nous nous sommes donc intéressés à la photolyse VUV du carbamate en formant celui-ci par dépôt basse température d'un mélange $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{CO}_2$, suivi par un réchauffement permettant alors de former le carbamate. Après sublimation des réactifs de départ, nous avons alors refroidi notre carbamate « pur » à 10 K, température à laquelle nous avons ensuite effectué la photolyse à l'aide d'une lampe à hydrogène. Nous avons suivi cette irradiation par spectrométrie IRTF et en fin d'expérience, nous avons sublimé l'ensemble et effectué un suivi des produits formés par spectrométrie de masse au cours de leur désorption.

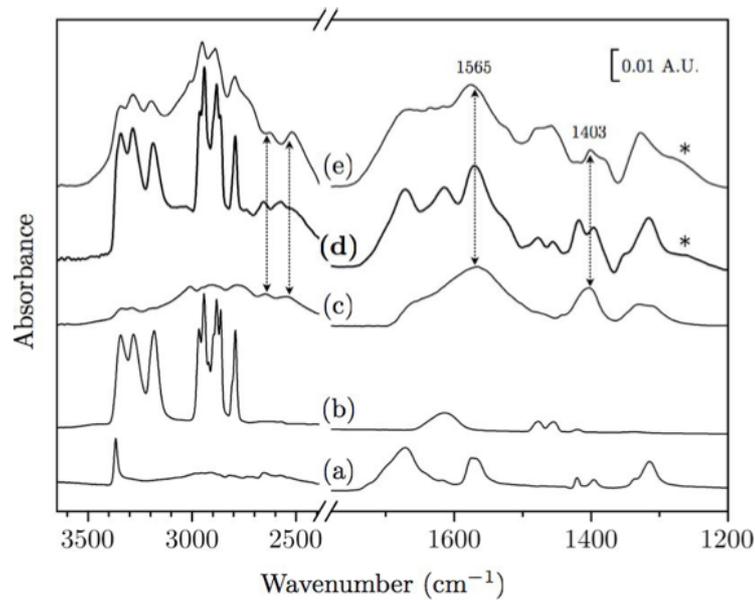


Figure 21 : Formation du methylammonium glycinate à partir de l'irradiation VUV du méthylammonium carbamate à 10K. a) Acide méthylcarbamique pur, b) méthylamine pure à 10K, c) methylammonium glyvinate pur à 10K, d) somme des spectres a+b+c et e) spectre de différence avant et après irradiation

Les produits d'irradiation ont été comparés à des spectres de produits purs et nous avons pu mettre en évidence que le carbamate sous irradiation VUV s'isomérisé en glycinate.

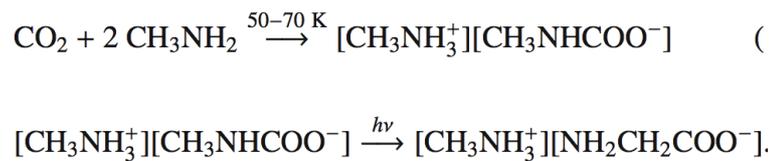


Figure 22 : Chemin réactionnel de formation du glycinate à partir de CO₂ et de CH₃NH₂.

Actuellement, la glycine n'a jamais pu être détecté avec certitude dans le MIS^{92,93}, cependant cette molécule a été détectée dans de nombreuses météorites⁹⁴⁻⁹⁸ et a aussi été confirmé dans la comète 81P/WILD2 grâce à la mission STARDUST^{64,99}. Les résultats de cette mission ont aussi révélé que de la méthylamine et de l'éthylamine sont présentes sur cette comète. Le CO₂ a, quant à lui, été détecté dans de nombreuses comètes¹⁰⁰⁻¹⁰². Le système que nous avons étudié est donc en plein accord avec les

détections faites par la mission STARDUST indiquant que cette voie originale de synthèse de la Glycine est tout à fait envisageable dans les comètes.

4.3. Formation nitriles par photochimie d'amines (A&A, 2011, 525, A30 et Aust. J. Chem. 2012, 65, 129)^{103,104}

Comme nous venons de l'aborder, un des résultats marquant de la mission STARDUST a été la confirmation de l'existence de méthylamine et d'éthylamine dans les échantillons ramenés dans des aérogels à la surface de la Terre.⁹⁹ La présence de ces amines pose naturellement la question de leur réactivité au sein des glaces. Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser à présenter succinctement les résultats de l'étude de la photolyse VUV de ces deux amines ainsi que de leur réactivité avec d'autres composés sous irradiation.

La photolyse VUV de la méthylamine à des longueurs d'onde supérieures à 120 nm, fait apparaître différents fragments issus de différentes voies de dissociation qui sont en compétition. Ces voies de dissociations ont été étudiées par RPE¹⁰⁵ et nous avons pu confirmer que dans nos conditions d'expérience de la methanimine (CH_2NH), le cation methyl- ammonium (CH_3NH_3^+) avec son contre ion CN^- , étaient formés ainsi que le radical (NH_2), du methane (CH_4) et de l'ammoniac (NH_3). Nous avons ensuite réalisé les mêmes expériences d'irradiation VUV en présence de CO, utilisé comme inhibiteur de radicaux. Ainsi nous avons pu voir apparaître des composés carbonylés que nous avons pu différencier par spectrométrie de masse comme étant la N-méthylformamide et la formamide (CH_3NHCHO et HCONH_2).

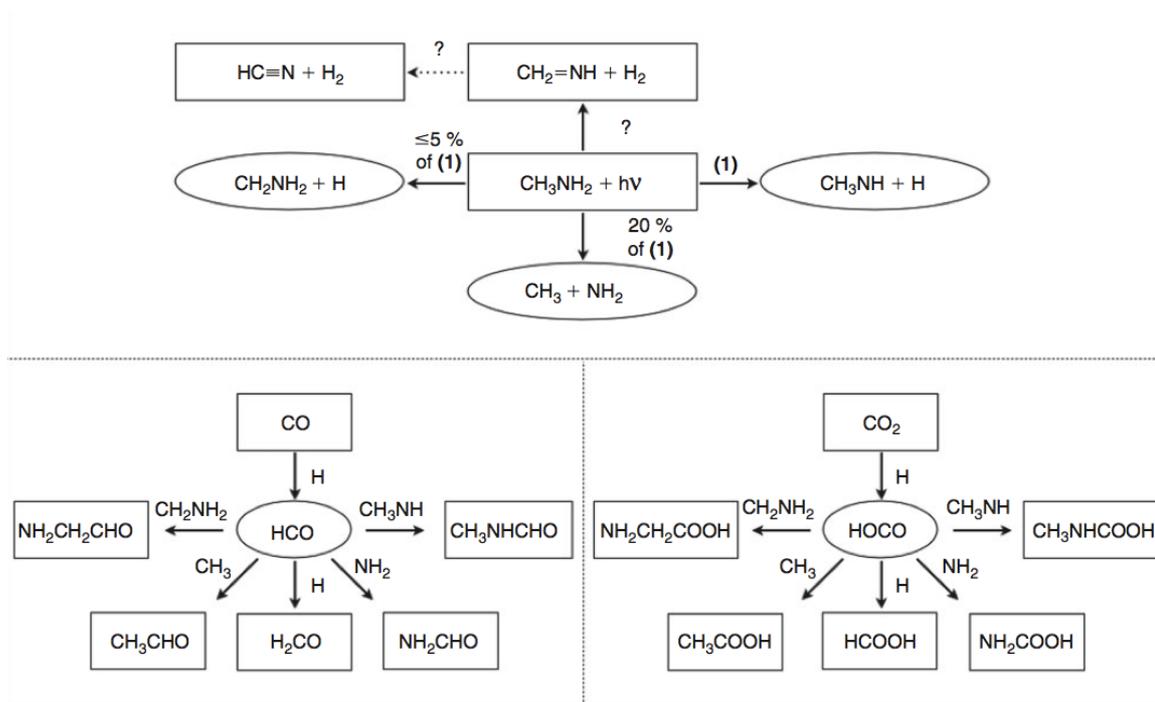


Figure 23 : Produits obtenus après 30 min d'irradiation VUV d'un solide CH_3NH_2 et d'un mélange $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{CO}$ à 20K

De la même manière, nous avons étudié la photochimie de l'éthylamine solide. L'imine correspondante a été formée rapidement, ce qui nous indique que photochimiquement, il est assez aisé d'éliminer une molécule de H_2 , phénomène déjà observé pour la méthylamine. L'imine ainsi formée, peut à son tour, être aussi déshydrogénée pour former soit la cétèneimine soit le nitrile correspondant. Il est aussi possible que la cétèneimine formée soit le résultat d'une photoisomérisation de l'acétonitrile lui-même étant un produit de la photochimie de l'éthylamine.

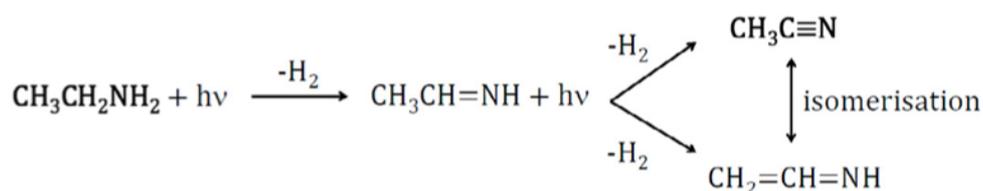


Figure 24 : Photodégradation VUV de l'éthylamine

L'acétonitrile a été détecté dans la phase gaz du MIS en 1971¹⁰⁶ et est une molécule intéressante à se titre, car potentiellement précurseur d'acides aminés obtenus après

hydrolyse acide et irradiation ionique¹⁰⁷. Un autre produit obtenu dans notre expérience est l'ammoniac, et nous avons vérifié la possibilité de réaction de ce composé avec l'acétonitrile lorsque le système est irradié dans le VUV.

Ainsi cette nouvelle expérience, nous a révélé que l'acétonitrile irradié en présence de NH₃ formait de l'aminocétonitrile. Cette molécule est comme nous l'avons déjà évoqué impliqué dans la réaction de Strecker pour la formation de la glycine. L'acétonitrile est donc un précurseur photochimique de l'aminocétonitrile.

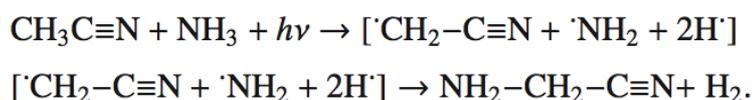


Figure 25 : Photodégradation VUV de l'acétonitrile en présence d'ammoniac

5. Discussion.

L'ensemble des études présentées dans cette partie montre qu'à partir de quelques composés simples, que l'on retrouve dans les glaces primordiales du MIS, une chimie riche peut être initiée par une élévation de température de quelques degrés³⁴ ou bien par l'intermédiaire de quelques photons émanant d'une étoile en formation ou bien issus d'émissions secondaires liées au rayons cosmiques. Cela confirme bien que dans la phase solide du MIS, une évolution chimique peut se développer et que des molécules organiques complexes sont formées dans cet environnement extrême. Cette complexification moléculaire permet la formation de précurseurs importants pour la chimie prébiotique. Ainsi, nous avons montré que les 3 premières étapes de la synthèse de Strecker de la glycine étaient possibles en phase condensée. Seule la dernière, qui est une hydrolyse acide ne peut être réalisée dans les glaces du MIS.

Ces observations montrent que la formation des précurseurs des « briques du vivant » semble être universelle, car reposant sur les bases de la chimie organique. Cependant, même si ces précurseurs sont universels, il est à ce stade impossible encore de parler de

chimie prébiotique. En effet, être en mesure, dans une constellation éloignée, de trouver de l'aminoacétonitrile, précurseur de Glycine, acide aminé du vivant, ne signifie pas qu'une exoplanète gravitant autour d'une étoile de cette constellation abrite la vie. La notion de prébiotique implique un jeu de conditions très particulières, et actuellement la seule planète qui les a abritées, dans l'état des connaissances actuelles, est la Terre.

Le concept d'évolution chimique précurseur de molécules du vivant s'applique totalement à la chimie qui a lieu dans le MIS. Il est possible de faire évoluer le schéma donné dans l'introduction en plaçant le stade de l'évolution chimique non pas exclusivement à la surface de la Terre, mais aussi dans le MIS.

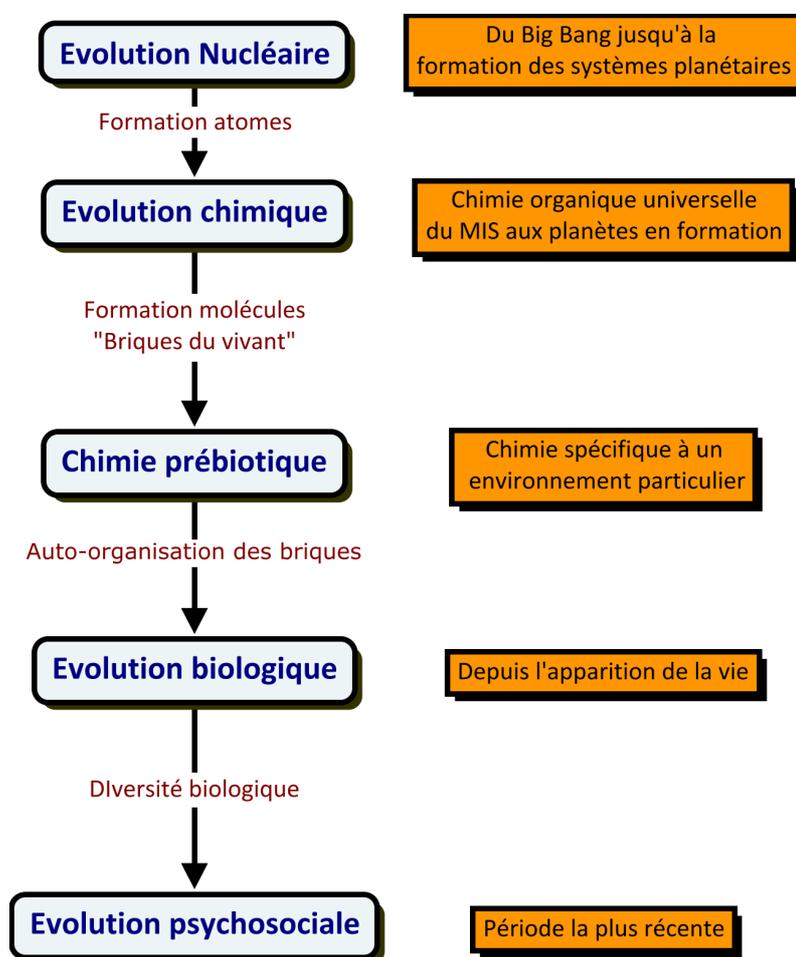


Figure 26: Schéma actualisé d'après celui présenté en figure 1

Il est intéressant également de faire un parallèle entre l'expérience de Miller-Urey et le réacteur chimique « grain du MIS ». En effet, l'idée de base de cette expérience est

simple, il suffit de mettre en présence quelques composés et de les soumettre à différents effets. Finalement, la ligne directrice de l'évolution chimique du MIS sur les grains repose sur le même principe. Des composés simples (H_2O , CH_4 , NH_3 , CH_2OH , CO , CO_2 ...) se forment ou s'accrètent sur le grain et sont ensuite soumis à des effets thermique et radiatif. Ces effets permettent alors une évolution chimique qui s'oriente vers la complexification moléculaire.

Notons également que les molécules organiques complexes formées peuvent venir enrichir la phase gazeuse du MIS. Cette phase est aussi un endroit où de la chimie peut avoir lieu. En effet, même si les conditions de densités sont faibles, il a été montré que bon nombre de réactions peuvent avoir lieu¹⁰⁸. Les constantes cinétiques ont d'ailleurs été mesurées pour certaines d'entre elles grâce au CRESU¹⁰⁹⁻¹¹¹. Ainsi, ces constantes peuvent enrichir les données nécessaires aux modèles de chimie du MIS, tout comme les données obtenues sur les réactions en phase condensée peuvent enrichir la précision des modèles gaz-grain qui sont les dernières avancées dans le domaine de la modélisation globale des réactions chimiques du MIS.

Partie 4 : Perspectives.

1- La réaction directe avec H₂, autre possibilité d'hydrogénation

H₂ est la molécule la plus abondante présente dans le MIS et la question de son existence sous forme solide date de la fin des années 60^{112,113}. Il est même supposé que certains nuages moléculaires suffisamment denses puissent être constitués de H₂ condensé. Cette hypothèse est même envisagée pour expliquer une partie de la « matière noire » de l'univers¹¹⁴. Le problème de la molécule de H₂ dans l'état gazeux, liquide ou solide reste bien sa possibilité de détection du fait que cette molécule soit transparente optiquement. Concernant la phase solide des traces de l'ion H₆⁺ pourraient être alors une piste pour les astronomes¹¹⁵. Sandford et Allamandola¹¹⁶ ont abordé la problématique de la présence de H₂ dans les glaces du MIS et ont montré que pour des températures suffisamment basses (4K), H₂ devrait être très largement adsorbé à la surface d'une glace et pourrait même être potentiellement observable dans l'infrarouge en détectant une bande à 4143 cm⁻¹.

Actuellement, il existe aussi l'hypothèse de la présence de H₂ solide sous forme d'agrégats compacts pouvant piéger des molécules¹¹⁷. Dans le cadre de cette approche, il est même suspecté que certaines bandes diffuses du MIS pourraient être expliquées par la présence de ces molécules piégées dans des solides de H₂.

En partant du constat que l'hydrogène peut-être présent sous forme solide ou adsorbé à la surface d'une glace, la question de sa réactivité directe se pose. Tielens *et al.*¹¹⁸ ont postulé la possibilité de la réaction $H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$ dans le cadre de propositions de réseau de réactions menant à la formation de l'eau. Cette réaction a été étudiée expérimentalement par Oba *et al.* en 2012¹¹⁹. Ces auteurs ont montré que le H₂ moléculaire est une source d'hydrogénation du radical OH par effet tunnel¹¹⁹⁻¹²² formant de l'eau.

Un moyen expérimental d'étudier la réactivité de H₂ vis-à-vis de molécules d'intérêt interstellaire consiste à réaliser des matrices cryogénique de dihydrogène^{120,121,123} ou des matrices d'argon, par exemple, dopées à l'hydrogène moléculaire¹²⁴ dans lesquels on piège une molécule suffisamment réactive et d'intérêt interstellaire. Ces approches

nécessitent une bonne connaissance spectroscopique de H_2^{125} . Dans le MIS, H_2 peut exister sous formes ortho et para et la détermination du rapport ortho/para permet de connaître la température cinétique du gaz³⁹. La forme majoritaire est la forme para qui correspond à celle que l'on obtient généralement par dépôt de H_2 moléculaire à une température inférieure à $5K^{125}$ au laboratoire.

Dans ce cadre, en collaboration avec l'équipe du Pr W. Sander de l'Université de la Ruhr à Bochum en Allemagne, nous avons étudié des intermédiaires réactionnels, dont certains sont d'intérêt astrophysique, en matrice de H_2 pur. L'obtention d'une matrice de dihydrogène nécessite un appareillage cryogénique permettant de maintenir des échantillons à des températures inférieures à 5 K. Nous avons déposé des précurseurs de carbènes et de radicaux en matrice de H_2 et généré ensuite photochimiquement notre espèce réactive. Dans cette partie nous parlerons des projets et résultats préliminaires obtenus avec un carbène et un radical.

1.1.- Réaction d'un carbène en matrice d'hydrogène.

Nous avons choisi de débiter cette étude en utilisant du diazofluorenylidene qui est un composé diazo très bon générateur de diazofluorene, carbène stable en matrice cryogénique¹²⁶⁻¹²⁸. Cette étude préliminaire a montré que le composé d'hydrogénation était obtenu, nous indiquant que H_2 réagit directement avec un carbène.

1.2.- Réaction du radical CN en matrice d'hydrogène

L'étape suivante est de générer un composé d'intérêt interstellaire. Notre choix s'est porté sur le C_2N_2 qui sous photolyse à des longueurs d'onde supérieures à 160 nm forme le radical CN. Ce radical est l'une des toutes premières molécules détectées dans le MIS, son observation date de 1940⁵³. Les résultats préliminaires obtenus à Bochum et à Marseille nous montrent que ce radical réagit également avec H_2 pour former entre autres du HCN, qui est le produit primaire d'hydrogénation du radical CN. H_2CN est aussi observé¹²⁹.

1.3. Autres perspectives d'hydrogénation

Dans le cadre de nos expériences d'hydrogénation, nous avons le projet de continuer sur quelques molécules intéressantes d'un point de vue observationnel pour déterminer des voies de formation.

Ainsi, nous allons aussi, hydrogéner directement le cyanogène (C_2N_2) pour vérifier l'hypothèse de Belloche *et al.*⁷² sur la possible voie de formation de l'aminocétonitrile par hydrogénation successive de C_2N_2 . Le cyanogène n'a jamais été détecté dans le MIS, mais un premier produit d'hydrogénation (HNCNCN) a quant à lui été détecté en 2013¹³⁰.

2- Etude mécanistique de la réactivité thermique et photochimique des glaces du MIS.

En perspective directe de l'ensemble des travaux présentés, nous pouvons aussi noter l'importance de la continuité de l'étude de la réactivité telle que nous venons de la présenter. Dans ce cadre, il est important de cibler des systèmes potentiels réactifs d'intérêt interstellaire, composés des glaces primitives (H_2O , CO_2 , CO , NH_3 , CH_3OH ...) et d'en étudier la réactivité 2 par 2 et d'inclure l'ensemble dans des réseaux de réactions. Cette approche constitue en fait la base du travail que nous avons entamé il y a plusieurs années au laboratoire. Cette approche permet ensuite à des équipes d'astrochimistes de laboratoire comme la nôtre d'être en mesure de faire des propositions observationnelles aux astronomes. Bien évidemment, cet aspect implique également une bonne connaissance du contexte physico-chimique du MIS pour réellement réussir à contraindre nos simulations pour un cadre observationnel.

Dans ce cadre, la connaissance des conséquences de l'environnement radiatif du MIS est très important et doit continuer à être étudié en laboratoire. Nous projetons d'étudier l'influence des rayons X¹³¹ sur certains des réseaux de réactions de la phase solide. Ce rayonnement est important lors de la phase de formation des étoiles¹³² et l'implication

de celui-ci pourra ensuite être comparée à l'effet des rayons VUV sur la réactivité chimique des glaces telle que nous venons de la décrire.

Comme nous l'avons montré à différentes reprises⁹¹, l'aspect mécanistique doit bien séparer la phase de réactivité purement thermique de celle purement photochimique. Ceci est une nécessité afin de décrypter précisément l'ensemble des phénomènes. Une approche plus empirique mettant ensuite l'ensemble des facteurs d'évolution chimiques en commun est envisageable, mais dans ce cas-là aucune information sur les mécanismes réactionnels ne pourra être obtenue. L'approche mécanistique d'un point de vue chimique impliquant des intermédiaires réactionnels¹³³ permet d'appréhender un aspect de l'évolution chimique globale des glaces.

La compréhension de ces différents facteurs d'évolutions des glaces simulées nous amène également à nous interroger sur le devenir des corps les contenant. Dans ces conditions, la problématique multiéchelles du MIS au niveau spatial commence à apparaître. En effet, l'étude mécanistique reste un préalable à la compréhension globale des phénomènes. Mais c'est seulement lorsque l'on s'attache à comprendre cette réactivité dans un cadre plus global faisant intervenir des astres différents que la notion d'évolution chimique peut vraiment s'affiner dans un cadre exobiologique.

Cette orientation est celle que nous avons décidé de suivre au laboratoire. Dans cette optique, nous nous intéressons au résidu organique obtenu après irradiation et sublimation de la phase volatile qui laisse sur la surface de dépôt un résidu organique réfractaire.

3- Caractérisation de radicaux dans des glaces

Les radicaux sont des espèces qui peuvent être formées relativement facilement dans le MIS par coupure homolytique de liaisons du fait d'un environnement radiatif suffisamment énergétique pour casser ces liaisons. De nombreux radicaux ont d'ailleurs été détectés dans l'ensemble des molécules du MIS confirmées à ce jour⁹. Dans les glaces du MIS, les radicaux jouent aussi un rôle important en raison de leur potentielle réactivité et nous avons actuellement le projet de caractériser certains radicaux persistant dans les glaces. Pour ce faire, nous nous intéressons à la spectroscopie RPE

aux températures cryogéniques. Actuellement, très peu de laboratoires à travers le monde sont capables de coupler la spectroscopie RPE avec un cryostat. La collaboration étroite que j'ai initié avec l'équipe du Pr W. Sander à Bochum nous permet de réaliser ces expériences, car cette équipe possède une sonde cryogénique placée au cœur de l'aimant du spectromètre RPE et a déjà réalisé de nombreuses expériences RPE en matrice cryogénique de gaz rare¹³⁴. Ces études apporteraient de nouveaux éclairages sur l'importance de considérer les intermédiaires réactionnels dans le MIS et de comprendre l'importance des radicaux qui sont très peu étudiés pour leurs réactivités dans le MIS alors qu'ils y sont observés.

4- PDR et observation de nitriles, origines de ces nitriles ?

Récemment, P. Gratier et al. ont observé la région de photodissociation de la tête de cheval dans la constellation d'Orion¹³⁵. Ces observations dans le domaine millimétrique ont montré l'existence d'une forte proportion de CH₃CN qui se retrouve être 30 fois plus abondante dans cette région de photodissociation que dans le cœur dense. Cette observation n'est pas du tout prévue par les modèles de phase gaz de chimie du milieu interstellaire dans les zones irradiées par des UV. Les auteurs interprètent cette observation comme étant potentiellement liée à de la photodésorption ou de la thermodésorption de cette molécule à partir des manteaux de glace des grains présents dans la zone de photodissociation (PDR).

Cette simple observation ouvre un champ d'investigation en laboratoire des plus intéressant. En effet, très peu de données sont connues sur les rapports CH₃CN/CH₃NC sous irradiation UV et restent donc à être établies en phase condensée. Les énergies de désorption du CH₃CN solide et adsorbé sur de la glace sont inconnues à ce jour et peuvent être aisément déterminées par TPD. De plus, l'origine probable de cette molécule sous UV peut être liée à la présence d'imine¹⁰³ comme nous l'avons montré, mais d'autres origines restent à explorer. Tout particulièrement, la réactivité du radical CN reste peu étudiée en phase condensée.

5- Connexions avec les missions spatiales

Les études que nous menons au laboratoire nous permettent donc de pouvoir proposer des molécules candidates à l'observation par les astronomes. Notre approche, possède en plus un aspect mécanistique ce qui permet de proposer des chemins réactionnels de formation, mais aussi de destruction par photolyse ou par réaction thermique. Depuis quelque temps nous avons été amenés à améliorer nos différents dispositifs expérimentaux ainsi que nos méthodologies analytiques. Nous sommes désormais en mesure d'obtenir des informations quantitatives et de proposer des limites de détection⁷⁷. Cette approche s'inscrit réellement dans une problématique d'étude spatiale et notre travail apparaît alors comme un complément et parfois un prérequis à certains résultats d'instruments spatiaux. Ainsi nous avons déjà proposé des comparaisons de données de laboratoire avec des données du satellite ISO²⁴. Mais nos développements expérimentaux actuels sont très encourageants pour des propositions de recherche de composés pour l'instrument COSIMA de la mission ROSETTA. Cette mission a atteint la comète Churyumov Gerasimenko 67/P en août 2014 et l'instrument COSIMA qui est un spectromètre de masse à temps de vol (SIMS) devrait pouvoir donner des informations sur la nature d'une éventuelle phase organique.

Dans ce cadre, nos simulations et analyses permettent une comparaison directe avec ces données et la possibilité d'établir des hypothèses sur les différentes voies de formation de ces espèces.

Le CNES (Centre National d'Etudes Spatiales) possède une branche exobiologie qui s'intéresse à la coordination des différents laboratoires qui font des simulations de glaces interstellaires et/ou cométaires dans lesquels certaines molécules d'intérêt prébiotiques sont observées. Dans ce cadre, nous participons avec le CNES et d'autres laboratoires (LISA, IAS, LATMOS...) à une réflexion sur la conception d'un appareillage spatial permettant une étude photochimique en spectre solaire réel. Une partie de ce projet « VITRINE » serait un outil en orbite permettant la formation et l'analyse in situ d'échantillons de glace comparables à ceux réalisés dans nos différents laboratoires. Ce travail en orbite, permettrait alors d'obtenir des « évolutions » chimiques spatiales, et donnerait des informations cruciales sur la survie d'espèces d'intérêt prébiotique dans

l'espace. Ce projet est en phase 0 du CNES, c'est-à-dire que des développements, dont certains seront réalisés par notre équipe, sont actuellement en cours pour déterminer la faisabilité d'un tel appareillage en orbite terrestre. Ce projet est à la fois une perspective à court terme, des développements expérimentaux sont actuellement en cours; mais aussi à long terme. En effet, la réalisation finale d'un tel appareillage avec son envoi en orbite ne sera effective que dans plusieurs années.

Ce manuscrit revient sur une quinzaine d'années de recherche dans le domaine de l'astrochimie. Nous avons vu à travers l'ensemble des études présentées que l'approche consistant à faire réagir les composés deux à deux thermiquement ou photochimiquement pouvait être ensuite utilisée pour comprendre empiriquement les observations IR faites par des satellites d'observation. Cette démarche de laboratoire est typiquement une démarche « bottom-up » qui permet d'appréhender l'aspect mécanistique des réactions étudiées. Cette approche mécanistique permet ensuite d'obtenir, entre autres, des constantes cinétiques de réactions primordiales à la réalisation de modèles globaux simulant l'évolution de la matière dans des objets astrophysiques tels que les nuages moléculaires.

La tendance globale de cette approche montre que la chimie organique qui gère la transformation thermique et photochimique des manteaux de glace des grains du MIS est universelle. L'orientation de ces réactions va vers la complexification moléculaire ce qui nous a permis de placer le concept de M. Calvin sur l'évolution chimique, non pas exclusivement sur la surface de la Terre en formation, mais débutant dès que des molécules apparaissent dans le MIS. Cette évolution nous amène à former des résidus organiques dans nos expériences de simulation de glaces interstellaires. Mais à ce stade, il est impossible de connaître précisément la composition des polymères obtenus. Nous arrivons donc à la limite de l'approche « bottom-up » et l'étape suivante est de partir des résidus et d'essayer d'en analyser les spécificités moléculaires dans une approche qui cette fois-ci partira d'un composé complexe que l'on essaiera de comprendre avec une approche « top-down ».

L'ensemble de cette évolution chimique se poursuit également dans des environnements différents. Si ces environnements permettent d'aller vers des

« biopolymères », tel que l'a permis l'environnement de la Terre primitive, on peut alors passer dans la phase de la chimie prébiotique.

Cette évolution chimique débutant dans le MIS montre que l'exobiologie couvre un domaine allant de l'astrochimie, telle que nous la pratiquons au laboratoire, jusqu'à la formation de la vie. La quête scientifique de l'origine de la vie réside donc dans une vision impliquant aussi bien des astrochimistes, que des astrophysiciens, des biologistes et des biochimistes...

Toute la complexité de l'approche scientifique de cette problématique se situe donc aux interfaces qu'elles soient thématiques ou disciplinaires.

Bibliographie.

- (1) Huet, S.; Forterre, P.; D'Hendecourt, L.; Malaterre, C.; Maurel, M.-C. *De l'inerte au vivant: une enquête scientifique et philosophique*; la Ville brûle: [Montreuil], 2013.
- (2) Miller, S. L.; Schopf, J. W.; Lazcano, A. Oparin's "Origin of Life": Sixty Years Later. *Journal of molecular evolution* **1997**, *44* (4), 351–353.
- (3) Miller, S. L. A Production of Amino Acids under Possible Primitive Earth Conditions. *Science* **1953**, *117*, 528–529.
- (4) Calvin, M. *Chemical Evolution and the Origin of Life*; Radiation Laboratory, University of California, 1955.
- (5) Swings, P.; Rosenfeld, L. Considerations Regarding Interstellar Molecules. *The Astrophysical Journal* **1937**, *86*, 483–486.
- (6) McKellar, A. Evidence for the Molecular Origin of Some Hitherto Unidentified Interstellar Lines. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific* **1940**, *52*, 187.
- (7) Douglas, A. E.; Herzberg, G. Note on CH⁺ in Interstellar Space and in the Laboratory. *The Astrophysical Journal* **1941**, *94*, 381.
- (8) Weinreb, S.; Barrett, A. H.; Meeks, M. L.; Henry, J. C. Radio Observations of OH in the Interstellar Medium. *Nature* **1963**, *200*, 829–831.
- (9) Molecules in Space | I. Physikalisches Institut <http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules> (accessed Apr 2, 2013).
- (10) Carruthers, G. R. Rocket Observation of Interstellar Molecular Hydrogen. *The Astrophysical Journal Letters* **1970**, *161*, L81.
- (11) Bell, M. B.; Feldman, P. A.; Travers, M. J.; McCarthy, M. C.; Gottlieb, C. A.; Thaddeus, P. Detection of HC 11N in the Cold Dust Cloud TMC-1. *The Astrophysical Journal* **1997**, *483*, L61.
- (12) Berné, O.; Mulas, G.; Joblin, C. Interstellar C₆₀⁺. *Astronomy & Astrophysics* **2013**, *550*, L4.
- (13) Dartois, E. The Ice Survey Opportunity of ISO. *Space Sci. Rev.* **2005**, *119* (1-4), 293–310.
- (14) Owen, T.; Bar-Nun, A. Comets, Impacts and Atmospheres. *Icarus* **1995**, *116*, 215–226.
- (15) Whittle, E.; Dows, D. A.; Pimentel, G. C. Matrix Isolation Method for the Experimental Study of Unstable Species. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22* (11), 1943.
- (16) Norman, I.; Porter, G. Trapped Atoms and Radicals in a Glass "Cage." *Nature* **1954**, *174* (4428), 508–509.
- (17) Jacox, M. E. Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules: Supplement 1. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1990**, *19* (6), 1387.
- (18) Jacox, M. E. Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules. Supplement A. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, *27* (2), 115.
- (19) Jacox, M. E. Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules. Supplement B. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2003**, *32* (1), 1.
- (20) Borget, F.; Chiavassa, T.; Allouche, A.; Marinelli, F.; Aycard, J. Cyanoacetylene Adsorption on Amorphous and Crystalline Water Ice Films: Instigation through Matrix Isolation and Quantum Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (43), 10668–10675.
- (21) Duvernay, F.; Chiavassa, T.; Borget, F.; Aycard, J. Infrared Matrix Isolation and

- Ab initio/DFT Studies on Carbon Monoxide (CO) and Hydrazine (N₂H₄) Complexes. *Chem. Phys.* **2004**, *298* (1-3), 241–250.
- (22) Hasegawa, T.; Herbst, E. 3-Phase Chemical-Models of Dense Interstellar Clouds - Gas, Dust Particle Mantles and Dust Particle Surfaces. *Mon. Not. Roy. Astron. Soc.* **1993**, *263* (3), 589–606.
- (23) Duvernay, F.; Chiavassa, T.; Borget, F.; Aycard, J. Vacuum Ultraviolet (VUV) Photodecomposition of Urea Isolated in Cryogenic Matrix: First Detection of Isoourea. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (27), 6008–6018.
- (24) Raunier, S.; Chiavassa, T.; Duvernay, F.; Borget, F.; Aycard, J.; Dartois, E.; d' Hendecourt, L. Tentative Identification of Urea and Formamide in ISO-SWS Infrared Spectra of Interstellar Ices. *A&A* **2004**, *416* (1), 165–169.
- (25) Duvernay, F.; Trivella, A.; Borget, F.; Coussan, S.; Aycard, J.; Chiavassa, T. Matrix Isolation Fourier Transform Infrared Study of Photodecomposition of Formimidic Acid. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (49), 11155–11162.
- (26) Schlegel, H. B.; Gund, P.; Fluder, E. M. Tautomerization of Formamide, 2-Pyridone, and 4-Pyridone: An Ab Initio Study. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (20), 5347–5351.
- (27) Lundell, J.; Krajewska, M.; Räsänen, M. Matrix Isolation Fourier Transform Infrared and Ab Initio Studies of the 193-Nm-Induced Photodecomposition of Formamide. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (33), 6643–6650.
- (28) Maier, G.; Endres, J. Isomerization of Matrix-Isolated Formamide: IR-Spectroscopic Detection of Formimidic Acid. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *2000* (6), 1061–1063.
- (29) Hallam, H. E. *Vibrational Spectroscopy of Trapped Species: Infrared and Raman Studies of Matrix-Isolated Molecules, Radicals and Ions*; J. Wiley, 1973.
- (30) Lohrmann, R.; Orgel, L. E. Urea-Inorganic Phosphate Mixtures as Prebiotic Phosphorylating Agents. *Science* **1971**, *171* (3970).
- (31) Terasaki, M.; Nomoto, S.; Mita, H.; Shimoyama, A. A New Pathway to Aspartic Acid from Urea and Maleic Acid Affected by Ultraviolet Light. *Orig. Life Evol. Biosph.* **2002**, *32* (2), 91–98.
- (32) Robertson, M. P.; Miller, S. L. An Efficient Prebiotic Synthesis of Cytosine and Uracil. *Nature* **1995**, *375* (6534), 772–774.
- (33) Duvernay, F.; Chatron-Michaud, P.; Borget, F.; Birney, D. M.; Chiavassa, T. Photochemical Dehydration of Acetamide in a Cryogenic Matrix. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (9), 1099.
- (34) Theule, P.; Duvernay, F.; Danger, G.; Borget, F.; Bossa, J. B.; Vinogradoff, V.; Mispelaer, F.; Chiavassa, T. Thermal Reactions in Interstellar Ice: A Step towards Molecular Complexity in the Interstellar Medium. *Adv. Space Res.* **2013**, *52* (8), 1567–1579.
- (35) Dulieu, F.; Congiu, E.; Noble, J.; Baouche, S.; Chaabouni, H.; Moudens, A.; Minissale, M.; Cazaux, S. How Micron-Sized Dust Particles Determine the Chemistry of Our Universe. *Sci. Rep.* **2013**, *3*.
- (36) Theule, P.; Borget, F.; Mispelaer, F.; Danger, G.; Duvernay, F.; Guillemin, J. C.; Chiavassa, T. Hydrogenation of Solid Hydrogen Cyanide HCN and Methanimine CH₂NH at Low Temperature. *Astron. Astrophys.* **2011**, *534*, A64.
- (37) Gould, R. J.; Salpeter, E. E. The Interstellar Abundance of the Hydrogen Molecule. I. Basic Processes. *The Astrophysical Journal* **1963**, *138*, 393.
- (38) Pirronello, V.; Liu, C.; Shen, L.; Vidali, G. Laboratory Synthesis of Molecular Hydrogen on Surfaces of Astrophysical Interest. *ApJ* **1997**, *475* (1), L69.

- (39) Habart, E.; Walmsley, M.; Verstraete, L.; Cazaux, S.; Maiolino, R.; Cox, P.; Boulanger, F.; Forêts, G. P. D. Molecular Hydrogen. *Space Sci Rev* **2005**, *119* (1-4), 71–91.
- (40) Hiraoka, K.; Miyagoshi, T.; Takayama, T.; Yamamoto, K.; Kihara, Y. Gas-Grain Processes for the Formation of CH₄ and H₂O: Reactions of H Atoms with C, O, and CO in the Solid Phase at 12 K. *ApJ* **1998**, *498* (2), 710.
- (41) Dulieu, F.; Amiaud, L.; Congiu, E.; Fillion, J.-H.; Matar, E.; Momeni, A.; Pirronello, V.; Lemaire, J. L. Experimental Evidence for Water Formation on Interstellar Dust Grains by Hydrogen and Oxygen Atoms. *A&A* **2010**, *512*, A30.
- (42) Hiraoka, K.; Yamashita, A.; Yachi, Y.; Aruga, K.; Sato, T.; Muto, H. Ammonia Formation from the Reactions of H Atoms with N Atoms Trapped in a Solid N₂ Matrix at 10-30 K. *ApJ* **1995**, *443*, 363–370.
- (43) Godfrey, P. D.; Brown, R. D.; Robinson, B. J.; Sinclair, M. W. Discovery of Interstellar Methanimine (Formaldimine). *Astrophysical Letters* **1973**, *13*, 119.
- (44) Noble, J. A.; Theule, P.; Borget, F.; Danger, G.; Chomat, M.; Duvernay, F.; Mispelaer, F.; Chiavassa, T. The Thermal Reactivity of HCN and NH₃ in Interstellar Ice Analogues. *Mon. Not. Roy. Astron. Soc.* **2013**, *428* (4), 3262–3273.
- (45) Snyder, L. E.; Buhl, D. Observations of Radio Emission from Interstellar Hydrogen Cyanide. *Astrophys. J. Lett.* **1971**, *163*, L47.
- (46) Bossa, J.-B.; Theule, P.; Duvernay, F.; Borget, F.; Chiavassa, T. Carbamic Acid and Carbamate Formation in NH₃:CO₂ Ices-UV Irradiation versus Thermal Processes. *A&A* **2008**, *492* (3), 719–724.
- (47) Bossa, J. B.; Duvernay, F.; Theulé, P.; Borget, F.; Chiavassa, T. VUV Irradiation of Carbon Dioxide (CO₂) and Ammonia (NH₃) Complexes in Argon Matrix. *Chem. Phys.* **2008**, *354* (1-3), 211–217.
- (48) Dell'Amico, D. B.; Calderazzo, F.; Labella, L.; Marchetti, F.; Pampaloni, G. Converting Carbon Dioxide into Carbamate Derivatives. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (10), 3857–3898.
- (49) Rao, A. B.; Rubin, E. S.; Keith, D. W.; Granger Morgan, M. Evaluation of Potential Cost Reductions from Improved Amine-Based CO₂ Capture Systems. *Energy Policy* **2006**, *34* (18), 3765–3772.
- (50) Blauwhoff, P. M. M.; Versteeg, G. F.; Van Swaaij, W. P. M. A Study on the Reaction between CO₂ and Alkanolamines in Aqueous Solutions. *Chemical Engineering Science* **1984**, *39* (2), 207–225.
- (51) Frasco, D. L. Infrared Spectra of Ammonium Carbamate and Deuteroammonium Carbamate. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2134.
- (52) Hisatsune, C. Low-Temperature Infrared Study of Ammonium Carbamate Formation. *Can. J. Chem.* **1984**, *62* (5), 945–948.
- (53) Noble, J. A.; Theule, P.; Duvernay, F.; Danger, G.; Chiavassa, T.; Ghesquiere, P.; Mineva, T.; Talbi, D. Kinetics of the NH₃ and CO₂ Solid-State Reaction at Low Temperature. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (43), 23604–23615.
- (54) Cernicharo, J.; Tercero, B.; Fuente, A.; Domenech, J. L.; Cueto, M.; Carrasco, E.; Herrero, V. J.; Tanarro, I.; Marcelino, N.; Roueff, E.; et al. Detection of the Ammonium Ion in Space. *ApJ* **2013**, *771* (1), L10.
- (55) Bossa, J.-B.; Borget, F.; Duvernay, F.; Theulé, P.; Chiavassa, T. Formation of Neutral Methylcarbamic Acid (CH₃NHCOOH) and Methylammonium Methylcarbamate [CH₃NH₃⁺][CH₃NHCO₂⁻] at Low Temperature. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112* (23), 5113–5120.
- (56) Bossa, J.-B.; Duvernay, F.; Theulé, P.; Borget, F.; d' Hendecourt, L.; Chiavassa, T.

- Methylammonium Methylcarbamate Thermal Formation in Interstellar Ice Analogs: A Glycine Salt Precursor in Protostellar Environments. *A&A* **2009**, 506 (2), 601–608.
- (57) Vinogradoff, V.; Duvernay, F.; Danger, G.; Theule, P.; Borget, F.; Chiavassa, T. Formaldehyde and Methylamine Reactivity in Interstellar Ice Analogues as a Source of Molecular Complexity at Low Temperature. *Astron. Astrophys.* **2013**, 549, A40.
- (58) Hiraoka, K.; Ohashi, N.; Kihara, Y.; Yamamoto, K.; Sato, T.; Yamashita, A. Formation of Formaldehyde and Methanol from the Reactions of H Atoms with Solid CO at 10–20 K. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 229 (4-5), 408–414.
- (59) Hiraoka, K.; Sato, T.; Sato, S.; Sogoshi, N.; Yokoyama, T.; Takashima, H.; Kitagawa, S. Formation of Formaldehyde by the Tunneling Reaction of H with Solid CO at 10 K Revisited. *ApJ* **2002**, 577 (1), 265–270.
- (60) Watanabe, N.; Nagaoka, A.; Shiraki, T.; Kouchi, A. Hydrogenation of CO on Pure Solid CO and CO-H₂O Mixed Ice. *The Astrophysical Journal* **2004**, 616, 638–642.
- (61) Boogert, A. C. A.; Pontoppidan, K. M.; Knez, C.; Lahuis, F.; Kessler-Silacci, J.; van Dishoeck, E. F.; Blake, G. A.; Augereau, J. -C.; Bisschop, S. E.; Bottinelli, S.; et al. The c2d Spitzer Spectroscopic Survey of Ices around Low-Mass Young Stellar Objects. I. H₂O and the 5–8 Mm Bands^{1,2}. *ApJ* **2008**, 678 (2), 985–1004.
- (62) Kaifu, N.; Morimoto, M.; Nagane, K.; Akabane, K.; Iguchi, T.; Takagi, K. Detection of Interstellar Methylamine. *Astrophys. J* **1974**, 191, L135–L137.
- (63) Fourikis, N.; Takagi, K.; Morimoto, M. Detection of Interstellar Methylamine by Its 2₀₂→1₁₀ A_a State Transition. *Astrophys. J* **1974**, 191, L139.
- (64) Glavin, D. P.; Dworkin, J. P.; Sandford, S. A. Detection of Cometary Amines in Samples Returned by Stardust. *Meteoritics and Planetary Science* **2008**, 43, 399–413.
- (65) Duvernay, F.; Dufaut, V.; Danger, G.; Theulé, P.; Borget, F.; Chiavassa, T. Chiral Molecule Formation in Interstellar Ice Analogs: Alpha-Aminoethanol NH₂CH(CH₃)OH. *A&A* **2010**, 523, 8.
- (66) Gottlieb, C. A. Detection of Acetaldehyde in Sagittarius. In; 1973; p 181.
- (67) Fourikis, N.; Sinclair, M. W.; Robinson, B. J.; Godfrey, P. D.; Brown, R. D. Microwave Emission of the 211 → 212 Rotational Transition in Interstellar Acetaldehyde. *Aust. J. Phys.* **1974**, 27, 425.
- (68) Gilmore, W.; Morris, M.; Palmer, P.; Johnson, D. R.; Lovas, F. J.; Turner, B. E.; Zuckerman, B. Observation of the 6/16/-5/15/ Transitions of Acetaldehyde in Sagittarius B2. *ApJ* **1976**, 204, 43–46.
- (69) Cheung, A. C.; Rank, D. M.; Townes, C. H.; Thornton, D. D.; Welch, W. J. Detection of NH₃ Molecules in the Interstellar Medium by Their Microwave Emission. *Phys. Rev. Lett.* **1968**, 21, 1701–1705.
- (70) Dartois, E.; d' Hendecourt, L. Search for NH₃ Ice in Cold Dust Envelopes around YSOs. *A&A* **2001**, 365 (2), 144–156.
- (71) Danger, G.; Borget, F.; Chomat, M.; Duvernay, F.; Theule, P.; Guillemin, J.-C.; d' Hendecourt, L. L. S.; Chiavassa, T. Experimental Investigation of Aminoacetonitrile Formation through the Strecker Synthesis in Astrophysical-like Conditions: Reactivity of Methanimine (CH₂NH), Ammonia (NH₃), and Hydrogen Cyanide (HCN). *Astron. Astrophys.* **2011**, 535, A47.
- (72) Belloche, A.; Menten, K. M.; Comito, C.; Müller, H. S. P.; Schilke, P.; Ott, J.; Thorwirth, S.; Hieret, C. Detection of Amino Acetonitrile in Sgr B2(N). *A&A* **2008**, 482 (1), 179–196.
- (73) Elsila, J. E.; Dworkin, J. P.; Bernstein, M. P.; Martin, M. P.; Sandford, S. A. Mechanisms of Amino Acid Formation in Interstellar Ice Analogs. *ApJ* **2007**, 660, 911–918.

- (74) Bossa, J. B.; Theule, P.; Duvernay, F.; Chiavassa, T. NH₂CH₂OH Thermal Formation in Interstellar Ices Contribution to the 5-8 Mm Region toward Embedded Protostars. *ApJ* **2009**, *707* (2), 1524–1532.
- (75) Vinogradoff, V.; Duvernay, F.; Farabet, M.; Danger, G.; Theule, P.; Borget, F.; Guillemin, J. C.; Chiavassa, T. Acetaldehyde Solid State Reactivity at Low Temperature: Formation of the Acetaldehyde Ammonia Trimer. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116* (9), 2225–2233.
- (76) Agúndez, M.; Cernicharo, J.; Guélin, M.; Kahane, C.; Roueff, E.; Kłos, J.; Aoiz, F. J.; Lique, F.; Marcelino, N.; Goicoechea, J. R.; et al. Astronomical Identification of CN⁻, the Smallest Observed Molecular Anion. *A&A* **2010**, *517*, L2.
- (77) Borget, F.; Danger, G.; Duvernay, F.; Chomat, M.; Vinogradoff, V.; Theulé, P.; Chiavassa, T. Aminoacetonitrile Characterization in Astrophysical-like Conditions. *A&A* **2012**, *541*, A114.
- (78) Boogert, A. C. A.; Pontoppidan, K. M.; Lahuis, F.; Jorgensen, J. K.; Augereau, J.; Blake, G. A.; Brooke, T. Y.; Brown, J.; Dullemond, C. P.; Evans, II, N. J.; et al. Spitzer Space Telescope Spectroscopy of Ices toward Low-Mass Embedded Protostars. *ASTROPHYS J SUPPL S* **2004**, *154* (1), 359–362.
- (79) Danger, G.; Duvernay, F.; Theule, P.; Borget, F.; Chiavassa, T. Hydroxyacetonitrile (hoch₂cn) Formation in Astrophysical Conditions. Competition with the Aminomethanol, a Glycine Precursor. *Astrophys. J.* **2012**, *756* (1), 11.
- (80) Duvernay, F.; Chiavassa, T.; Borget, F.; Aycard, J. Carbodiimide Production from Cyanamide by UV Irradiation and Thermal Reaction on Amorphous Water Ice. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (4), 603–608.
- (81) Turner, B.; Kislyakov, A.; Liszt, H.; Kaifu, N. Microwave Detection of Interstellar Cyanamide. *ApJ* **1975**, *201* (3), L149–L152.
- (82) Kilpatrick, M. L. A Mechanism for the Hydrolysis of Cyanamide in Acid Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69* (1), 40–46.
- (83) JABS, W.; WINNEWISSER, M.; BELOV, S. P.; LEWEN, F.; MAIWALD, F.; WINNEWISSER, G. The Structure of Carbodiimide, HNCNH. *Molecular Physics* **1999**, *97* (1-2), 213–238.
- (84) Tordini, F.; Bencini, A.; Bruschi, M.; De Gioia, L.; Zampella, G.; Fantucci, P. Theoretical Study of Hydration of Cyanamide and Carbodiimide. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107* (8), 1188–1196.
- (85) Hartmann, J.; Nawroth, T.; Dose, K. Formation of Specific Amino Acid Sequences during Carbodiimide-Mediated Condensation of Amino Acids in Aqueous Solution, and Computer-Simulated Sequence Generation. *Origins of Life* **1984**, *14* (1-4), 213–220.
- (86) Snyder, L. E.; Buhl, D. Interstellar Isocyanic Acid. *The Astrophysical Journal* **1972**, *177*, 619.
- (87) Van Broekhuizen, F.; Keane, J.; Schutte, W. A Quantitative Analysis of OCN- Formation in Interstellar Ice Analogs. *A&A* **2004**, *415* (2), 425–436.
- (88) Raunier, S.; Chiavassa, T.; Marinelli, F.; Aycard, J.-P. Experimental and Theoretical Study on the Spontaneous Formation of OCN⁻ Ion: Reactivity between HNCO and NH₃/H₂O Environment at Low Temperature. *Chem. Phys.* **2004**, *302* (1–3), 259–264.
- (89) Theule, P.; Duvernay, F.; Ilmane, A.; Hasegawa, T.; Morata, O.; Coussan, S.; Danger, G.; Chiavassa, T. Kinetics of the OCN⁻ and HOCN Formation from the HNCO + H₂O Thermal Reaction in Interstellar Ice Analogs. *Astron. Astrophys.* **2011**, *530*, A96.
- (90) Mispelaer, F.; Theule, P.; Duvernay, F.; Roubin, P.; Chiavassa, T. Kinetics of

- OCN- Formation from the HNC + NH₃ Solid-State Thermal Reaction. *A&A* **2012**, 540, A40.
- (91) Bossa, J.-B.; Borget, F.; Duvernay, F.; Theulé, P.; Chiavassa, T. How a Usual Carbamate Can Become an Unusual Intermediate: A New Chemical Pathway to Form Glycinate in the Interstellar Medium. *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, 23 (4), 333–339.
- (92) Kuan, Y. J.; Charnley, S. B.; Huang, H. C.; Tseng, W. L.; Kisiel, Z. Interstellar Glycine. *The Astrophysical Journal* **2003**, 593, 848–867.
- (93) Snyder, L. E.; Lovas, F. J.; Hollis, J. M.; Friedel, D. N.; Jewell, P. R.; Remijan, A.; Ilyushin, V. V.; Alekseev, E. A.; Dyubko, S. F. A Rigorous Attempt to Verify Interstellar Glycine. *ApJ* **2005**, 619, 914–930.
- (94) Kvenvolden, K.; Lawless, J.; Pering, K.; Peterson, E.; Flores, J.; Ponnampereuma, C.; Kaplan, I. R.; Moore, C. Evidence for Extraterrestrial Amino-Acids and Hydrocarbons in the Murchison Meteorite. *Nature* **1970**, 228 (5275), 923–926.
- (95) Cronin, J. R.; Pizzarello, S. Enantiomeric Excesses in Meteoritic Amino Acids. *Science* **1997**, 275, 951–955.
- (96) Lawless, J. G.; Kvenvolden, K. A.; Peterson, E.; Ponnampereuma, C. Physical Sciences: Evidence for Amino-Acids of Extraterrestrial Origin in the Orgueil Meteorite. *Nature* **1972**, 236, 66–67.
- (97) Ehrenfreund, P.; Glavin, D. P.; Botta, O.; Cooper, G.; Bada, J. L. Extraterrestrial Amino Acids in Orgueil and Ivuna: Tracing the Parent Body of CI Type Carbonaceous Chondrites. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2001**, 98 (5), 2138.
- (98) Kminek, G.; Botta, O.; Glavin, D. P.; Bada, J. L. Amino Acids in the Tagish Lake Meteorite. *Meteoritics and Planetary Science* **2002**, 37, 697–701.
- (99) Sandford, S. A.; Aleon, J.; Alexander, C. M. O.; Araki, T.; Bajt, S.; Baratta, G. A.; Borg, J.; Bradley, J. P.; Brownlee, D. E.; Brucato, J. R.; et al. Organics Captured from Comet 81P/Wild 2 by the Stardust Spacecraft. *Science* **2006**, 314 (5806), 1720–1724.
- (100) Krankowsky, D.; Lämmerzahl, P.; Herrwerth, I.; Woweries, J.; Eberhardt, P.; Dolder, U.; Herrmann, U.; Schulte, W.; Berthelier, J. J.; Illiano, J. M.; et al. In Situ Gas and Ion Measurements at Comet Halley. *Nature* **1986**, 321 (6067s), 326–329.
- (101) Combes, M.; Crovisier, J.; Encrenaz, T.; Moroz, V. I.; Bibring, J.-P. The 2.5-12 Micron Spectrum of Comet Halley from the IKS-VEGA Experiment. *Icarus* **1988**, 76, 404–436.
- (102) Crovisier, J.; Bockelee-Morvan, D.; Encrenaz, T.; Lellouch, E.; Altieri, B.; Leech, K.; Salama, A.; Griffin, M.; de Graauw, T.; van Dishoeck, E.; et al. ISO Spectroscopic Observations of Comets 22P/Kopff and 103P/Hartley 2. In *Bulletin of the American Astronomical Society*; 1998; Vol. 30, p 1062.
- (103) Danger, G.; Bossa, J.-B.; de Marcellus, P.; Borget, F.; Duvernay, F.; Theulé, P.; Chiavassa, T.; d' Hendecourt, L. Experimental Investigation of Nitrile Formation from VUV Photochemistry of Interstellar Ices Analogs: Acetonitrile and Amino Acetonitrile. *A&A* **2011**, 525, A30.
- (104) Bossa, J.-B.; Borget, F.; Duvernay, F.; Danger, G.; Theulé, P.; Chiavassa, T. Solid-State Methylamine VUV Irradiation Study Using Carbon Monoxide as an H Radical Scavenger. *Aust. J. Chem.* **2012**, 65 (2), 129–137.
- (105) Hadley, S. G.; Volman, D. H. Photochemical Formation of Free Radicals from Aliphatic Amines as Studied by Electron Spin Resonance. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89 (5), 1053–1055.
- (106) Solomon, P. M.; Jefferts, K. B.; Penzias, A. A.; Wilson, R. W. Detection of Millimeter Emission Lines from Interstellar Methyl Cyanide. *The Astrophysical Journal Letters* **1971**, 168, L107.

- (107) Hudson, R. L.; Moore, M. H.; Dworkin, J. P.; Martin, M. P.; Pozun, Z. D. Amino Acids from Ion-Irradiated Nitrile-Containing Ices. *Astrobiology* **2008**, *8* (4), 771–779.
- (108) Tielens, A. G. G. M. *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*; Cambridge University Press, 2005.
- (109) Sims, I. R.; Queffelec, J. -L.; Defrance, A.; Rebrion-Rowe, C.; Travers, D.; Bocherel, P.; Rowe, B. R.; Smith, I. W. M. Ultralow Temperature Kinetics of Neutral–neutral Reactions. The Technique and Results for the Reactions CN+O₂ down to 13 K and CN+NH₃ down to 25 K. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100* (6), 4229–4241.
- (110) Chastaing, D.; James, P. L.; Sims, I. R.; Smith, I. W. Neutral–neutral Reactions at the Temperatures of Interstellar Clouds Rate Coefficients for Reactions of C₂H Radicals with O₂, C₂H₂, C₂H₄ and C₃H₆ down to 15 K. *Faraday Discuss.* **1998**, *109*, 165–181.
- (111) Berteloite, C.; Le Picard, S. D.; Balucani, N.; Canosa, A.; Sims, I. R. Low Temperature Rate Coefficients for Reactions of the Butadiynyl Radical, C₄H, with Various Hydrocarbons. Part II: Reactions with Alkenes (ethylene, Propene, 1-Butene), Dienes (allene, 1,3-Butadiene) and Alkynes (acetylene, Propyne and 1-Butyne). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (15), 3677.
- (112) Wickramasinghe, N. C.; Krishna Swamy, K. S. Solid Hydrogen Coated Graphite Particles in the Interstellar Medium-I. *MNRAS* **1969**, *144*, 41.
- (113) Wickramasinghe, N. C.; Reddish, V. C. Accretion of Solid Hydrogen Mantles by Grains in OB Associations. *Nature* **1968**, *218* (5142), 661–662.
- (114) Pfenniger, D.; Combes, F. Is Dark Matter in Spiral Galaxies Cold Gas? II. Fractal Models and Star Non-Formation. *Astronomy and Astrophysics* **1994**, *285*, 94–118.
- (115) Lin, C. Y.; Gilbert, A. T. B.; Walker, M. A. Interstellar Solid Hydrogen. *ApJ* **2011**, *736* (2), 91.
- (116) Sandford, S. A.; Allamandola, L. J. H₂ in Interstellar and Extragalactic Ices - Infrared Characteristics, Ultraviolet Production, and Implications. *Astrophysical Journal* **1993**, *409*, L65–L68.
- (117) Bernstein, L. S.; Clark, F. O.; Lynch, D. K. H₂ Molecular Clusters with Embedded Molecules and Atoms as the Source of the Diffuse Interstellar Bands. *ApJ* **2013**, *768* (1), 84.
- (118) Tielens, A. G. G. M.; Hagen, W.; Greenberg, J. M. Interstellar Ice. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 4220–4229.
- (119) Oba, Y.; Watanabe, N.; Hama, T.; Kuwahata, K.; Hidaka, H.; Kouchi, A. Water Formation through a Quantum Tunneling Surface Reaction, OH + H₂, at 10 K. *ApJ* **2012**, *749* (1), 67.
- (120) Momose, T.; Hoshina, H.; Sogoshi, N.; Katsuki, H.; Wakabayashi, T.; Shida, T. Tunneling Chemical Reactions in Solid Parahydrogen: A Case of CD₃+H₂→CD₃H+H at 5 K. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108* (17), 7334–7338.
- (121) Hoshina, H.; Fushitani, M.; Momose, T.; Shida, T. Tunneling Chemical Reactions in Solid Parahydrogen: Direct Measurement of the Rate Constants of R+H[_{sub 2}]→RH+H (R=CD[_{sub 3}],CD[_{sub 2}]H,CDH[_{sub 2}],CH[_{sub 3}]) at 5 K. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120* (8), 3706.
- (122) Kötting, C.; Sander, W. Insertion of Difluorovinylidene into Hydrogen and Methane. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (38), 8891–8897.
- (123) Fushitani, M.; Shida, T.; Momose, T.; Räsänen, M. UV-Photolysis of HI⋯CO₂ Complexes in Solid Parahydrogen: Formation of CO and H₂O⁺. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (16), 3635–3641.
- (124) Zuev, P. S.; Sheridan, R. S. Low-Temperature Hydrogenation of Triplet

- Carbenes and Diradicaloid Biscarbenes Electronic State Selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (49), 12434–12435.
- (125) Oka, T. High-Resolution Spectroscopy of Solid Hydrogen. *Annual Review of Physical Chemistry* **1993**, *44* (1), 299–333.
- (126) Tomioka, H.; Griffin, G. W.; Nishiyama, K. Effect of Precursor Structures on Arylcarbene Processes in Low-Temperature Matrices. Importance of Topochemically Controlled Processes. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101* (20), 6009–6012.
- (127) Tomioka, H.; Ozaki, Y.; Koyabu, Y.; Izawa, Y. The Matrix Effect on Stereoselectivity of Olefin Cyclopropanation by Arylcarbene. *Tetrahedron Letters* **1982**, *23* (18), 1917–1920.
- (128) Griller, D.; Hadel, L.; Nazran, A. S.; Platz, M. S.; Wong, P. C.; Scaiano, J. C. Fluorenylidene: Kinetics and Mechanisms. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (8), 2227–2235.
- (129) Borget, F.; Müller, S.; Grote, D.; Theulé, P.; Vinogradoff, V.; Chiavassa, T.; Sander, W. CN Radical Hydrogenation from Solid H₂ Reactions, an Alternative Way of HCN Formation in the Intertellar Medium. *A&A under submission* **2015**.
- (130) Zaleski, D. P.; Seifert, N. A.; Steber, A. L.; Muckle, M. T.; Loomis, R. A.; Corby, J. F.; Martinez, O.; Crabtree, K. N.; Jewell, P. R.; Hollis, J. M.; et al. Detection of E-Cyanomethanimine toward Sagittarius B2(N) in the Green Bank Telescope PRIMOS Survey. *ApJL* **2013**, *765*, L10.
- (131) Pernet, A.; Pilmé, J.; Pauzat, F.; Ellinger, Y.; Sirotti, F.; Silly, M.; Parent, P.; Laffon, C. Possible Survival of Simple Amino Acids to X-Ray Irradiation in Ice: The Case of Glycine. *Astronomy & Astrophysics* **2013**, *552*, A100.
- (132) Feigelson, E. D.; Montmerle, T. High-Energy Processes in Young Stellar Objects. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **1999**, *37*, 363–408.
- (133) Borget, F.; Duvernay, F.; Danger, G.; Theulé, P.; Vinogradoff, V.; Mispelaer, F.; Müller, S.; Grote, D.; Chiavassa, T.; Bossa, J.-B. What Are the Intermediates That Could React in the Interstellar Ices? *J. Phys. Org. Chem.* **2015**, *28* (2), 163–169.
- (134) Chapyshev, S. V.; Neuhaus, P.; Grote, D.; Sander, W. Matrix Isolation and Magnetic Parameters of Septet 3,5-Dicyanopyridyl-2,4,6-Trinitrene. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2009**, *23* (4), 340–346.
- (135) Gratier, P.; Pety, J.; Guzmán, V.; Gerin, M.; Goicoechea, J. R.; Roueff, E.; Faure, A. The IRAM-30 M Line Survey of the Horsehead PDR: III. High Abundance of Complex (iso-)nitrile Molecules in UV-Illuminated Gas***. *Astronomy & Astrophysics* **2013**, *557*, A101.