



**HAL**  
open science

# Importance de la réactivité thermique au sein d'analogues de glaces interstellaires pour la formation de molécules complexes

Vassilissa Vinogradoff

► **To cite this version:**

Vassilissa Vinogradoff. Importance de la réactivité thermique au sein d'analogues de glaces interstellaires pour la formation de molécules complexes. Chimie analytique. Aix-Marseille Université, 2013. Français. NNT: . tel-00951946

**HAL Id: tel-00951946**

**<https://theses.hal.science/tel-00951946>**

Submitted on 25 Sep 2015

**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.

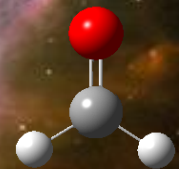
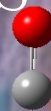
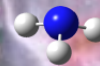
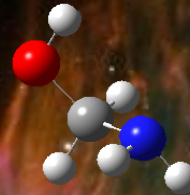
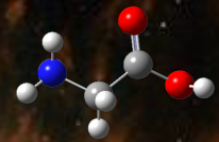
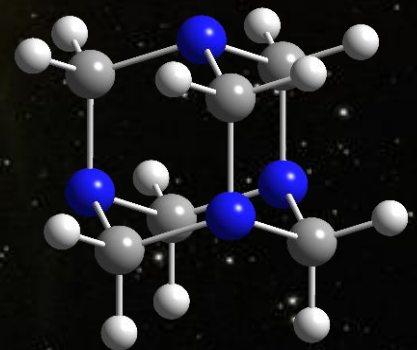
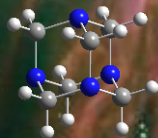
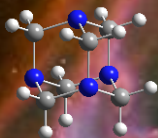
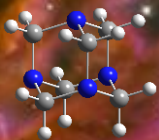
Vassilissa VINOGRADOFF

THÈSE

Importance de la réactivité thermique au  
sein d'analogues de glaces interstellaires  
pour la formation de molécules complexes

UNIVERSITÉ AIX-MARSEILLE

2010-2013





UNIVERSITÉ AIX-MARSEILLE  
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

# THÈSE

avec le titre de

**Docteur en Sciences**  
**Mention : CHIMIE**

Présentée et soutenue par

Vassilissa VINOGRADOFF

## Importance de la réactivité thermique au sein d'analogues de glaces interstellaires pour la formation de molécules complexes

préparée au laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires,  
PIIM SDM, Marseille

Le 27 septembre 2013

**Jury :**

*Président* : Robert PASCAL

*Rapporteur* : Nathalie CARRASCO

*Rapporteur* : Bertrand CHAZALLON

*Examineur* : Hervé COTTIN

*Directeur de thèse* : Thierry CHIAVASSA

*Co-Directeur de thèse* : Fabrice DUVERNAY

*Invité* : Michel VISO

*Invité* : Eric FRAMERY







*I know the stars  
as wild as dust  
and wait for no man's discipline  
but as they wheel  
from sky to sky they rake  
our lives with pins of light*

Léonard Cohen "Another night with telescope"





# Remerciements

---

Un jour de l'an 2000, dans mon petit village de campagne au delà de la deuxième ville de France (non, pas Marseille..), des papiers circulaient annonçant l'ouverture d'un observatoire d'astronomie pour le public, situé sur le col à la frontière des deux vallées. Le samedi qui suivit, je prenais la direction de ce nouvel observatoire pour une première fois. J'en suis depuis devenue un membre assidu. C'est ainsi qu'est née ma passion pour l'astronomie, les mystères qui entourent l'univers et la question de l'origine de la vie. Plus tard, au cours de mes études de chimie à la faculté, j'ai nourri le profond désir d'allier ma passion à mes compétences. Malgré quelques déceptions en cours de cursus, mon souhait fut exaucé le 15 janvier 2010, lorsque j'eus connaissance d'une proposition de thèse en Astrochimie postée par un certain Monsieur le docteur Fabrice Duvernay. C'est alors que commencèrent mes multiples échanges de mails (presque du harcèlement !) avec lui afin d'obtenir cette thèse.

Ces trois années de thèse ont été les meilleures pour moi, je réalisais enfin ma passion et ce temps est passé en un éclair de joie et réussite. Aussi, la partie la plus difficile à écrire pour moi dans ce manuscrit fut celle de dire au revoir à trois années passionnantes et inoubliables. En effet, il règne dans le laboratoire PIIM, équipe SDM, service 252, une ambiance très chaleureuse et agréable, où l'échange et l'entraide sont les clés qui pour moi ont été primordiales dans la situation d'éloignement et d'ermite (ou presque) dans laquelle j'ai vécu durant ces trois années à Marseille.

J'aimerais remercier particulièrement Fabrice Duvernay, mon chef qui m'a fait découvrir le monde passionnant de l'Astrochimie, qui m'a épaulé tout au long de ses trois ans, et qui m'a (toujours ?) fait confiance. Il était là dans tous les moments, pour toutes les discussions professionnelles ou personnelles, avec toujours le mot juste, une source de connaissance inépuisable, et des qualités humaines incomparables. Je te remercie vraiment Fabrice pour tout ce que tu as fait pour moi, pour m'avoir montré la voie et le bon côté de la force, j'ai vraiment eu de la chance de t'avoir comme co-directeur de thèse.

J'aimerais également remercier chaleureusement le professeur Thierry Chiavassa, pour tous ses conseils avisés, son regard extérieur très enrichissant sur mon travail et pour m'avoir dit, presque tous les jours, que la vie "c'est que du bonheur". Thierry tu es le pilier du groupe et ta bonne humeur rayonne sur tous, tu m'as toujours fait confiance et je t'en remercie beaucoup. Thierry, Fabrice, je ne pouvais rêver mieux comme directeurs de thèse, merci énormément pour tout.

Je souhaite également dire un grand merci aux membres de mon jury de thèse, qui ont tous accepté de lire ce manuscrit pour en juger les qualités et les défauts, et ce dès la première demande de Thierry. Le président du jury, Robert Pascal, pour son regard avisé sur ma "chimie prébiotique" qui est plutôt pré-pré-prébiotique. Nathalie Carrasco pour avoir rapporté mon travail avec tellement de précisions que même les chiffres significatifs se sont cachés. Bertrand Chazallon pour son rapport détaillé et ses questions pertinentes lors de ma soutenance. Hervé Cottin pour l'examen spatiale et chimique de mon travail et la pertinence du HMT (molécule clé !). Michel Viso, pour avoir suivi mes travaux pendant ces trois ans et pour ses conseils pour tout le "non-scientifique" de la vie de chercheur. Je remercie également Eric Framery, mon parrain et ancien directeur de stage de M2, parce qu'il a toujours cru en moi et m'a beaucoup soutenu dans mes démarches professionnelles.

J'en profite également pour remercier Albert Rimola pour la brillante collaboration que nous avons eu et qui a permis une partie de ce travail, ainsi que Nicolas Fray pour la collaboration physicien-chimiste très enrichissante, mais aussi Jean-Claude Guillemin pour toutes les synthèses de produits.

Ces trois années de thèse n'auraient pas pu bien se dérouler sans tous les membres de l'équipe Astrochimie qui créent une ambiance chaleureuse et agréable, je leur adresse mille merci pour m'avoir accueillie avec toute la chaleur du sud et m'avoir accompagnée ces trois années; Grégoire Danger, du bureau d'à côté, pour sa disponibilité et sa gentillesse (je l'ai beaucoup embêté) et qui était mon chef de remplacement; Patrice Theulé pour m'avoir fait confiance pour ne pas casser RING et pour toutes les discussions scientifiques ou autres; Fabien Borget pour m'avoir envoyée faire un petit séjour dans un coin très reculé d'Allemagne (non moins charmant) et pour tous ses conseils; Nathalie Pietri-Frugoli pour m'avoir fait rigoler (presque) tous les jours à la pause du midi et pour les grands moments de nettoyage du Labo 2; Isabelle Couturier-Tamburelli pour sa gentillesse et pour m'avoir envoyée à plusieurs congrès SCF, Ninette Belles-Limeul pour son enthousiasme pétillant et avec qui j'aurais voulu partager plus longtemps le bureau (la plante Ninette!); Abdelkrim Toumi pour tous les divertissements malencontreux (reste optimiste kimo!); Gael Roussin pour toutes les pièces usinées et sa sympathie. Plus généralement, je remercie tous les membres de l'équipe SDM et du PIIM, Grégory (pour m'avoir accompagnée tous les mercredi midi nettoyer le sol du gymnase de badminton), Cédric, Céline, Stéphane, Florent (mon co-bureau, un peu fantôme), Nicolas, Jennifer, Pascale, Claude, Christophe, Régis, Nathalie et Marie-Annick et Marie-Pierre (pour toutes les questions administratives), Jean-Marc Layet (pour ses nombreuses signatures de directeur du laboratoire), Fred (pour toute la verrerie cassée qui était réparée en un tour de soufflerie), Corinne Esquiva-Criado et Frédéric Fages de l'école doctorale, sans oublier Christophe (de la reprographie) qui a toujours réussi à m'imprimer mes posters (une dizaine!) malgré des formats et des images qui faisaient toujours planter son ordinateur!. Merci à tous les autres hors laboratoire que j'ai croisés au cours de ces trois années, je pense en particulier à Sophie G., Kaoru T. et Léa D. (et Tess D. que j'adore).

Tout ceci n'aurait bien sûr pas été possible sans mes parents, j'aimerais donc les remercier parce qu'ils ont toujours été là pour moi (et le sont toujours) et parce qu'ils m'ont toujours poussé le plus loin possible, même quand en L3 je leur écrivais (de ma plus belle écriture) que jamais je ne ferais de thèse... Ils ont toujours cru en moi. Et j'aimerais encore remercier ma mère qui a relu plusieurs fois ma thèse à la recherche des fautes perdues et qui a superbement préparé mon pot de thèse. Bien sûr, n'étant pas enfant unique, mais plutôt la petite dernière, j'adresse également un grand merci à mes deux grandes sœurs qui m'ont soutenue et sont venues me voir à plusieurs reprises.

Je souhaite aussi remercier mes amis, qui m'ont supportée au cours de ces trois années, qui prenaient de mes nouvelles, qui même venaient me voir de l'autre bout de la France; Dorian et Aurélie (pour m'avoir fait rêver de l'Australie pendant un an), Guillaume (qui du coup commence sa thèse), Jorge, Mickael, Médéric, Etienne et Evelyne et Richard (pour les nuits sous les étoiles) et Laurent (pour me dire que je ne sais pas pointer le télescope). Merci aussi pour les merveilleuses amitiés qui ont commencé lors des conférences; Natacha (merci pour toutes ces soirées de détente et pour ces folles journées aux CNES), Thomas (avec qui nous avons superbement survécu à des nuits à 0° au Teich), Axelle (avec qui nous avons tenté de trouver une définition de la Vie!), Ahmed (la Vie aussi!), Mouhannad (rencontre au Tariquet), Céline... Et d'autres qui me pardonneront certainement de ne pas mentionner leur noms puisque de toute façon ils ne liront pas ma thèse!

La chimiste chirale vous salue.





# Table des matières

<i>Remerciements</i>	iii
Table des matières	vii
Glossaire	ix
Introduction	xiii
<b>I Bibliographie : le milieu interstellaire, une chimie complexe</b>	<b>1</b>
<b>1 Le milieu interstellaire, une chimie complexe</b>	<b>3</b>
1.1 Le milieu interstellaire (MIS)	3
1.1.1 Les différents environnements du Milieu Interstellaire	4
1.1.2 Les molécules détectées dans le MIS	8
1.1.3 La phase solide : les grains interstellaires et les glaces interstellaires	10
1.2 La chimie en phase solide du milieu interstellaire	14
1.2.1 L'hydrogénation et formation des premières molécules	14
1.2.2 Localisation des zones de réactivités chimiques	16
1.2.3 La réactivité chimique à la surface des grains	20
1.2.4 Schéma général des impacts énergétiques sur un grain	28
<b>2 Du MIS aux comètes/météorites</b>	<b>29</b>
2.1 Les comètes	31
2.2 Les météorites	34
2.3 Les molécules complexes des comètes et météorites aux acides aminés	36
<b>3 Les molécules réfractaires : le résidu</b>	<b>37</b>
3.1 L'élaboration d'un résidu	37
3.2 L'analyse des résidus formés en laboratoire	39
3.3 Deux molécules réfractaires particulièrement intéressantes : HMT et POM	41
3.3.1 La molécule d'HMT	41
3.3.2 Le polymère POM	42
<b>II Partie expérimentale</b>	<b>43</b>
<b>4 Dispositifs expérimentaux, méthodes d'analyses et synthèse des produits</b>	<b>45</b>
4.1 Les dispositifs expérimentaux	45
4.1.1 Le système cryogénique	45
4.1.2 Les rampes de mélange	46
4.1.3 La source de rayonnement dans l'ultra-violet	50
4.2 Méthodes d'analyses	51

4.2.1	Les spectromètres infrarouge à transformée de Fourier . . . . .	51
4.2.2	Les spectromètres de masse quadripolaires . . . . .	56
4.2.3	Calculs quantiques . . . . .	58
4.3	Synthèse des produits $\text{CH}_2\text{NH}$ et $\text{CH}_3\text{CHNH}$ . . . . .	59

### III Réactivités chimiques 61

#### 5 Mécanisme de formation du HMT 63

5.1	L'héxaméthylènetétramine . . . . .	63
5.2	Une molécule clé : le formaldéhyde . . . . .	67
5.2.1	Observation du formaldéhyde . . . . .	67
5.2.2	Propriétés à basse température du formaldéhyde . . . . .	68
5.3	Réactions avec le formaldéhyde en phase solide . . . . .	69
5.4	Étude du mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$ par photolyse UV puis réchauffement . . . . .	72
5.4.1	Irradiation d'un mélange $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$ 3 :1 avec et sans eau, puis réchauffement . . . . .	72
5.4.2	Irradiation d'un mélange $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$ 1 :3 avec et sans eau, puis réchauffement . . . . .	82
5.4.3	Discussion sur l'irradiation UV . . . . .	87
5.5	Étude du mélange thermique homogène $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 : \text{HCOOH}$ . . . . .	88
5.6	L'étude par couche du mélange thermique $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 : \text{HCOOH}$ . . . . .	91
5.6.1	Identification du premier intermédiaire : l'aminométhanol . . . . .	91
5.6.2	Identification du deuxième intermédiaire instable : la méthylènimine . . . . .	101
5.6.3	Identification du dernier intermédiaire : la triméthylènetriamine . . . . .	106
5.6.4	Formation théorique du HMT et PMI . . . . .	111
5.7	Mécanisme de formation du HMT et PMI . . . . .	115
5.8	Effet de différents acides sur la formation de HMT et/ou PMI . . . . .	117
5.9	Conclusion . . . . .	120

#### 6 Les homologues supérieurs 121

6.1	La réactivité de la méthylamine avec le formaldéhyde . . . . .	121
6.1.1	Étude de l'évolution thermique d'un mélange $\text{H}_2\text{CO} : \text{CH}_3\text{NH}_2$ dans l'eau . . . . .	123
6.1.2	Discussion et modèle cinétique sur la formation de N-méthylaminométhanol et du N-méthylformamide . . . . .	133
6.1.3	Formation du Sel $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \text{HCOO}^-$ . . . . .	137
6.1.4	Réaction thermique du mélange $\text{HCOOH} : \text{H}_2\text{CO} : \text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	139
6.1.5	Conclusion . . . . .	145
6.2	La réactivité de l'acétaldéhyde avec l'ammoniac . . . . .	147
6.2.1	Observation et formation de l'acétaldéhyde . . . . .	147
6.2.2	Caractéristiques et réactivité de l'acétaldéhyde . . . . .	148
6.2.3	Réaction thermique du mélange $\text{CH}_3\text{CHO} : \text{NH}_3 / \text{HCOOH}$ . . . . .	149
6.2.4	Conclusion . . . . .	163
6.3	La réactivité de la méthylamine avec l'acétaldéhyde . . . . .	164
6.3.1	Réaction thermique du mélange $\text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{CH}_3\text{CHO}$ 10 :1 . . . . .	164

6.3.2	Réaction thermique du mélange $\text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{CH}_3\text{CHO}$ 1 :10 . . . . .	167
6.3.3	Réaction thermique du mélange $\text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{CH}_3\text{CHO}$ 1 :1 . . . . .	171
6.3.4	Conclusion . . . . .	173
<b>7</b>	<b>Discussion/Conclusion de la partie réactivités chimiques</b>	<b>175</b>
<b>IV</b>	<b>Implications Astrophysiques et Exobiologiques</b>	<b>179</b>
<b>8</b>	<b>Implications Astrophysiques</b>	<b>181</b>
8.1	Importance de la réactivité thermique dans un analogue de glace interstellaire "classique", le HMT . . . . .	181
8.1.1	Formation de l'analogue de glace . . . . .	182
8.1.2	L'étape de photolyse UV . . . . .	182
8.1.3	Identification des précurseurs au cours du réchauffement . . . . .	185
8.1.4	Discussion . . . . .	192
8.2	Tentatives de détection IR (5-8 micron) des aminoalcools dans les glaces interstellaires . . . . .	196
8.2.1	L'observation Infrarouge . . . . .	196
8.2.2	Contribution des aminoalcools . . . . .	197
<b>9</b>	<b>Implications Exobiologiques</b>	<b>201</b>
9.1	Voies de formation des acides aminés . . . . .	201
9.1.1	La réaction de Strecker . . . . .	201
9.1.2	Formation d'acides aminés <i>via</i> la réaction de Strecker pour les molécules étudiées dans cette thèse. . . . .	203
9.2	Perspective : l'hydrolyse acide du HMT . . . . .	205
9.2.1	Préparation des échantillons . . . . .	205
9.2.2	Analyse par infrarouge . . . . .	205
9.2.3	Discussion/Perspective . . . . .	214
	<b>Conclusions générales et perspectives</b>	<b>217</b>
	<b>Annexes</b>	<b>221</b>
<b>A</b>	<b>Sections efficaces d'absorption intégrée.</b>	<b>223</b>
<b>B</b>	<b>Qu'est ce qu'une hydrolyse acide ?</b>	<b>225</b>
<b>C</b>	<b>Calculs quantiques complémentaires pour l'étude sur le mécanisme de formation du HMT (chapitre 5)</b>	<b>227</b>
<b>D</b>	<b>Principe de la spectroscopie infrarouge</b>	<b>231</b>
<b>E</b>	<b>Liste des publications liées à cette thèse</b>	<b>233</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>235</b>



# Glossaire

---

Notation	Description
<u>Grandeurs physiques</u>	
$\mathcal{A}$	section efficace d'absorption intégrée ( $\text{cm moléculaire}^{-1}$ )
$A(\bar{\nu})$	absorbance (sans unité)
$\Delta G$	énergie libre relative à une température ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$E_a$	énergie d'activation ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$k(T)$	constante de vitesse fonction de la température ( $\text{s}^{-1}$ , pseudo ordre un)
$M$	masse molaire ( $\text{g mol}^{-1}$ )
$m/z$	rapport masse/charge
$N$	densité de colonne ( $\text{moléculaire cm}^{-2}$ )
$T$	température (K)
$T(\bar{\nu})$	transmittance (sans unité)
$\bar{\nu}$	nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\lambda$	longueur d'onde (nanomètre)
$\tau(\bar{\nu})$	profondeur optique (sans unité)
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
<u>Unités</u>	
$\text{cm}^3$	centimètre cube
$\text{cm}^{-3}$	inverse centimètre cube
eV	électron volt
K	kelvin
$\text{kJ mol}^{-1}$	kilo Joule par môle
L	litre
mbar	millibar
min	minutes
mm	millimètre
nm	nanomètre
$\mu\text{m}$	micromètre
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
<u>Acronymes</u>	
AAT	acétaldéhyde ammonia trimère
AMT	acétaldéhyde méthylamine trimère
COSIMA	COmetary Secondary Ion MAss spectrometer
DTGS	Deuterated Triglycine Sulfate
FMT	formaldéhyde-méthylamine trimère
GCMS	Gaz Chromatographie coupled with Mass Spectrometry
HMT	hexaméthylènetétramine

Suite page suivante...

---



Notation	Description
HPLC	high-performance Liquid Chromatography
IR	infrarouge
IRAS	infrared Astronomical Satellite
IS	InterStellaire
ISO	Infrared Space Observatory
MCT	Mercury Cadmium Telluride
MIR	Moyen InfraRouge
MIS	Milieu Interstellaire
NIST	National Institute of Standards and Technology
PDR	Régions de Photo-Dissociation
PMI	polyméthylèneimine
POM	polyoxyméthylène
RING	Reactivity in In INterstellar Grains
ROSINA	Rosetta Orbiter Spectrometer for Ion and Neutral Analysis
SEP	surface d'énergie potentielle
SM	spectrométrie de masse
TF	transformée de Fourier
TMT	triméthylènetriamine
UA	unité Astronomique
UV	ultraviolet
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
<u>Abréviations</u>	
as	anti-symétrique
exc	excès
I	espèce intermédiaire (calculs quantiques)
ln	logarithme népérien
log <sub>10</sub>	logarithme décimal
m	medium (moyen)
o.o.p.	out-of-plane (hors du plan)
R	réactif (pour les calculs)
Réf.	références
s (mode de vibration)	symétrique
s (fréquence)	strong (intense)
TS	transition state (état de transition, calculs quantiques)
vs	very strong (très intense)
vw	very weak (très faible)
w	weak (faible)





# Introduction

---

Depuis toujours l'Homme s'est tourné vers le ciel pour tenter de répondre aux grandes questions de la vie et de l'Univers. De nombreux progrès ont été faits au cours du temps et notamment par la science pour répondre aux questions de nos origines. Les étoiles et les galaxies qui tournent autour de nous (ou nous autour d'elles) sont déjà considérées comme des objets connus, plutôt acquis, au contraire de tout ce qu'il y a entre eux. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés au milieu interstellaire (MIS), au lien entre l'évolution des molécules qui sont créées dans l'Univers et aux molécules qui existent en chacun de nous. Il y a une matière qui s'avère particulièrement intéressante pour étudier ces molécules, ce sont les grains microscopiques qui peuplent par milliard de milliard tout le vide de notre Univers. En certains endroits de l'espace, ils se regroupent, sous l'action de champs magnétiques, électrostatiques, et sous l'action de la gravité formant les nuages moléculaires (avec une grande composante de matière gazeuse) où tout va commencer.

Nous savons aujourd'hui que la matière solide du MIS, représentée par ces grains joue un rôle fondamental dans l'évolution des molécules à partir d'un nuage moléculaire jusqu'à la formation d'un système planétaire. Ces grains constitués d'une couche de glace, d'un coeur de silicate et/ou matière carbonée sont une surface froide dans le nuage moléculaire (10 K), qui va accréter les atomes et molécules, et alors faciliter les rencontres et la réactivité de ces espèces à leur surface. A partir d'un nombre d'années bien trop grand pour une vie humaine ( $10^6$ - $10^7$  années), une partie du nuage moléculaire devient tellement dense en matière (solide et gazeuse) que la moindre interaction gravitationnelle et/ou magnétique va le perturber au point qu'il va s'effondrer en son centre sur lui-même pour donner naissance à une étoile. Une grande partie de la matière solide et gazeuse du nuage va venir former une enveloppe, un cocon pour la jeune étoile, puis va évoluer en un disque et former si possible un système planétaire (planètes, satellites, comètes, astéroïdes, météorites). Durant cette évolution, les grains microscopiques entourés de leur glace contenant les molécules vont subir de nombreuses transformations chimiques, tels des cycles thermiques, d'irradiation par les photons UV, et de bombardement par des particules chargées, ou physiques (comme des destructions, des agglomérations, des éjections de l'enveloppe). Toutes ces transformations augmentent finalement la complexité moléculaire des molécules sur le grain, par rapport à celle du nuage moléculaire, avant que la matière soit incorporée dans différents objets astrophysiques du nouveau système planétaire formé.

De nombreuses observations du MIS et des différents objets à différents stades de leur évolution, nous en apprennent chaque jour un peu plus sur le niveau de complexité de la matière solide interstellaire. Mais il existe néanmoins un biais entre la matière observée et celle récupérée sur les météorites et comètes de notre système solaire, ces dernières étant considérées comme une partie de nos origines. En effet, de nombreuses molécules tels les incontournables "briques de la vie", les acides aminés, les bases azotés, les sucres, sont détectées dans les échantillons de météorites et comètes. Afin de comprendre le lien entre les "briques de la vie" et les molécules observées dans le MIS, des expériences en laboratoire sont menées. L'étude d'analogues de

glaces interstellaires consiste alors, à partir de constituants primitifs de glaces (interstellaires ou cométaires) à les soumettre à tous les processus énergétiques qui interviennent dans ces environnements. Ainsi, pour former une matière que l'on suppose similaire à celle des comètes, l'analogue de glace est soumis aux différents processus d'irradiations à basse température (10-20 K) puis réchauffé jusqu'à température ambiante (300 K). Les molécules composant le résidu organique réfractaire à 300 K peuvent être extraites puis analysées. Cette extraction est la même que celle effectuée sur les échantillons de comètes et météorites. Il est alors montré qu'une grande variété de molécules organiques, comprenant les acides aminés sont détectées dans ces résidus de laboratoire, par chromatographie phase liquide ou gazeuse. Néanmoins, la formation et les mécanismes réactionnels menant à de telles molécules restent incertains et peuvent être dûs à l'influence de plusieurs processus : l'irradiation par des photons UV, le réchauffement des analogues ou encore au cours de l'extraction par hydrolyse acide du résidu. Afin de mieux déterminer les mécanismes réactionnels au cours d'étude sur les analogues de grains interstellaires, il est nécessaire de définir dans les conditions d'analyse, l'influence que pourrait avoir chacun des processus énergétiques pris séparément.

Dans ce manuscrit de thèse nous allons essayer de comprendre comment évolue la matière organique dans le MIS en ayant recours à des expériences en laboratoire où nous reproduirons des analogues de glace et les différents processus énergétiques auxquels ils sont soumis (effet thermique, irradiations...). Nous essayerons de déterminer la nature des différentes molécules formées et leur mécanisme de formation en partant de mélanges divers. Ces mélanges incluent des molécules contenues dans les glaces interstellaires primitives et nous nous focaliserons sur l'influence du processus thermique en tant qu'initiateur de molécules organiques complexes. Nous tenterons de proposer des conditions de détectabilité de ces molécules dans différents environnements (régions de formations d'étoiles, comètes, astéroïdes, météorites...).

Ce manuscrit comporte ainsi 4 parties :

La **partie I** est la partie bibliographique composée des chapitres 1, 2 et 3. Le *chapitre 1* présente le milieu interstellaire et la chimie de la phase solide du MIS qui se déroule durant les différents stades d'évolution stellaire. Le *chapitre 2* est la présentation des petits corps de notre système solaire (comètes et météorites), qui sont considérés comme des reliquats du nuage moléculaire qui a donné naissance à notre système solaire. Le *chapitre 3* est focalisé sur les expériences de simulation d'un résidu et l'analyse des molécules réfractaires formées dans les analogues de glaces interstellaires de laboratoire.

La **partie II**, composée d'un seul chapitre, le *chapitre 4*, est la présentation des dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude des analogues de glaces interstellaires. Les principes des techniques de spectroscopie infrarouge et de masse pour l'analyse des analogues *in situ* sont également exposés ainsi que la simulation des différents processus énergétiques tels l'irradiation et le réchauffement. La synthèse de produits utilisés dans cette étude est également décrite.

La **partie III** est composée de 3 chapitres et présente les résultats de nos études sur la réactivité chimique au sein d'analogues de glaces interstellaires "spécifiques". Le *chapitre 5* présente l'étude sur le mécanisme de formation d'une molécule abondamment détectée dans les résidus formés en laboratoire, l'hexaméthylènetétramine (HMT). Nos études montrent l'importance de dissocier l'effet d'irradiation à basse température de l'effet thermique au cours du réchauffement



entre 20 K et 300 K. Le mécanisme de formation du HMT s'avère être un processus purement thermique à partir de trois molécules clés, le formaldéhyde, l'ammoniac et l'acide formique. L'étude précise de son mécanisme de formation dans un analogue de glace interstellaire sera reportée dans ce chapitre. Le *chapitre 6* présente les études de la réactivité chimique initiée par un réchauffement d'analogues de glace incluant des homologues supérieurs au formaldéhyde et à l'ammoniac. Nous montrons la formation de plusieurs aminoalcools, ainsi que de plusieurs trimères, obtenus à partir des systèmes formaldéhyde/méthylamine, acétaldéhyde/ammoniac, acétaldéhyde/méthylamine, en présence d'acide formique ou non. Nos résultats démontrent l'importance de considérer les effets thermiques qui altèrent la totalité du manteau de glace. Le *chapitre 7* résume et discute des résultats obtenus sur ces analogues de glace spécifiques.

La **partie IV**, composée de deux chapitres, concerne les implications astrophysiques (*chapitre 8*) et exobiologiques (*chapitre 9*) tirées de nos études sur les analogues de glaces interstellaires. Le *chapitre 8* aborde d'abord les implications astrophysiques de notre étude sur le HMT par une comparaison avec une étude sur un analogue de glace "classique" où un résidu qui contient du HMT est formé à partir d'une glace initiale contenant du méthanol, de l'ammoniac et de l'eau, irradiée par des photons UV et réchauffée jusqu'à 300 K. Nous montrons alors l'impact de l'irradiation VUV à basse température et l'observation des intermédiaires réactionnels nécessaires à la formation du HMT au cours du réchauffement. Dans une deuxième partie nous proposons les aminoalcools (étudiés au cours de cette thèse) comme des contributions possibles permettant d'expliquer certaines bandes IR observées sur les spectres de glaces interstellaires dans la zone de 5 à 8  $\mu\text{m}$ . Le *chapitre 9* expose les implications exobiologiques. A partir des nouvelles molécules organiques formées dans nos études, nous montrons comment elles pourraient former des acides aminés *via* la réaction de Strecker. Puis nous concluons par une étude prospective sur l'hydrolyse acide du HMT (que pourrait subir une telle molécule dans les corps parents des météorites ou bien à la surface de la terre primitive). Cette étude actuellement en cours montre la formation de nombreuses espèces dont certaines ont pu être à ce jour identifiées (ammoniac, amines,...).

Nous finissons par présenter les conclusions générales sur nos travaux exposés dans ce manuscrit et des perspectives.



## Première partie

# Bibliographie : le milieu interstellaire, une chimie complexe



# Le milieu interstellaire, une chimie complexe

## 1.1 Le milieu interstellaire (MIS)

Le milieu interstellaire est l'espace entre les étoiles, là où se situent les grandes nébulosités de la galaxie, là où tout a commencé, pour cette thèse et pour le reste. Il fut un temps où les premiers astronomes et observateurs croyaient qu'il n'y avait que du vide en dehors des étoiles et planètes au dessus de nos têtes. Mais depuis, les nombreuses observations de l'univers nous ont montré le contraire.

Le milieu interstellaire représente environ 10 à 15 % de la masse d'une galaxie, mais il occupe la plupart du volume disponible. Il est majoritairement composé d'atomes et de molécules sous forme gazeuse (l'hydrogène est majoritaire à 90 %), et les abondances cosmiques de ces éléments, estimées à partir de la spectroscopie UV-visible sont reportées dans le tableau 1.1.

Dominé par le gaz, le milieu interstellaire est aussi composé de matière solide, sous forme de particules appelées grains interstellaires ou poussières qui jouent un rôle important dans la déplétion des abondances des éléments en phase gazeuse. Dans le tableau 1.1 sont reportés les abondances cosmiques estimées et calculées par Hong and Greenberg suivant la phase gazeuse ou solide dans laquelle se trouve l'élément. Ce tableau donne un ordre de grandeur de l'abondance des éléments par rapport à l'hydrogène.

TABLEAU 1.1 – Abondances cosmiques des éléments par rapport à l'hydrogène constituant le MIS en phase gazeuse, dans le manteau et dans le noyau des poussières.

Éléments	X/H		
	Gaz	Manteau	noyau (poussières)
C	$3.71 \cdot 10^{-4}$	$1.79 \cdot 10^{-4}$	
N	$1.18 \cdot 10^{-4}$	$0.57 \cdot 10^{-4}$	
O	$6.76 \cdot 10^{-4}$	$3.27 \cdot 10^{-4}$	$0.88 \cdot 10^{-4}$
Mg	$3.34 \cdot 10^{-5}$		$2.48 \cdot 10^{-5}$
Si	$3.14 \cdot 10^{-5}$		$2.21 \cdot 10^{-5}$
Fe	$2.61 \cdot 10^{-5}$		$1.94 \cdot 10^{-5}$

X/H rapport d'abondance de l'élément par rapport à l'hydrogène (de Hong and Greenberg (1980)).



FIGURE 1.1 – NGC 2264 appelée "cone nebula" ou encore pouponnière d'étoiles.

### 1.1.1 Les différents environnements du Milieu Interstellaire

Le MIS est un environnement aux conditions particulières que nous allons détailler et dans lequel, plusieurs régions ou zones sont distinguées. Régi par des températures, abondance en hydrogène et densités différentes, le MIS pourrait être résumé en deux grandes composantes (Wooden et al., 2004) :

- i. les zones "chaudes" et diffuses ( $T > 300$  K), tels les milieux ionisés autour d'étoiles jeunes, ou les nuages diffus. Les nuages diffus sont eux même composés de deux régions différentes : la région HI où l'atome d'hydrogène est neutre, et la région HII où l'atome d'hydrogène est ionisé.
- ii. les régions "froides" et denses ( $T < 300$  K), tels les nuages moléculaires, les coeurs prestellaires autour des futurs proto-étoiles, ou encore les disques protostellaires et protoplanétaires. Dans ces milieux l'hydrogène est sous forme neutre, atomique, et moléculaire.

Bien sûr ces zones sont souvent imbriquées les unes dans les autres, et coexistent (voir figure 1.1 par exemple).

Ce sont dans les régions les plus denses, dites "froides", que la complexité moléculaire se développe à l'abri de rayonnement trop intense et de l'ionisation trop importante des étoiles environnantes (le cas du milieu diffus). Dans la chronologie des événements cosmiques, les zones chaudes et ionisées (nuage diffus) précèdent en fait la formation d'un nuage moléculaire et donc des zones plus froides. Ce sont à partir de ces zones dites froides que la formation d'étoiles aura lieu et qu'un système planétaire pourra se former autour des nouvelles étoiles.

La figure 1.1, appelée "cone nebula" est un pilier de poussières et de gaz au sommet duquel des étoiles se sont formées, tronquant alors la forme en cône. Nous pouvons observer la zone du nuage moléculaire formant la partie intérieure du cône, avec un centre plus dense, plus sombre. Aux abords du cône, les zones sont plus diffuses et au sommet du cône nous observons une partie chaude et rayonnante, due aux étoiles qui se sont formées. Cette image est en fausse couleur, faisant apparaître le gaz d'hydrogène en rouge. C'est un magnifique exemple des différentes régions du milieu interstellaire.

## Le nuage moléculaire et coeur préstellaire

Ce sont les régions les plus froides du milieu interstellaire et souvent les plus sombres.

Un nuage moléculaire a une durée de vie moyenne de l'ordre de  $10^5$  à  $10^7$  années, en fonction de sa taille et de sa densité. La phase gazeuse du nuage est principalement composée d'hydrogène moléculaire ( $H_2$ ) dont la densité varie de  $10^2$  à  $10^4$  molécules  $cm^{-3}$  et peut atteindre  $10^5$  molécules  $cm^{-3}$  au coeur du nuage (Williams et al., 1999). La molécule carbonée la plus abondante est le monoxyde de carbone, CO, avec un rapport de CO/ $H_2$  d'environ  $10^{-4}$ . Le nuage présente également une autre composante, une phase solide, sous forme de poussières ou de grains représentant environ 1 % de la masse du nuage. Ces poussières sont responsables de l'absorption et de la diffusion de la lumière visible et ultraviolette (UV) des étoiles environnantes.

En moyenne les températures de ces nuages moléculaires varient de 10 K à 20 K. Ces variations de température sont dues, en partie, aux rayons cosmiques (particules chargées) qui pénètrent dans le nuage, à l'effet photoélectrique à la surface des grains, mais également aux collisions des molécules ou particules (électrons, photons) avec le dihydrogène excité. Le refroidissement se fait principalement grâce aux molécules polaires et en particulier à la molécule de CO, par ses bandes d'émissions dans le domaine des ondes radio, lors de collisions avec  $H_2$  (Scoville and Solomon, 1974).

Dans certaines zones du nuage moléculaire, il y a la formation d'un coeur préstellaire, aussi appelé globule de Bok. Ce sont des zones froides, voir très froides (jusqu'à 7.8 K) denses et très sombres à cause de la densité de poussières et de gaz en leur sein (jusqu'à  $10^6$  molécules  $cm^{-3}$  en hydrogène). Quand la densité devient trop importante au niveau du coeur préstellaire, il devient instable à la moindre interaction avec les flux extérieurs (comme des rémanences de supernova ou un flux cosmique trop fort) et le coeur s'effondre sur lui-même : c'est le début de la formation d'une nouvelle étoile.

## L'environnement protostellaire vers le système planétaire

L'environnement protostellaire est donc le lieu de formation de la nouvelle étoile, après l'effondrement du coeur du nuage moléculaire. La phase protostellaire se découpe en plusieurs classes. Nous allons décrire brièvement les classes pour une étoile de masse inférieure à 3 masses solaires, comme schématisé sur la figure 1.2.

**La phase 0**, ou classe 0 est la première étape, elle dure entre  $10^3$  à  $10^4$  années, c'est une des phases la plus courte de l'évolution stellaire. Dans cette phase là, l'objet central est très brillant dans le domaine des ondes submillimétriques de 1 mm à 100  $\mu m$  et n'est pas visible dans les domaines infrarouge, visible et ultraviolet. La température de l'enveloppe autour de la protoétoile est encore très basse, de l'ordre de 20 à 30 K. L'étoile commence tout juste à accréter la matière et à en expulser par des jets de matière de part et d'autre d'elle même (Bontemps et al., 1996). L'enveloppe autour de l'étoile ressemble plus à une pomme tronquée qu'à un disque plan (Andre et al., 1993) et sa masse est encore bien supérieure à celle de l'étoile.

**La phase I** de l'évolution protostellaire correspond à la formation du disque circumstellaire autour de l'étoile. La matière du coeur préstellaire a fortement diminuée au profit de l'étoile en rotation formant un disque suivant le plan équatorial. L'étoile commence à émettre dans l'infrarouge, rayonnement que les poussières chauffées du disque vont absorber et diffuser. Les

jets ont diminué par rapport à la phase 0. La durée de cette phase est d'une durée équivalente à celle de phase 0.

**La phase II** correspond au début de la phase T-Tauri de l'évolution de l'étoile. Cette phase porte le nom Tauri en raison de la découverte en 1852 par John Russell Hind d'une étoile variable dans la constellation du taureau. Cette étoile s'avéra en fait très jeune et avec une luminosité extrêmement variable, elle est devenue le prototype des étoiles de type T-Tauri. Dans cette phase II, l'étoile émet de plus en plus dans l'infrarouge et l'ultraviolet mais elle n'est pas encore assez chaude pour s'allumer, le disque continuant d'être accrété par l'étoile.

**La phase III** de l'étoile est le début des réactions thermonucléaires au sein de la jeune étoile. Le disque a encore diminué et l'étoile émet dans l'infrarouge, le visible et l'ultra-violet. La phase T-Tauri (II et III) dure quelques  $10^6$  années ; elle est également le début de formation d'un système planétaire : planètes, comètes, météorites.

Les phases suivantes correspondent à la formation du système planétaire à proprement parler. La matière du disque s'est accrétée dans un disque protoplanétaire pour former des roches et cailloux, comme les comètes et astéroïdes, jusqu'aux planètes. L'étoile débute alors sa séquence principale et évoluera suivant sa masse, luminosité, température et taille selon le diagramme de Hertzsprung-Russell.

Le tableau 1.2 reprend les différentes caractéristiques des composantes de l'évolution stellaire, en fonction de leur température, densité et durée de vie dans le MIS. La figure 1.2 montre les différentes étapes de l'évolution stellaire avec une phase 0 très mouvementée due à l'accrétion de l'enveloppe par l'étoile, puis aplatissement de ce disque et début du rayonnement de l'étoile dans la phase II, vers la formation d'un système planétaire. Les distributions spectrales de la nouvelle étoile et de l'enveloppe sont données pour les phases 0, I, II et pour un système planétaire.

TABLEAU 1.2 – Résumé des caractéristiques des composantes du MIS "froides",  $T < 300$  K.

Environnements du MIS	Température (K)	Densité (particules $\text{cm}^{-3}$ )	Durée de vie moyenne de l'environnement
Nuage moléculaire	10-50	$10^2$ - $10^4$	$10^5$ - $10^7$
Coeur préstellaire	10	$10^5$ - $10^6$	$10^5$ - $10^7$
Objet protostellaire	20-300	$10^7$ - $10^{10}$	$10^6$ - $10^7$

Adapté de Wooden et al. (2004).



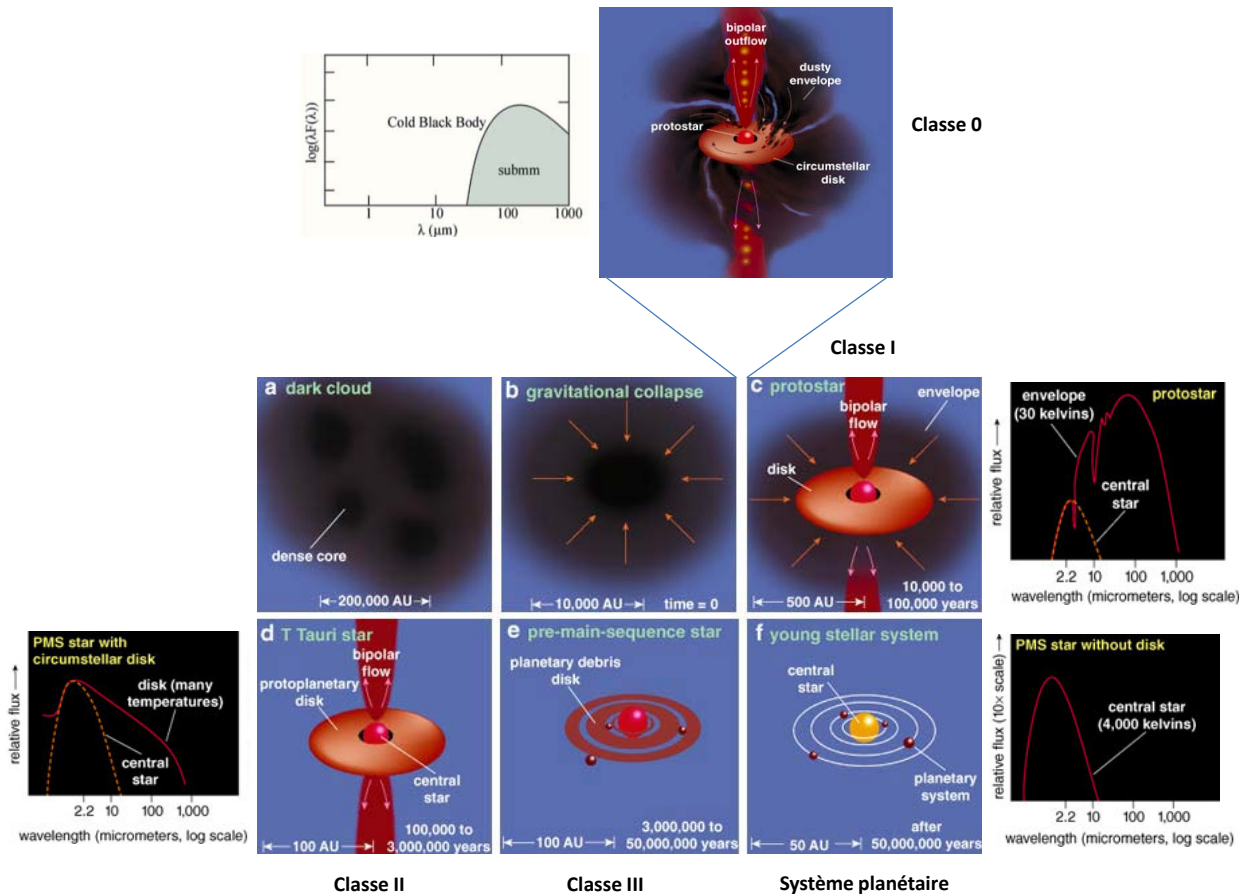


FIGURE 1.2 – Représentation schématique de l'évolution d'une étoile à partir d'un coeur dense préstellaire jusqu'au disque protoplanétaire, ainsi que les distributions spectrales pour les phases 0, I, II, et pour un système planétaire, adapté de Greene (2001); Burton et al. (2005).

### 1.1.2 Les molécules détectées dans le MIS

A ce jour, plus de 172 molécules et espèces ionisées ont été observées, dans le milieu interstellaire et circumstellaire. Le tableau 1.3 reporte toutes les molécules observées par spectrométrie d'émission ou d'absorption, principalement dans le domaine des ondes radios millimétriques pour la phase gazeuse et dans le domaine des infrarouges pour la phase solide. La majorité des molécules détectées sont dans la phase gazeuse du MIS, les molécules de la phase solide sont en gras dans le tableau.

La détection de molécules dites prébiotiques, briques à l'origine de la vie tels les acides aminés ou sucres, a également été envisagée. Le plus simple des acides aminés, la glycine, a été longtemps recherché (voir par exemple Snyder (1997)) et aurait été observé dans Sagittarius B2 (Kuan et al., 2003). Cependant, ces études sont fortement controversées par la communauté (Snyder et al., 2005) et à ce jour aucune étude n'a réussi à le détecter avec certitude. Par contre, un sucre a été détecté (il est en italique dans le tableau), il s'agit du glycolaldéhyde ( $\text{HOCH}_2\text{CHO}$ ) (Hollis et al., 2000).

## 1.1. LE MILIEU INTERSTELLAIRE (MIS)

TABLEAU 1.3 – Listes des 172 molécules et ions détectés dans le MIS et le milieu circumstellaire. Les molécules en gras sont celles observées également en phase solide dans les glaces interstellaires. \* :  $\text{HCOO}^-$  n'a été observé qu'en phase solide. Référence web, Woon D.E. [The astrochemist].

2 atomes	3 atomes	4 atomes	5 atomes	6 atomes	7 atomes	8 atomes	9 atomes et +
AlCl	AlNC	$\text{C}_3\text{H}$	$\text{C}_5$	$\text{H}_2\text{C}_3\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$\text{H}_3\text{C}_3\text{N}$	$\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}$
AlF	AlOH	$\text{C}_3\text{N}$	<b><math>\text{CH}_4</math></b>	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$	<i>OHCH<sub>2</sub>CHO</i>	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$
AlO	$\text{C}_3$	$\text{C}_3\text{N}^-$	$\text{C}_3\text{H}_2$	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{HCOOCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$
$\text{C}_2$	$\text{C}_2\text{H}$	$\text{C}_3\text{O}$	$\text{H}_2\text{CCN}$	$\text{CH}_3\text{NC}$	$\text{CH}_2\text{CHCN}$	<b><math>\text{CH}_3\text{COOH}</math></b>	$\text{CH}_3\text{CONH}_2$
$\text{CF}^+$	$\text{C}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{S}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}$	<b><math>\text{CH}_3\text{OH}</math></b>	$\text{H}_2\text{CHCOH}$	$\text{H}_2\text{C}_6$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
CH	$\text{C}_2\text{S}$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{CNH}$	$\text{CH}_3\text{SH}$	$\text{C}_6\text{H}$	$\text{CH}_2\text{CHCHO}$	$\text{C}_8\text{H}$
CN	$\text{C}_2\text{P}$	<b><math>\text{C}_2\text{H}_2</math></b>	$\text{H}_2\text{COH}^+$	$\text{C}_4\text{H}_2$	$\text{C}_6\text{H}^-$	$\text{CH}_2\text{CCHCN}$	$\text{HC}_7\text{N}$
$\text{CN}^-$	<b><math>\text{CO}_2</math></b>	$\text{H}_2\text{CN}$	$\text{C}_4\text{H}$	$\text{HC}_3\text{NH}^+$	$\text{HC}_5\text{N}$	$\text{C}_7\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CHCH}_2$
<b>CO</b>	$\text{H}_3^+$	$\text{H}_2\text{CN}^+$	$\text{C}_4\text{H}^-$	<b><math>\text{HCONH}_2</math></b>	<b><math>\text{CH}_3\text{CHO}</math></b>	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$
$\text{CO}^+$	$\text{H}_2\text{C}$	<b><math>\text{H}_2\text{CO}</math></b>	$\text{HC}_3\text{N}$	$\text{C}_5\text{H}$	...	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
CP	<b><math>\text{H}_2\text{O}</math></b>	$\text{H}_2\text{CS}$	$\text{HC}_2\text{NC}$	$\text{HC}_2\text{CHO}$	...	$\text{CH}_3\text{CHNH}$	$\text{CH}_3\text{C}_5\text{N}$
CS	$\text{H}_2\text{O}^+$	$\text{HCCN}$	<b><math>\text{HCOOH}</math></b>	$\text{HC}_4\text{N}$	...	...	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$
$\text{H}_2$	$\text{HO}_2$	$\text{HCNH}^+$	$\text{NH}_2\text{CN}$	$\text{CH}_2\text{CNH}$	...	...	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCHO}$
HCl	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HOCO}^+$	$\text{HC(O)CN}$	$\text{HNCHCN}$	...	...	$\text{H}_3\text{COC}_2\text{H}_5$
HF	$\text{H}_2\text{Cl}^+$	$\text{HOCN}$	$\text{SiC}_4$	...	...	...	$\text{C}_6\text{H}_6$
HN	$\text{HCN}$	$\text{HOOH}$	$\text{SiH}_4$	...	...	...	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$
HO	$\text{HCO}$	$\text{HCNO}$	$\text{CH}_3\text{O}$	...	...	...	$\text{HC}_{11}\text{N}$
KCl	$\text{HCO}^+$	$\text{HNCO}$	$\text{HNCNH}$	...	...	...	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$
$\text{N}_2$	$\text{HCP}$	$\text{HNCS}$	...	...	...	...	$\text{C}_{60}$
NO	$\text{HCS}^+$	<b><math>\text{NH}_3</math></b>	...	...	...	...	$\text{C}_{70}$
NS	$\text{HNC}$	$\text{SiC}_3$	...	...	...	...	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$
NaCl	$\text{HN}_2^+$	<b><math>\text{HCOO}^{-*}</math></b>	...	...	...	...	$\text{HC}_9\text{N}$
$\text{O}_2$	$\text{HNO}$	...	...	...	...	...	...
PN	$\text{HOC}^+$	...	...	...	...	...	...
PO	$\text{FeCN}$	...	...	...	...	...	...
SH	$\text{KCN}$	...	...	...	...	...	...
$\text{SH}^+$	$\text{MgCN}$	...	...	...	...	...	...
SO	$\text{MgNC}$	...	...	...	...	...	...
$\text{SO}^+$	$\text{NH}_2$	...	...	...	...	...	...
SiC	$\text{NH}_2^+$	...	...	...	...	...	...
SiN	$\text{N}_2\text{O}$	...	...	...	...	...	...
SiO	$\text{NaCN}$	...	...	...	...	...	...
SiS	<b>OCs</b>	...	...	...	...	...	...
$\text{OH}^+$	$\text{SO}_2$	...	...	...	...	...	...
FeO	$\text{SiC}_2$	...	...	...	...	...	...
$\text{HCl}^+$	$\text{SiCN}$	...	...	...	...	...	...
TiO	$\text{SiNC}$	...	...	...	...	...	...
...	<b><math>\text{OCN}^-</math></b>	...	...	...	...	...	...
...	$\text{TiO}_2$	...	...	...	...	...	...

Parmi les molécules observées, seulement 14 sont observées en phase solide par spectroscopie infrarouge. La superposition et l'élargissement des bandes IR en phase condensée rendent en effet difficile la détection sur les grains interstellaires des molécules les moins abondantes.

### 1.1.3 La phase solide : les grains interstellaires et les glaces interstellaires

#### Les grains

L'évidence de la présence des grains, donc de la phase solide du MIS fut prouvée par Robert J. Trumpler en 1930, lors d'observation de bandes d'absorption qui donnaient des "excès de couleur" vers le rouge selon la distance d'un objet (Trumpler, 1930). Mais leur présence avait été suspectée dès 1785 par Sir William Herschel quand il décrivit les zones sombres dans le ciel, qu'il nomma "Holes in the Heavens", faisant référence aux fameux nuages de Barnard.

Les grains composent la matière solide contenue dans les nuages moléculaires et dans l'enveloppe de la future étoile. Ils représentent seulement 1% de la masse (relative par rapport à la masse totale) d'un nuage moléculaire. Les 99% restant constituent la phase gazeuse du nuage. Ces poussières sont minoritaires mais jouent un rôle non négligeable dans la chimie du milieu interstellaire et dans la formation de molécules complexes pouvant conduire à l'élaboration des briques de la vie (acides aminés, sucres, base nucléiques). Ce sont elles qui sont responsables de la diffusion de la lumière des étoiles environnantes dans les régions les plus denses, de l'absorption du rayonnement visible et UV de ces étoiles et de l'obscurcissement des zones où ils sont localisés (voir figure 1.1).

Leurs émissions dans l'infrarouge et le submillimétrique, dues aux rayonnements des étoiles environnantes, ont permis de les mettre en évidence et de déterminer leurs propriétés physiques et chimiques. Les grains sont de taille relativement petite, de l'ordre de 0.01 à 1  $\mu\text{m}$  et les observations astronomiques permirent de déterminer une composition constituée principalement de silicates et/ou matière carbonée, certainement enrichie en éléments lourds tels que le fer, l'aluminium et le magnésium provenant de supernova et étoiles en fin de vie. En effet, la formation des grains interstellaires n'est pas encore bien connue mais proviendrait de la matière éjectée par des étoiles en fin de vie, telles que les étoiles géantes et super géantes. Les éléments lourds comme le carbone, le silicium et le fer se seraient alors agglomérés dans les régions plus froides autour des étoiles, formant des particules solides donnant les grains interstellaires (voir par exemple Kozasa et al. (1991)). Ces grains offrent une surface solide permettant l'adsorption des atomes et molécules à basse température et particulièrement dans le nuage moléculaire, formant ainsi un manteau glacé autour du grain : les glaces interstellaires.

#### Les glaces

La formation des manteaux de glace est donc due à l'adsorption des atomes et molécules de la phase gazeuse sur le grain froid. En effet dans les nuages moléculaires, les grains offrent une surface stable et froide (10 K) qui va condenser les molécules et atomes et les piéger sous forme solide formant un manteau à la surface du grain. Ces glaces se forment dans les environnements où les températures sont inférieures à 100 K, c'est à dire inférieures à la température

de sublimation de la glace d'eau dans le MIS, qui est la molécule majoritaire des glaces. Nous détaillerons les réactions de formation de ce manteau de glace et des nombreux processus qui vont l'affecter durant la formation stellaire dans la partie 1.2.

Les glaces interstellaires sont observées dans les nuages moléculaires, dans les enveloppes des objets proto-stellaires, dans les disques équatoriaux entourant les jeunes étoiles (enveloppe proto-planétaires) (Boogert and Ehrenfreund, 2003; Gibb et al., 2004), mais feraient également partie de la composition des comètes (Bockelée-Morvan et al., 2004).

### **L'observation dans le domaine de l'infrarouge (IR) : les molécules des glaces interstellaires**

La mise en place de télescopes infrarouges spatiaux et terrestres a permis de mieux connaître la composition chimique des glaces interstellaires.

C'est ainsi que la première molécule dans un environnement protostellaire à avoir été détectée par infrarouge en 1973, fut l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (Gillett and Forrest, 1973) à l'aide des instruments infrarouge du Kitt Peak National Observatory aux États-Unis. Quelques années plus tard, la simulation en laboratoire d'une glace d'eau, a mis en évidence que la bande à  $3.1 \mu\text{m}$  observée dans de nombreux nuages moléculaires correspond effectivement à une glace d'eau de structure amorphe (Leger et al., 1979).

Le premier satellite infrarouge en orbite autour de la Terre fut IRAS (InfraRed Astronomical Satellite) au début de l'année 1983, pour une durée de 10 mois seulement. Il fut une réussite car sa vision de l'univers, dans un domaine de longueur d'onde difficile à observer depuis le sol, était exceptionnelle. De nombreuses molécules ont été mises en évidence grâce à l'instrument Low Resolution Spectrometer (LRS) de l'IRAS telles que le  $\text{CO}_2$  en 1989 (d'Hendecourt and Jourdain de Muizon, 1989). Des observations depuis le sol ont également indiqué la présence du monoxyde de carbone,  $\text{CO}$  (Lacy et al., 1984) mais aussi du méthane  $\text{CH}_4$  (Lacy et al., 1991) et du méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Grim et al., 1991) en phase solide dans le milieu interstellaire.

IRAS fut suivi de ISO (Infrared Space Observatory) en 1995, par l'agence Spatiale Européenne. De nombreuses hypothèses et observations de molécules ont été confirmées par les données ISO et de nouvelles molécules en phase solide ont été détectées, telles que l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , le formaldéhyde  $\text{H}_2\text{CO}$  ou encore l'acide formique  $\text{HCOOH}$  et l'acétaldéhyde  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (Gibb et al., 2004).

En 2003 la NASA lance Spitzer. Avec une sensibilité 10 à 100 fois supérieure aux précédents télescopes, Spitzer observa des objets beaucoup moins lumineux dans les domaines de l'infrarouge entre 3 et  $160 \mu\text{m}$ . De nouvelles données furent ainsi disponibles pour mieux comprendre la chimie "froide" se déroulant dans les nuages moléculaires et dans les environnements protoplanétaires. Il fut mis en évidence la présence d'eau, de dioxyde de carbone ou encore de cyanure d'hydrogène ( $\text{HCN}$ ) (Pontoppidan et al., 2010).

Le dernier télescope infrarouge en orbite fut Herschel, qui permettait des observations dans le domaine de l'infrarouge lointain et le submillimétrique pour la caractérisation et la compréhension des environnements protostellaires, du disque protoplanétaire, entre autres.

La figure 1.3 donne des exemples de spectres dans le domaine infrarouge obtenus lors de l'observation des glaces interstellaires par le satellite ISO. Le silicate étant le composant ma-

## CHAPITRE 1. LE MILIEU INTERSTELLAIRE, UNE CHIMIE COMPLEXE

---

jointure du grain et l'eau celui de la glace, d'autres molécules sont également détectées (CO, CO<sub>2</sub>, HCOOH, H<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>4</sub>, OCS...).

Dans les parties suivantes, nous détaillerons la chimie qui est à l'origine de la formation des manteaux de glace primitifs des nuages moléculaires. Nous détaillerons également les différents processus durant les étapes de formation stellaire qui vont affecter les molécules primitives menant à des glaces plus évoluées.

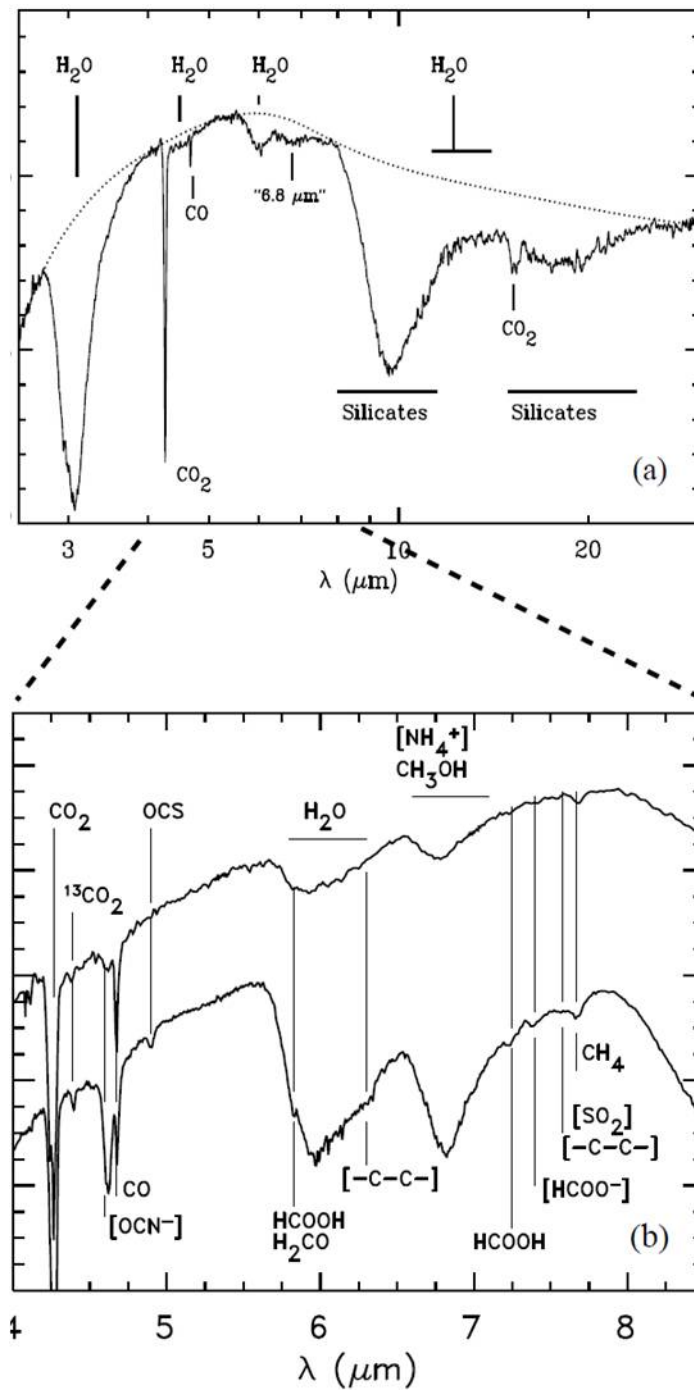


FIGURE 1.3 – Spectres dans le moyen infrarouge enregistrés par le satellite ISO de différents environnements protostellaires, (a) l'objet Elias 29, (b) en haut NGC 7538 et (b) en bas W33A. (Whittet et al., 1996; Gibb et al., 2000; Boogert et al., 2000).

## 1.2 La chimie en phase solide du milieu interstellaire

Le tableau 1.4 donne un ordre de grandeur de l'abondance des principales molécules observées dans les glaces interstellaires. L'abondance des molécules varie suivant l'environnement astrophysique considéré.

TABLEAU 1.4 – Abondance relative des molécules détectées dans les glaces interstellaires, dans des objets protostellaires et dans les nuages moléculaires (Gibb et al., 2004; Boogert et al., 2008a).

Molécules	Abondance en % par rapport à l'eau
H <sub>2</sub> O	100
CO	3-35
CO <sub>2</sub>	7-25
CH <sub>3</sub> OH	2-25
NH <sub>3</sub>	10-20
H <sub>2</sub> CO	2-10
CH <sub>4</sub>	1-8
HCOOH	1-5
OCS	<0.5
OCN <sup>-</sup>	< 0.3

Nous commencerons pas décrire les processus de formation des premières molécules dans les nuages moléculaires, puis les processus qui les affecteront durant la formation stellaire.

### 1.2.1 L'hydrogénation et formation des premières molécules

Localisée dans les nuages moléculaires, la formation des premières molécules se déroule en étroite interaction avec la phase gazeuse. En effet, les atomes de la phase gazeuse vont s'adsorber sur les grains en raison des basses températures qui règnent au sein d'un nuage moléculaire. La capacité d'absorbtion d'un atome (ou coefficient de collage) sur le grain dépend de la densité en hydrogène du nuage et de l'atome ou de la molécule considérée. Le CO par exemple, formé en phase gazeuse, a un coefficient de collage sur la glace de 80 à 90 % (Redman et al., 2002) pour un temps d'environ 10<sup>4</sup> ans à des températures de 10-20 K. Plus l'âge du nuage avancera, plus les atomes et les molécules seront nombreux sur les grains.

Les premières réactions chimiques sur les grains sont des réactions d'hydrogénation. Ce sont les réactions d'addition de l'hydrogène sur des atomes de carbone, d'oxygène, d'azote, de soufre, sur lui même ou sur des molécules. Ces réactions sont majoritaires, de par l'abondance de l'hydrogène atomique, de sa mobilité sur le grain et des faibles barrières d'activation des réactions d'hydrogénation. Ce sont ces réactions qui vont former le manteau de glace et en particulier l'eau qui compose 90% du manteau.

La réaction d'hydrogénation la plus importante est la formation de l'hydrogène moléculaire (H<sub>2</sub>). Cette réaction ne se produit pas en phase gazeuse car elle a besoin d'un catalyseur

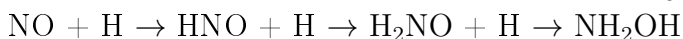
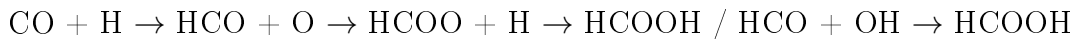
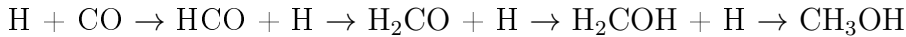
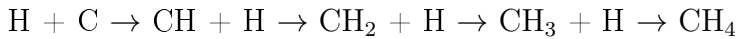
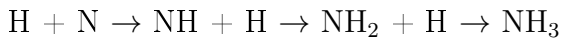
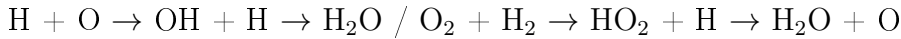
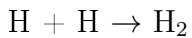


(Gould et al., 1963). La formation de  $H_2$  implique le passage d'un nuage diffus où l'hydrogène est atomique, vers un nuage dense comme les nuages moléculaires.

La réaction la plus importante après la formation de  $H_2$  est la formation de l'eau. Cette réaction est la plus efficace et l'eau est alors le constituant majeur des manteaux de glace. Cette réaction est possible *via* différentes recombinaisons d'atomes et de molécules dont deux voies sont présentées dans le schéma suivant.

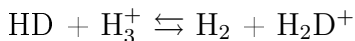
En laboratoire une série de réactions d'hydrogénation sur les atomes a permis de comprendre la formation de l'eau ( $H_2O$ ), de l'ammoniac ( $NH_3$ ), du méthane ( $CH_4$ ), mais aussi du formaldéhyde ( $H_2CO$ ), du méthanol ( $CH_3OH$ ), ou encore de l'acide formique ( $HCOOH$ ) par hydrogénation sur le CO et recombinaison. Ces réactions ont toutes montré de bons rendements. L'hydrogénation est aussi possible sur des molécules telles que HCN, le cyanure d'hydrogène. Par exemple, il a été montré récemment dans le laboratoire, que l'hydrogénation de HCN (le cyanure d'hydrogène) et de  $CH_2NH$  (méthylèneimine) mène à la formation de la méthylamine  $CH_3NH_2$  (Theule et al., 2011a). Récemment, Congiu et al. (2012) ont également montré la formation de  $NH_2OH$  par hydrogénation du NO. L'hydroxylamine est une molécule considérée comme précurseur dans la formation d'acides aminés mais n'a pour l'instant pas été détectée dans le MIS.

Ces hydrogénations et voies de réaction sont présentées dans les équations suivantes (Tielens and Hagen, 1982; Hiraoka et al., 1998; Hudson and Moore, 1999; Watanabe et al., 2006; Watanabe and Kouchi, 2008a; Fuchs et al., 2009; Bisschop et al., 2007a; Herbst and van Dishoeck, 2009; Ioppolo et al., 2011) :

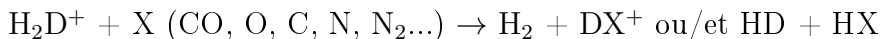


Les molécules les plus abondantes sont celles dont les atomes (O, C, N) sont complètement hydrogénés, tels l'eau, le méthane, l'ammoniac, mais aussi le méthanol au détriment du formaldéhyde qui n'est pas la molécule la plus saturée (Hidaka et al., 2004), de même pour la méthylamine au détriment de la méthylèneimine (voir le tableau des abondances 1.4).

La formation de molécules deutérées (la deutération) est également possible dans les nuages moléculaires. Dans les nuages moléculaires le ratio D/H est d'environ  $10^{-5}$  (Dalgarno and Lepp, 1984). Ces réactions de deutération sont irréversibles pour des températures inférieures à 20 K et après formation de HD mènent à la formation de molécules deutérées. La première étape se fait en phase gazeuse :



puis quand  $H_2D^+$  s'adsorbe sur le grain, des réactions avec des atomes formeront les molécules deutérées :



Des molécules de méthanol deutéré, formaldéhyde deutéré deux fois voire même trois fois pour le méthanol ont été détectées en phase gazeuse dans les enveloppes de jeunes étoiles,

probablement formées initialement sur les grains interstellaires.

Finalement, les molécules formées par hydrogénation sont les plus abondantes observées sur les glaces interstellaires en IR.

Lors de l'évolution d'un nuage moléculaire vers la formation d'une nouvelle étoile, plusieurs processus énergétiques vont coexister et vont affecter la glace composée des molécules formées dans les nuages moléculaires. Après une description des différentes zones de réactivités chimiques possibles durant la formation stellaire, nous présenterons ces différents processus énergétiques.

### 1.2.2 Localisation des zones de réactivités chimiques

Où et quelles vont être ces zones de réactivités chimiques ? Grâce aux observations plus nombreuses de la structure des différents environnements du milieu interstellaire, des zones spécifiques d'altérations chimiques et physiques, dépendant de la distance à l'étoile et de la phase d'évolution stellaire, ont été mises en évidences.

**Coeur pré-stellaire** Dans le coeur préstellaire d'un nuage moléculaire, la matière est froide et relativement homogène. Le seul processus énergétique qui va affecter les glaces du nuage moléculaire est l'impact des rayons cosmiques provenant des étoiles environnantes. Ces rayons cosmiques sont des particules chargées et induisent des effets secondaires (flux d'électrons et photons ultraviolet secondaires) lors de leur pénétration dans le nuage moléculaire. Tous les grains sont finalement soumis aux rayons cosmiques dans le coeur préstellaire.

**Phase proto-stellaire** Quand le coeur pré-stellaire s'effondre, c'est le commencement de la formation de la nouvelle étoile, et l'enveloppe (précédemment nuage) va devenir un disque circumstellaire caractérisé par différentes zones qui se différencient selon la température des grains et la densité de dihydrogène comme indiqué sur la figure 1.4.

Les observations ont montré que le disque circumstellaire au moment de la phase proto-stellaire peut être découpé en plusieurs zones :

- i. une zone extérieure froide, ayant la composition d'un nuage moléculaire ou coeur prestellaire, soumise principalement aux rayons cosmiques ;
- ii. une zone caractérisée par la déplétion de CO (adsorption du CO sur les grains) avec des températures de  $20 < T < 25$  K, là encore soumise aux rayons cosmiques et à une hausse de température ;
- iii. une zone caractérisée par des effets de température ou une partie de la glace et des molécules subliment, et par l'observation de molécules à chaîne carbonées (appelé Warm Chain Carbon Chemistry WCCC ),  $25 < T < 100$  K ;
- iv. une zone chaude plus proche de la protoétoile, le hot core (ou hot corinos pour les étoiles de masses inférieures à 3 masses solaires). Ces hot corinos se qualifient comme ayant une forte densité (par rapport à l'hydrogène) pouvant aller jusqu'à  $10^9$  molécules par  $\text{cm}^3$  avec des températures de 100 à 200 K.

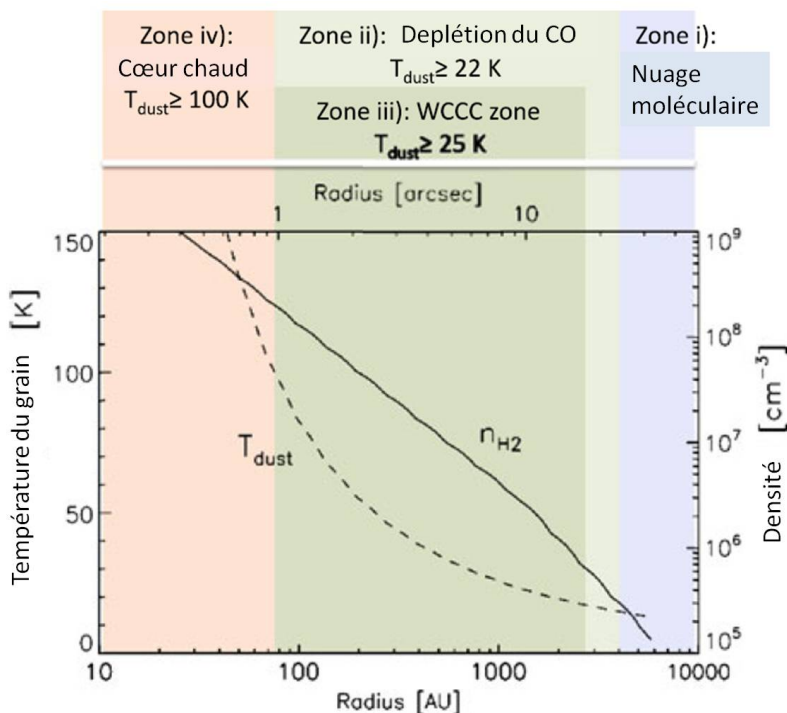


FIGURE 1.4 – Profil de température et de densité pour l’objet IRAS 16293-2422, environnement protostellaire de classe 0 adapté de Crimier et al. (2010) et extrait de la revue de Caselli and Ceccarelli (2012). Les boîtes de couleurs représentant les quatre zones chimiques sont expliquées dans le texte.

**Phase protoplanétaire** A la fin de la phase protostellaire, le disque circumstellaire s’est réduit et ne forme plus qu’un disque dans le plan équatorial à l’étoile, c’est la phase protoplanétaire. Le disque protoplanétaire est schématisé sur la figure 1.5. Nous voyons qu’au delà de 50 UA par rapport à l’étoile centrale, le disque est divisé en trois parties :

- i. la partie supérieure soumise aux radiations ultraviolettes (UV) fortes de l’étoile, aux vents stellaires, et aux rayonnements externes (rayons cosmiques), la température de la zone peut excéder les 100 K. Elle est la région dominée par les photons (régions de photodissociation = PDR, dans la suite du texte) ;
- ii. la seconde partie est une couche avec une température entre 20 et 40 K, riche en eau et molécules, encore soumise aux rayons cosmiques plus pénétrants que les rayons UV ;
- iii. la dernière couche, la couche la plus équatoriale à l’étoile est une couche froide,  $\leq 20$  K, non atteinte par les rayons UV, et très peu par les rayons cosmiques. Les conditions de température et de flux de cette zone sont proches de celles observées dans les nuages moléculaires.

A quelques UA de l’étoile (nommée a sur la figure 1.5), la zone serait une phase gazeuse pure avec des densités élevées en hydrogène (Mandell et al., 2012). Cette zone est affectée par les rayons cosmiques, les rayons UV et une température chaude ( 200 K). La zone entre 1 et 10 UA (noté b sur la figure 1.5) serait un renflement de matière créant une sorte de mur entre l’étoile et le reste du disque protoplanétaire (Natta et al., 2001). Cette zone ressemble aux PDR

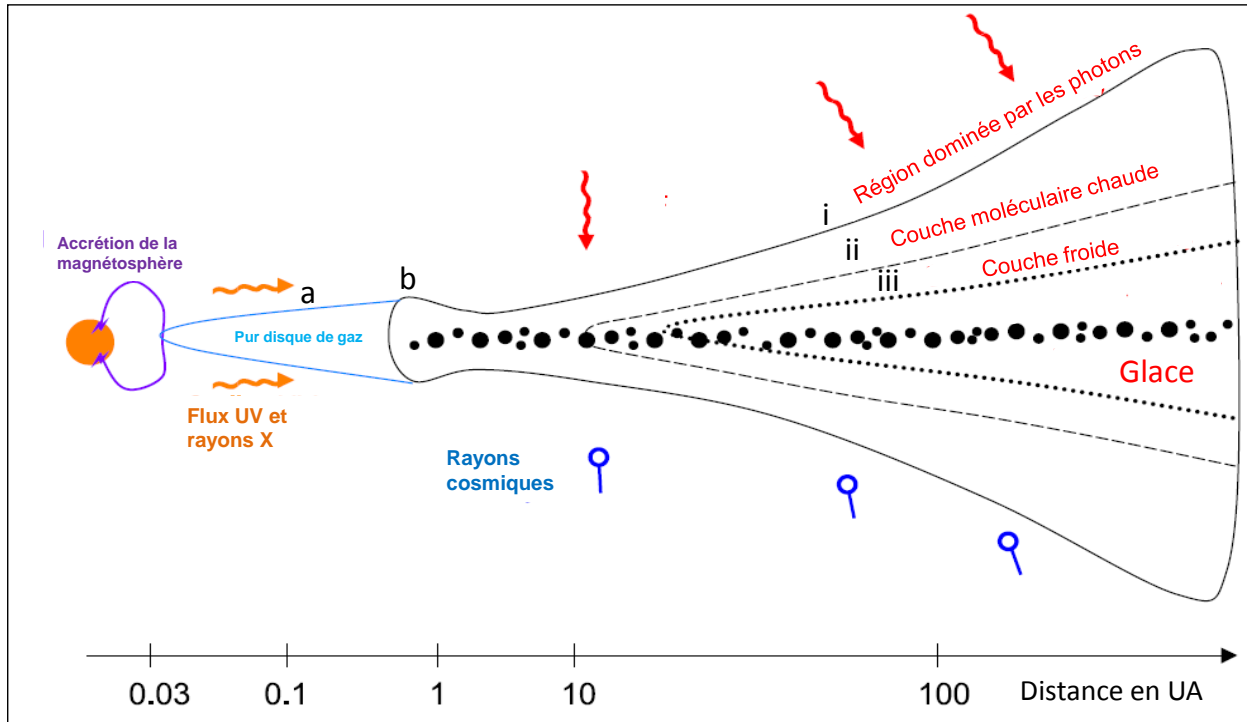


FIGURE 1.5 – Représentation schématique d'un disque protoplanétaire autour d'une étoile centrale. Le disque est divisé en trois zones équatoriales i) la couche supérieure dominée par les photons UV de l'étoile, ii) la couche moléculaire chaude, dominée par les rayons cosmiques, iii) la zone froide. Au plus proche de l'étoile, deux zones sont distinguées, a) la zone purement gazeuse et b) un "mur" de matière (voir texte). Les points noirs de différentes tailles, correspondent aux grains coagulés dans le plan du disque : les embryons de planètes. Adapté de Caselli and Ceccarelli (2012).

avec des températures avoisinant les 100 K, des rayons UV intenses et des rayons cosmiques pénétrants. Les densités de la phase gazeuse atteignent les  $10^{10}$  molécules par  $\text{cm}^3$ .

La turbulence à l'intérieur du disque protoplanétaire permet un mélange des couches et particulièrement à l'interface entre elles. Le temps de mélange complet des couches est estimé à  $10^5$  années (Aikawa and Herbst, 1999).

A ce stade protoplanétaire, l'enveloppe de gaz et de matière solide a fortement diminuée par rapport à celle du coeur prestellaire initial. La rotation continue de l'étoile a déformé l'enveloppe qui est devenue le disque protoplanétaire final et ne pèse plus que quelques pour-cent par rapport à la masse de l'étoile. Les poussières se sont accrétées sur le plan équatorial de l'étoile et par chocs vont former les planétésimaux. Dans ce disque, les gaz plus légers, se retrouvent aux abords et sont soumis aux vents stellaires de la nouvelle étoile. A la fin de sa phase d'accrétion de matière, l'étoile aura atteint sa masse maximale, avec une luminosité pouvant être 4-5 fois supérieure à sa luminosité en milieu de vie. Son rayon est 4 à 5 fois supérieur à celui qu'elle aura en milieu de vie dans la séquence principale. Sa vitesse de rotation augmentant l'étoile perd de la matière par des vents stellaires qui diminuent progressivement durant les milliers d'années après le début de cette phase pour atteindre une valeur constante et relativement faible.

## 1.2. LA CHIMIE EN PHASE SOLIDE DU MILIEU INTERSTELLAIRE

---

D'un point de vue chimique, l'évolution des molécules est extrêmement complexe. Les turbulences à l'intérieur de l'enveloppe, devenant le disque, brassent et mixent la matière tout au long de l'étape de l'évolution stellaire. La matière est chauffée, irradiée par le flux UV, ionisée par les rayons cosmiques, désorbée, adsorbée à nouveau, ect...

Dans les parties suivantes nous allons décrire ces différents processus énergétiques en phase solide et leurs impacts sur les molécules, illustrés par quelques exemples (nous ne parlerons pas de l'influence des rayons X).

### 1.2.3 La réactivité chimique à la surface des grains

La surface du grain est donc recouverte d'un manteau de glace à partir de la phase pré-stellaire. Il est communément admis que la réactivité chimique se ferait principalement à la surface des grains, en constante interaction avec la phase gazeuse (Garrod et al., 2008; Bergin and Langer, 1997). Pour la phase solide comme pour la phase gazeuse, les réactions entre molécules ou atomes, dépendent de l'énergie d'activation nécessaire pour faire la réaction. La loi d'Arrhénius montre que le coefficient de réaction  $k$  est fonction de l'énergie d'activation et de la température selon la réaction suivante :

$$k(T) = A(T)e^{\frac{-Ea}{k_B T}}$$

Où  $A$  est le facteur pré-exponentiel,  $Ea$  l'énergie d'activation, et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Cependant pour la phase gazeuse et des réactions ions-molécules, cette loi ne s'applique pas car la réaction n'a pas de barrière. D'autres réactions à très faibles barrières énergétiques sont possibles à basse température en phase gazeuse, des réactions radical-radical, radical-neutre, ou encore dissociation par impact électronique. Les modèles théoriques permettent de connaître ces énergies d'activation (Herbst and Klemperer, 1973), conjointement aux expériences en laboratoire. Cependant, la faible probabilité des réactions à trois corps dans la phase gazeuse limite la complexité moléculaire.

Par contre, en phase solide la réactivité chimique sera différente, car le grain sert de petit réacteur chimique qui accepte le surplus d'énergie des réactions exothermiques. Les molécules seront plus proches les unes des autres, puisque la taille d'un grain est de l'ordre du micron, par rapport à la taille d'un nuage moléculaire (des centaines d'UA, voir plus). De nombreux processus énergétiques affectent la composition chimique des glaces, incorporées dans l'enveloppe de la future étoile.

#### 1.2.3.a La mobilité et diffusion des molécules

La surface d'une glace étant poreuse, elle est modélisée comme constituée de sites, occupés ou non par des atomes ou molécules. La mobilité des molécules et atomes au sein de la glace est alors liée à un processus de diffusion de la matière. La diffusion est un phénomène physique qui tente d'homogénéiser les concentrations des espèces au sein du manteau de glace, impliquant un rapprochement des molécules. La mobilité des espèces devient également plus importante avec l'augmentation de la température comme dans certaines zones des disques protostellaires et protoplanétaires.

#### 1.2.3.b Les différentes désorptions

Durant toutes les phases de l'évolution stellaire, les molécules contenues dans la glace vont être soumises à différents types de désorption les entraînant dans la phase gazeuse.

Plusieurs mécanismes sont proposés (Bergin, 2011) :

- Désorption thermique : due à l'augmentation de la température de l'enveloppe, les molécules subliment ou désorbent entraînées par les voisins ou les couches inférieures. L'observation de l'augmentation des densités de molécules telles que l'eau, le méthanol, le formaldéhyde, l'ammoniac, et l'acide formique fut mise en évidence dans les disques protoplanétaires quand la température dépassait les 100 K (voir Ceccarelli et al. (2000a); Bottinelli et al. (2004)).
- Désorption due aux rayons cosmiques : les rayons cosmiques traversant la surface de glace entraînent la désorption de molécules faiblement liées (Öberg et al., 2009a; Muñoz Caro et al., 2010) comme le CO (Léger et al., 1985), dont l'abondance en phase gazeuse est importante dans la phase protostellaire. Dans les coeurs prestellaires où la désorption par les rayons cosmiques est la plus importante, de l'eau en phase gazeuse a également été observée (Caselli et al., 2012).
- Photodésorption : désorptions des molécules par impact des rayons ultraviolets (UV) de l'étoile dans les régions de photodissociation (PDR) du disque protoplanétaire. Öberg et al. (2009a) ont montré que la photodésorption de l'eau dans les PDR d'un disque était très importante entre 18 K et 100 K.
- Désorption chimique : l'apport d'énergie des réactions exothermiques peut entraîner directement la désorption du produit et/ou des molécules à proximité.
- Désorption par pulvérisation des grains : aux interactions avec les jets de matières éjectées par l'étoile jeune, les grains subissent des chocs entraînant la sublimation de la quasi totalité du manteau de glace dans la phase gazeuse (Tielens et al., 1994; Pineau des Forêts et al., 1997).

Ces nombreuses désorptions vont enrichir la phase gazeuse en molécules plus complexes permettant ainsi leur détection en radioastronomie, mais vont également favoriser les échanges entre les deux phases.

### 1.2.3.c Impact des rayonnements cosmiques

Au niveau des nuages moléculaires et coeurs prestellaires, mais aussi dans le disque protoplanétaire, la composition des manteaux de glace est affectée par des rayons cosmiques, provenant d'étoiles proches ou de rémanents de supernova. Ces rayonnements cosmiques sont constitués de protons chargés  $H^+$ , 97 à 98 % et d'hélium chargé  $He^{2+}$ , 2 à 3 %, le reste étant des électrons ou d'autres atomes chargés. Le flux est de l'ordre de 1 à 10 particules par  $cm^2$  par seconde (Kaiser and Roessler, 1998) équivalent à 1 à 10 MeV aux abords des nuages moléculaires ou disques. Lorsque ces rayonnements cosmiques traversent les nuages moléculaires, ils induisent des flux d'électrons (de quelques keV) et des photons ultraviolets secondaires (FUV) ( $10^3 cm^2$  par seconde; supérieur à 4 keV) entraînant l'ionisation des molécules et la formation de radicaux. Les processus chimiques induits par ce type de rayonnements sont donc principalement des dissociations suivies de recombinaisons radicalaires à deux corps.

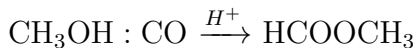
L'impact des rayons cosmiques sur la chimie des glaces interstellaires repose principalement sur les expérimentations en laboratoire et les comparaisons avec les observations astronomiques dont nous présentons quelques exemples dans les paragraphes suivants.

### Exemples d'études de l'impact par des rayons cosmiques

Sur les spectres infrarouge de la phase solide du MIS, une bande bien particulière, à 4.62  $\mu\text{m}$  est observée. Cette zone du spectre infrarouge correspond à un groupement  $\text{C}\equiv\text{N}$  lié à un autre atome, et la bande demeura pendant longtemps attribuée à une espèce "XCN". En 2000, Palumbo et al. ont montré que l'irradiation par  $\text{Ar}^{2+}$  de  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{N}_2$  donne la bande à 4.62  $\mu\text{m}$  mais qu'à partir d'un mélange de méthanol deutéré,  $\text{CD}_3\text{OD} : \text{N}_2$  la bande était fortement déplacée (de plus d'une dizaine de  $\text{cm}^{-1}$ ). La molécule attribuée dans leurs expériences était alors certainement HCN devenant alors après deutération DCN. Seulement l'observation de la bande à 4.62  $\mu\text{m}$  dans des objets évolués reste toujours à 4.62  $\mu\text{m}$  et l'étude conclue alors que l'hydrogène n'est certainement pas un des atomes possibles pour X. Un an plus tard, en 2001, Hudson et al. montrent que la bande à 4.62  $\mu\text{m}$  peut être attribuée à l'ion  $\text{OCN}^-$ , après une série d'expériences de glace contenant du  $\text{CO} : \text{NH}_3$  dans de l'eau irradiée par des protons  $\text{H}^+$ . La formation de  $\text{OCN}^-$  se ferait *via* recombinaison du radical  $\text{NH}$  et de  $\text{CO}$ , donnant  $\text{HNCO}$  l'acide isocyanique, qui en réagissant avec une base, dans leurs études soit  $\text{NH}_3$  soit l'eau, donne l'ion correspondant. Les auteurs proposent alors que la non détection de  $\text{HNCO}$  dans les glaces interstellaires est sans doute liée à sa forte réactivité avec  $\text{NH}_3$  qui peut se produire à basse température.

La formation du  $\text{CO}_2$ , la troisième molécule la plus abondante des glaces, peut se faire grâce aux bombardements cosmiques ( $\text{He}^+$  et/ou  $\text{H}^+$ ) à partir d'atomes de carbone et d'oxygène en différentes proportions (Ioppolo et al., 2009). Les quantités de  $\text{CO}_2$  formées par ces voies là ont été comparées aux pourcentages observés dans différents objets astrophysiques et pourraient représenter pour plus de la moitié du  $\text{CO}_2$  observé.

Une autre étude a montré que le formiate de méthyle ( $\text{HCOOCH}_3$ ), peut être formée par bombardement  $\text{H}^+$ , donnant des quantités quasi équivalentes à celles observées dans les coeurs chauds en phase gazeuse (Modica and Palumbo, 2010). En effet, la réactivité en phase gazeuse pour la formation d'une telle molécule n'était pas suffisante. Or, Modica and Palumbo (2010) ont montré qu'en phase solide par bombardement cosmique du méthanol avec ou sans  $\text{CO}$  ( $\text{CH}_3\text{OH} : \text{CO}$  ou  $\text{CH}_3\text{OH}$  pure), la formation du formiate de méthyle pouvait correspondre aux quantités observées en phase gazeuse (après désorption de la molécule formée sur le grain).

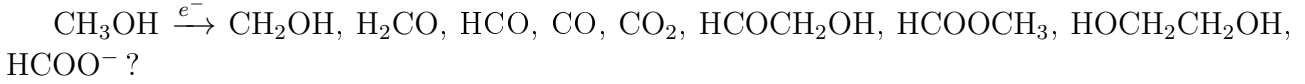


Les rayons cosmiques étant les plus importants dans les nuages moléculaires, des études s'appuyant sur des expériences recréant des analogues de glace IS contenant un excès d'eau et les molécules les plus abondantes ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ..) soumis à l'impact des rayons cosmiques, ont été réalisées. L'équipe de M. Moore et R.L. Hudson a alors montré que des mélanges contenant principalement de l'eau, et/ou du méthanol, et/ou du monoxyde de carbone, et/ou du méthane et/ou encore de l'acétylène (en quantités différentes) bombardées par des protons d'énergies de l'ordre du MeV, conduisaient à de nombreuses molécules à basse température. Ces molécules étaient par exemple :  $\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , qui sont toutes détectées dans le MIS (Moore et al., 1991, 1996; Moore and Hudson, 1998; Hudson and Moore, 1999).



### Exemples d'études de l'impact par des flux d'électrons

Les flux d'électrons induits par les rayons cosmiques à l'intérieur de la glace peuvent également entraîner une réactivité chimique. Bennett et al. (2007) ont montré qu'avec un flux d'énergie de l'ordre de quelques keV, après une heure d'irradiation, le méthanol conduisait à la formation du formaldéhyde, du glycolaldéhyde, de l'éthylène glycol et du formiate de méthyle et probablement de l'acide formique sous forme ionique.

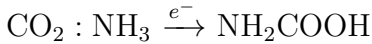


Ces molécules ont toutes été observées dans le MIS avec des quantités inexplicables si nous partons du principe qu'elles ne se forment qu'en phase gazeuse.

Bennett and Kaiser (2007) ont également étudié l'influence d'un flux d'électrons sur un mélange de glace  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{CO}$  (qui fut étudié par Modica and Palumbo (2010) par bombardement cosmique). Le produit majoritaire de la réaction est le glycolaldéhyde, son isomère le formiate de méthyle est également détecté mais en plus faible quantité. La différence d'impact énergétique (ions cosmiques ou électrons) sur cette réaction montre qu'une voie de formation est favorisée mais que la réactivité demeure la même.



D'autre part l'étude réalisée par Bertin et al. (2009) sur l'irradiation du mélange  $\text{CO}_2 : \text{NH}_3$  par des électrons d'énergie de l'ordre de quelques eV (9-20 eV) à 20 K montre que l'acide carbamique  $\text{NH}_2\text{COOH}$  est formé. Cette molécule n'a pas encore été détectée dans le MIS.



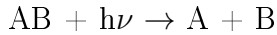
Les rayons cosmiques sont omniprésents dans le MIS et vont altérer la composition du manteau de glace dans différents environnements astrophysiques. De plus, les rayons cosmiques sont très pénétrants au sein de la glace (jusqu'au centimètre) ou de l'objet et peuvent donc traverser entièrement un grain interstellaire de la taille d'une centaine de micron. Les molécules formées seront plus complexes que les molécules initiales formées par hydrogénation mais c'est un processus à la fois de formation et de destruction.

#### 1.2.3.d Impact des rayons ultraviolets (UV)

Lorsque l'étoile débute sa séquence principale, elle va émettre dans l'ultraviolet. Ce rayonnement UV est très intense au début de la vie d'une étoile, et s'atténue au cours du temps. C'est dans les zones appelées régions de photodissociation (PDR) d'un disque protoplanétaire ou au plus proche de l'étoile dans la phase protoplanétaire, que le rayonnement UV de l'étoile est le plus intense. Ce rayonnement UV dans les phases précédentes de l'évolution stellaire n'était pas direct mais induit par les rayons cosmiques au niveau des grains et avait alors un impact beaucoup plus faible sur les molécules. Il a un effet ionisant et dissociant sur les molécules entraînant la formation de radicaux et ions qui peut être suivie par des recombinaisons.

La majorité du rayonnement UV stellaire est composée de la raie Lyman  $\alpha$  (121.6 nm) de l'hydrogène. L'énergie des photons de la lyman  $\alpha$  de l'hydrogène correspond à 10.2 eV. Les molécules, telles que  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$  vont alors se dissocier à cette longueur d'onde. D'autres molécules comme  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  ou  $\text{CN}$  ne sont que peu ou très peu sensibles. Pour

connaître l'impact du flux UV sur une molécule, il est nécessaire de connaître leur section efficace de photodissociation. Ce caractère photodissociatif est déterminé en mesurant la probabilité d'interaction entre une molécule et un photon (unité en molécules dissociées par photon), défini par la réaction et formule suivante :



la section efficace  $\sigma$  de photolyse se définit alors par :

$$\sigma = \frac{J}{I_{flux}}$$

avec  $J$ , la constante de photodissociation cinétique en  $s^{-1}$  (pouvant être déterminée expérimentalement, dépendante de la molécule), et  $I_{flux}$  la densité du flux UV photon en photons  $cm^{-2} s^{-1}$ .

Pour connaître les sections efficaces de photodissociation, des études en laboratoire ont été nécessaires. En 1996, Gerakines et al. ont irradié des solides purs afin de connaître les produits de photodissociation ainsi que leur section efficace de photodissociation. Neufs glaces pures ont été irradiées par des UV :  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_3OH$  et  $H_2CO$ . Les produits de photodissociation sont nombreux dont voici quelques exemples :  $H_2O_2$ ,  $N_2H_4$ ,  $N_3$ ,  $O_3$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3OCHO$ ,  $C_3O$ , ect... La plupart de ces molécules sont détectées dans le MIS par radioastronomie en phase gazeuse. Les sections efficaces de photodissociation de ces espèces sont alors mesurées pour la première fois et sont reportées dans le tableau 1.5.

Cottin et al. en 2003 ont recalculé ces sections efficaces de photodissociation en réalisant des glaces pures mais également des mélanges de plusieurs de ces molécules (excepté pour le formaldéhyde) (tableau 1.5). Nous pouvons alors voir dans le tableau 1.5 que pour la plupart des molécules,  $\sigma$  est diminué d'un facteur 2 à 7 par rapport aux valeurs de Gerakines et al. (1996). En effet dans cet article Cottin et al. (2003) montrent que le flux de la lampe à hydrogène, permettant de reproduire un flux UV stellaire, varie et qu'une estimation comme l'ont fait Gerakines et al. (1996) entraîne des erreurs sur  $\sigma$ . Ils montrent également que la bande de l'hydrogène moléculaire à 160 nm serait plus forte que la lyman alpha à 121 nm de l'hydrogène atomique sur le spectre d'une lampe UV de laboratoire. Ce biais sur le flux de la lampe, et de l'intensité de la bande à 160 nm par rapport à la raie  $Ly\alpha$  pourrait expliquer cet écart sur les sections efficaces des molécules. Pour remédier à ce phénomène, un calibrage de la lampe est nécessaire.

En phase gazeuse les sections de photodissociation sont globalement à multiplier par un facteur  $10^2$ , rendant la photodissociation beaucoup plus rapide pour une molécule.

En plus de connaître les sections de photodissociation des molécules, il est également intéressant de bien caractériser les photoproduits de chaque molécule afin de mieux comprendre la manière dont ils se forment lors de l'irradiation UV de mélanges de glace. Nous présentons quelques exemples dans les paragraphes suivants.

### Exemples d'études de l'impact des rayons UV

Nous avons vu précédemment l'irradiation du méthanol par les rayons cosmiques et par des flux d'électrons, son irradiation par des photons UV a également été effectuée. En 2009, Öberg

## 1.2. LA CHIMIE EN PHASE SOLIDE DU MILIEU INTERSTELLAIRE

TABLEAU 1.5 – Section efficace de photodissociation pour quelques molécules en phase solide.

Molécules pures	$\sigma$ (cm <sup>-2</sup> )
NH <sub>3</sub>	3.2 10 <sup>-20</sup> <sup>a</sup>
CO <sub>2</sub>	3.8 10 <sup>-19</sup> <sup>a</sup> / 5.6 10 <sup>-19</sup> <sup>b</sup>
CO	< 1 10 <sup>-21</sup> <sup>a</sup> / < 8 10 <sup>-20</sup> <sup>b</sup>
H <sub>2</sub> CO	? / 6.2 10 <sup>-18</sup> <sup>b</sup>
CH <sub>3</sub> OH	5 10 <sup>-19</sup> <sup>a</sup> / 1.6 10 <sup>-18</sup> <sup>b</sup>
CH <sub>4</sub>	9.1 10 <sup>-20</sup> <sup>a</sup> / 7.2 10 <sup>-19</sup> <sup>b</sup>

<sup>a</sup> : Cottin et al. (2003) <sup>b</sup> : Gerakines et al. (1996)

et al. ont montré que la photolyse UV du méthanol seul ou en présence de CO ou méthane, forme le formaldéhyde, le méthane, le glycolaldéhyde, le formiate de méthyle ou encore de l'éthylène glycol. La figure 1.6 montre les différents chemins réactionnels conduisant à ces molécules.

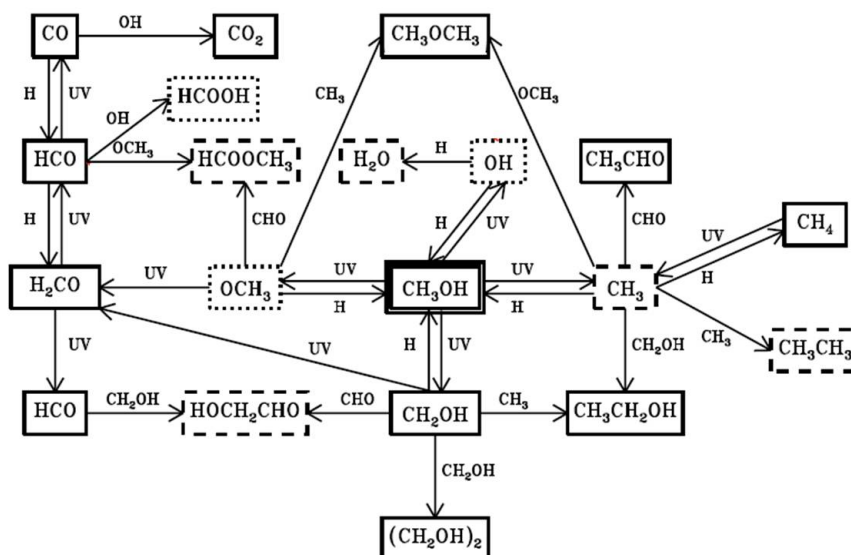


FIGURE 1.6 – Photoproduits de la photolyse du méthanol à basse température. Les molécules entourées de traits pleins sont les photoproduits du méthanol pur, celles entourées de traits pointillés les photoproduits de CH<sub>3</sub>OH : CH<sub>4</sub> et de CO, et celles entourées de traitillés des molécules détectées en traces, de Öberg et al. (2009b).

Ces travaux ont complété ceux de Gerakines et al. (1996) sur la photodissociation du méthanol et peuvent aussi être comparés aux autres études sur le méthanol que nous avons vues précédemment (Bennett et al., 2007; Modica and Palumbo, 2010). Les molécules formées sont finalement identiques à celles observées dans le cas de l'irradiation par des rayons cosmiques ou par des électrons pour le méthanol (Baratta et al., 2002).

Les études portant sur la photolyse de glaces pures à basse température ont permis de mieux comprendre la chimie induite par les photons UV dans des glaces interstellaires plus représentatives du MIS. En 1988, Allamandola et al. montrent que l'irradiation UV à 120 nm d'analogues de glace contenant H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, NH<sub>3</sub>, CO conduit à la formation de nombreuses

molécules. Parmi ces molécules, le formaldéhyde  $\text{H}_2\text{CO}$ , le  $\text{CO}_2$ , le  $\text{CH}_4$  également, proviennent sans aucun doute de la photolyse du méthanol (Öberg et al., 2009b). Quelques acides, comme  $\text{HCOOH}$  ou  $\text{H}_3\text{CCOOH}$  et  $\text{NH}_2\text{COOH}$  mais aussi des bandes caractéristiques des nitriles et carbonyles sont observées. Ces dernières molécules proviendraient de la recombinaison entre espèces radicalaires issues de la fragmentation des composés du mélange initial. Le mécanisme de formation de ces molécules est alors encore plus difficile à cerner que la photolyse UV du méthanol seul.

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO} \xrightarrow{h\nu} \text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{H}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_2\text{COOH}$ , nitriles, carbonyles...

Depuis, de nombreux analogues de glace ont été irradiés par des photons UV à basse température et souvent réchauffés pour simuler les différents milieux astrophysiques jusqu'aux comètes menant à la formation de molécules pouvant être réfractaires à 300 K (Schutte et al., 1993; Bernstein et al., 1995, 1997; Schutte, 2002; Nuevo et al., 2007, 2008; Muñoz Caro and Schutte, 2003). Nous verrons ce point dans le chapitre 3. L'irradiation UV de molécules pures plus complexes (comme l'aminooacétonitrile, la méthylamine) a également été expérimentée pour la formation d'acides aminés (Danger et al., 2010; Bossa et al., 2012).

Finalement, les résultats de photochimie sur des glaces interstellaires montrent que ce processus transforme les molécules dans la phase protoplanétaire. Cependant, la pénétration des rayons UV peut atteindre jusqu'à  $0.1 \mu\text{m}$  maximum, alors que la taille du grain peut atteindre plus d'une centaine de microns dans le disque protoplanétaire. Ainsi la réactivité sera limitée puisqu'elle ne sera qu'en surface, au contraire des rayons cosmiques qui pénètrent plus profondément. L'irradiation UV tout comme les rayons cosmiques induit une diversité plus grande de molécules dans le mélange (par destruction des molécules initiales) mais accroît aussi la taille des molécules grâce aux recombinaisons.

### 1.2.3.e L'effet de la température

Nous avons vu que lors de l'évolution stellaire certaines parties du disque vont être chauffées par les rayonnements de la nouvelle étoile, et peuvent atteindre des températures de l'ordre de la centaine de kelvin. Ainsi, en plus d'entraîner la sublimation/désorption des manteaux de glace, le réchauffement permet une meilleure diffusion des espèces (molécules, atomes, radicaux) à la surface et à l'intérieur du manteau. De plus, ce réchauffement du manteau entrainera des réactions entre les espèces telles que des additions nucléophiles, des réactions acido-basiques, des polymérisations ou encore des recombinaisons de radicaux. L'influence de l'effet thermique sur la réactivité chimique en phase solide n'a que très peu été étudiée au contraire de l'influence des photons UV ou des particules chargées (rayons cosmiques).

Nous allons voir quelques exemples.

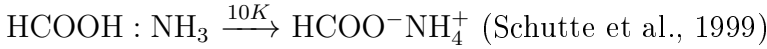
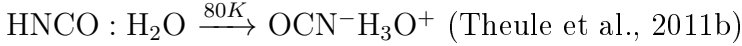
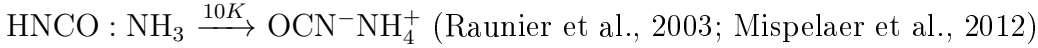
Schutte et al. en 1993 ont observé que le simple réchauffement de glaces de mélanges :  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} // \text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{CO} // \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{CO} // \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{CO} : \text{CO}$  déposées à 20 K et réchauffées ne donnait aucun produit ni résidu à température ambiante.

Par contre des mélanges contenant  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 // \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 // \text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 //$   $\text{H}_2\text{CO} : \text{CO} : \text{NH}_3 // \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{CO} : \text{CO} : \text{NH}_3$  ou encore avec toutes les molécules les plus abondantes  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{CO} : \text{CO} : \text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{O}_2 : \text{CH}_4$ , réchauffés entre 10

## 1.2. LA CHIMIE EN PHASE SOLIDE DU MILIEU INTERSTELLAIRE

K et 300 K entraînaient tous la formation d'un polymère, le POM (polyoxyméthylène, polymère du formaldéhyde). Des signatures d'autres espèces sont observées également au cours du réchauffement telles que des molécules contenant des groupements OH pouvant être caractéristiques de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  et/ou  $\text{OHCH}_2\text{OH}$ .

Une preuve indirecte de la présence de réactions thermiques se déroulant au sein des glaces interstellaires, est la détection dans les spectres astrophysiques des glaces d'ions, tels que  $\text{OCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$  et  $\text{HCOO}^-$  principalement. Il fut en effet montré que le simple réchauffement à basse température, entre 10 K et 80 K (dans les conditions de laboratoire) de glace contenant de l'eau, de l'ammoniac et/ou de l'acide isocyanique et/ou de l'acide formique entraînait des réactions acido-basiques et la formation de ces ions.



Nous pouvons constater que l'ion  $\text{OCN}^-$  est en effet comme le supposaient Hudson et al. (2001) le produit de la réaction acide-base  $\text{HNCO} : \text{NH}_3$  avec une très faible barrière d'activation à 10 K en laboratoire ( $0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (Mispelaer et al., 2012).

D'autres réactions furent également mises en évidence par l'effet thermique, il s'agit des réactions d'additions nucléophiles, dues aux propriétés chimiques des molécules initiales. Par exemple la réactivité de l'ammoniac ou de la méthylamine avec le dioxyde de carbone mène à une addition nucléophile de l'azote de l'ammoniac ou de la méthylamine sur le carbone du dioxyde de carbone menant respectivement à  $\text{NH}_2\text{COOH}$  ou  $\text{CH}_3\text{NHCOOH}$ . L'excès de base dans le mélange initial mène alors à la formation d'ions, comme décrit dans les réactions suivantes.



Les réactions thermiques, au contraire des réactions induites par les rayons UV et des réactions d'hydrogénation, n'affectent pas seulement les premières couches de la surface de la glace, mais auront lieu dans tout le manteau de glace. Par rapport aux rayons cosmiques, eux aussi très pénétrants, la réactivité chimique est tout autre. Alors que les rayons cosmiques dissocient et détruisent les liaisons chimiques, les réactions thermiques en général permettent des recombinaisons et des formations de molécules sans destruction. Elles sont alors d'autant plus intéressantes pour la formation des molécules complexes au sein du manteau glacé.

Dans cette thèse, nous avons étudié un certain nombre de réactions thermiques et leurs mécanismes associés pour la formation de molécules complexes, révélant leurs importances et leurs différences par rapport aux autres processus énergétiques non-thermiques.

### 1.2.4 Schéma général des impacts énergétiques sur un grain

La figure 1.7 résume les différentes réactions possibles à la surface et dans le manteau de glace des grains durant les phases de l'évolution stellaire. Finalement, et malgré les dissociations

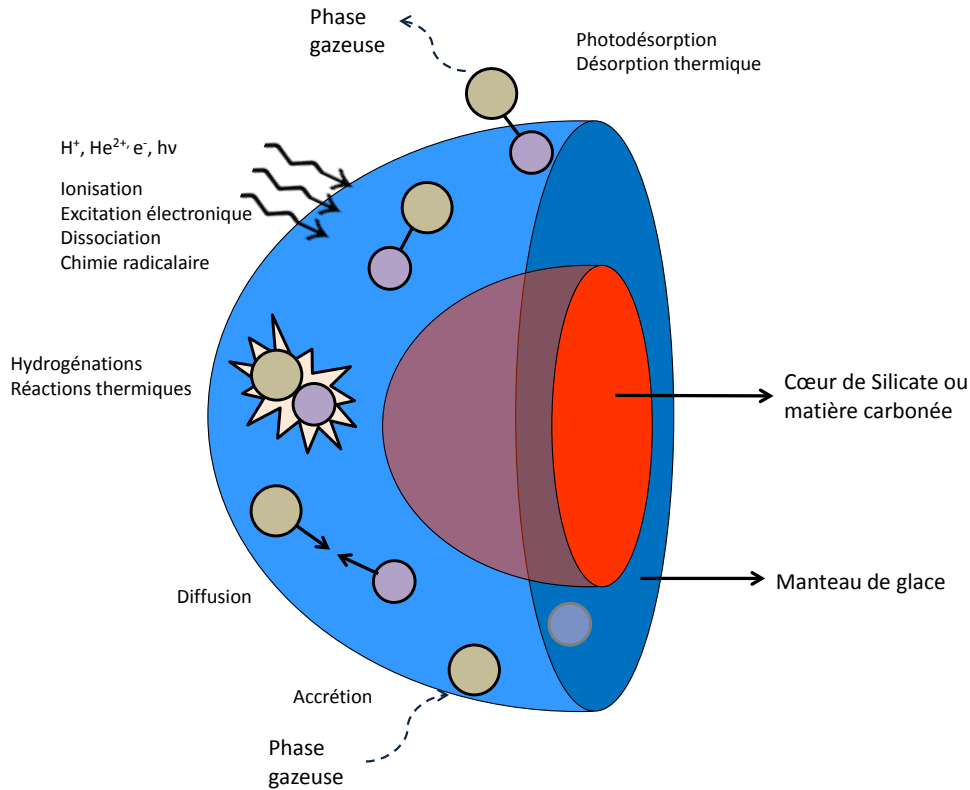


FIGURE 1.7 – Représentation schématique d'un grain de poussière interstellaire et de la réactivité chimique à sa surface et dans le manteau pouvant survenir durant l'évolution stellaire.

et destructions de molécules, tous ces processus enrichissent les manteaux de glace de molécules plus complexes et des couches successives pourront s'accumuler sur le grain au cours du temps. Dans le MIS, le flux UV est le plus important par rapport aux rayons cosmiques, mais dans notre système solaire, pour les comètes, les astéroïdes, les satellites et planètes au delà de l'orbite de Jupiter, c'est l'inverse, les rayons cosmiques sont les plus intenses et peuvent pénétrer jusqu'à 20 cm de la surface (Gerakines et al., 2000).

De tous les processus énergétiques, l'impact du processus thermique sur la réactivité chimique au sein des glaces interstellaires est celui qui a été le moins étudié. L'un des objets de cette thèse est ainsi de mieux comprendre le rôle de l'effet thermique sur la réactivité chimique au sein des glaces.

En laboratoire, les simulations d'analogues de glace après application des processus énergétiques, montrent que la sublimation de la glace d'eau (environ 180 K) et la désorption des molécules entraînent avec elles une partie de la matière mais laissent les molécules les plus réfractaires sur la fenêtre à environ 300 K. Le même processus pourrait avoir lieu dans le MIS et certaines molécules organiques pourraient rester sur le grain (par interaction avec le silicate ou la matière carbonée) puis être incorporées aux objets d'un système planétaire. Nous allons voir comment ces molécules les plus réfractaires pourraient se retrouver dans la composition des comètes et météorites.

# Du MIS aux comètes/météorites

---

Malgré de nombreuses études et observations sur la formation des systèmes planétaires, le passage du disque protoplanétaire à un système planétaire est encore incompris. L'existence de la croissance des grains, de formation de trous intérieurs ou même d'embryons de grandes tailles dans les disques protoplanétaires a été abondamment prouvée, mais le passage d'embryons aux planètes et autres objets est encore mal compris (Caselli and Ceccarelli, 2012). En effet les simulations numériques montrent que la formation de plus gros grains révèle un biais à partir de la taille de 1 mètre : la destruction même de ces grains par les turbulences et chocs empêche un grossissement trop important dans le disque lui-même (voir la revue de Williams and Cieza (2011)). Notre système planétaire et d'autres découverts lors de la recherche d'exoplanètes, nous prouvent tout de même que cela est possible.

La figure 2.1, présente un schéma de l'évolution possible des grains vers la formation de roches, type comètes ou astéroïdes, autour d'étoiles de masses inférieures à 3 masses solaires. Ces grains se situeraient dans les zones du disque au delà de 50 UA de l'étoile, la figure 2.1 illustre alors le scénario pour des grains qui sont plus ou moins protégés durant une grande partie de la formation stellaire.

Une partie des grains de poussière coagulés peut être représentée comme schématisée en bas de la figure 2.1. La composition serait la suivante :

- i. un noyau de silicate ou matières carbonées (dépendant de leur composition initiale) ;
- ii. deux couches successives de matière réfractaire, provenant de l'altération des molécules initialement créées dans le nuage moléculaire par l'impact des rayons UV, des rayons cosmiques, du réchauffement et des désorptions ou adsorptions lors de l'effondrement du nuage vers la phase protostellaire jusqu'à la phase T-Tauri ;
- iii. d'une couche externe de glace formée lors de la phase T-Tauri grâce aux turbulences à l'intérieur du disque protoplanétaire, permettant au gaz de se recondenser sur le grain et de reformer des molécules dans les zones du milieu du disque protoplanétaire (voir 1.5).

La coagulation successive de ces poussières glacées et de roches remodelées dans le disque protoplanétaire, entraîne alors la formation de corps de type comètes/astéroïdes. Des observations de molécules organiques dans les embryons de roches au plus proche de l'étoile, correspondant aux régions "terrestre" (1-10 UA), montre une similitude avec la composition des comètes de notre système solaire (van Boekel et al., 2004; Mumma and Charnley, 2011; Bockelée-Morvan, 2011). De nombreuses molécules sont en effet communes :  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{CO}$  :  $\text{CH}_3\text{OH}$  :  $\text{H}_2\text{S}$  :  $\text{H}_2\text{CO}$  :  $\text{HCN}$  :  $\text{OCS}$  :  $\text{SO}_2$  :  $\text{HCOOH}$  :  $\text{HNCO}$  :  $\text{HCOOCH}_3$  :  $\text{HC}_3\text{N}$  :  $\text{HNC}$  :  $\text{H}_2\text{CS}$  :  $\text{CH}_3\text{CN}$  :  $\text{C}_2\text{H}_2$  (Pontoppidan et al., 2010; Carr and Najita, 2008). Malheureusement nous ne pouvons pas connaître la composition chimique des molécules réfractaires sur les grains coagulés dans le disque à l'heure

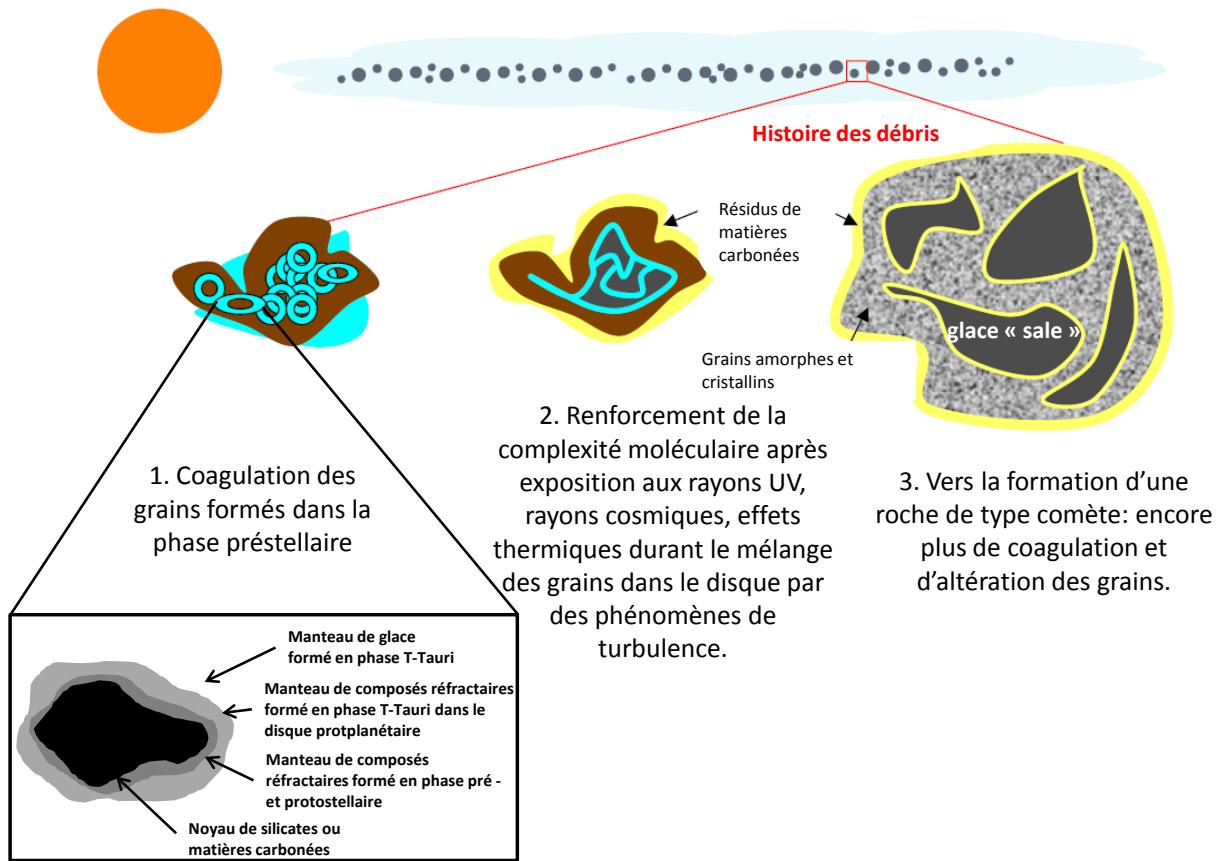


FIGURE 2.1 – Schéma de l'évolution de la matière solide dans les disques protoplanétaires vers la formation de comètes et autres objets plus imposants. La première étape est la coagulation des grains de poussière, les ronds bleus représentent les petits grains de poussière entourés de leur manteau de glace (dont une représentation schématique est donnée en bas de la figure), puis en deuxième étape une chimie se développerait à la surface de ces grains coagulés et reformerait des molécules et du matériel réfractaire par action des photons UV, des rayons cosmiques et du réchauffement. Finalement de nouvelles coagulations donnent lieu à la formation d'un caillou plus gros, type comète, composé de matière réfractaire et de glace "sale". Adapté de Caselli and Ceccarelli (2012).

actuelle. Nous pouvons par contre étudier les comètes et météorites de notre système solaire considérées comme des reliquats du disque protoplanétaire originel, ainsi que leur composition, nous permettant peut être de nous approcher de la composition des molécules réfractaires contenues dans les grains interstellaires.



## 2.1 Les comètes

Les comètes sont des petits corps du système solaire (la taille du noyau pouvant atteindre une vingtaine de km) et sont composées de glaces et de poussières coagulées. Ce sont des corps actifs, car régulièrement ils se rapprochent du soleil et perdent de leur matière. La trajectoire des comètes peut être circulaire, elliptique, parabolique ou hyperbolique, pouvant même l'entraîner hors du système solaire. Pour les comètes à longue périodicité (au delà de 200 ans, telle la comète Hale-Bopp) elles proviendraient majoritairement du nuage de Oort, situé entre  $2-3 \cdot 10^4$  et  $1.5 \cdot 10^5$  UA du soleil. Le nuage de Oort est considéré comme un reliquat du disque protoplanétaire originel, expulsé lors de la formation des planètes. Pour les comètes à plus courte période (telle la comète de Halley), elles proviendraient de la ceinture de Kuiper, située au delà de l'orbite de Neptune, entre 30 et 55 UA.

Les comètes, suspectées de s'être formées il y a 4.5 milliards d'années dans les régions éloignées du soleil (comme le montre la figure 2.1), seraient le témoin unique de la composition et des conditions physico-chimiques d'une partie de la nébuleuse primitive.

Plus une comète s'approche du soleil, plus elle devient "active", par l'échauffement de son noyau. Cet effet est révélé par l'observation de deux queues partant de la comète, à l'opposé du soleil, formant la coma.

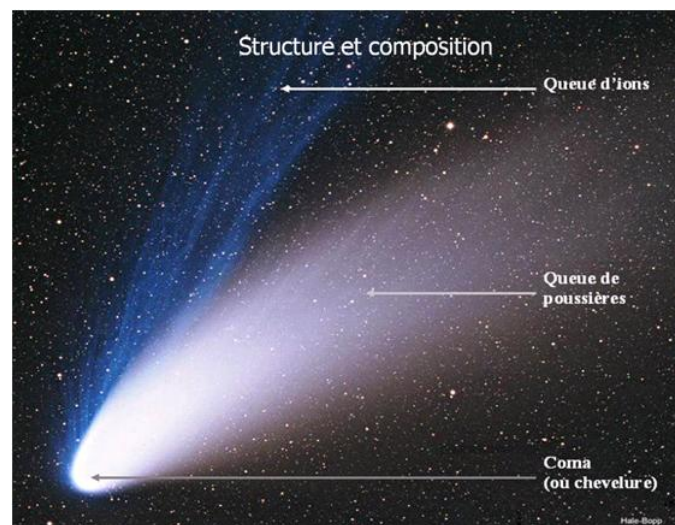


FIGURE 2.2 – Photo de la comète Halle -Bopp et composition de la structure

La coma est un nuage de gaz et de poussières qui se développe quand la comète arrive près du soleil, vers 3 ou 5 UA selon la taille de la comète. A grande distance du noyau, la coma se définit comme deux queues bien distinctes et une enveloppe, figure 2.2 :

- i. une queue composée d'espèces ioniques gazeuses, résultant de la photodissociation des espèces volatiles éjectées du noyau, s'étend sur plus de 100 millions de kilomètres entraînée par les vents solaires ;
- ii. une queue de poussières formée de particules éjectées du noyau lors de la sublimation des gaz. Cette queue est courbe et à l'opposé du soleil pouvant s'étendre sur des dizaines de millions de kilomètres (les étoiles filantes, vues sur Terre, sont des rémanents de l'agglomération de ces poussières).

mération de ces particules satellisées autour du soleil que la Terre rencontre lors de sa rotation);

- iii. autour de la comète, se trouve un nuage d'hydrogène très tenu, enveloppant la comète jusqu'à des millions de kilomètres.

L'étude des comètes, telles Halley, Hale-Bopp, Hyakutake et bien d'autres, montre que chacune a une composante chimique et physique unique, impliquant qu'il est difficile de conclure à une origine commune. Le seul élément le permettant, est que la composition des comètes est plus proche des nuages interstellaires et environnements protostellaires, que de la nébuleuse solaire actuelle. Le rôle des comètes est particulièrement intéressant pour l'apport exogène de matière organique sur la Terre primitive.

### Composition des comètes

Depuis quelques dizaines d'années maintenant, de nombreuses observations ont été effectuées ainsi que des missions spatiales, pour mieux connaître la composition des comètes.

La composition des comètes est riche en molécules organiques et inorganiques volatiles (tableau 2.1), détectées en phase gazeuse par spectroscopie micro-onde, par spectroscopie infrarouge sur les grains, par spectroscopie ultraviolet ou encore *in situ* par spectrométrie de masse embarquée à bord de la sonde Giotto pour la comète de Halley (Biver et al., 2002; Bockelée-Morvan et al., 2004). Il fut également mis en évidence, la présence de silicates cristallins (preuve d'une très haute température  $\approx 1300$  °C), et de glaces amorphes dans le noyau des comètes. Les grains qui composent une comète ont alors pu se former de deux façons : soit a) dans les régions proches du soleil lors de sa formation, et ils ont diffusé par turbulence jusqu'à une région propice à la formation des comètes, soit b) ont été éjectés par les flux bipolaires dans les environnements externes de l'enveloppe. Dans les deux cas, les grains seront à nouveau en présence de molécules à basse température et reconstitueront alors un nouveau manteau de glace, comme nous l'avons vu dans la figure 2.1. En 1982, Greenberg proposait un modèle pour la constitution des comètes montrant que le noyau était certainement composé de silicates, autour duquel des couches de molécules organiques réfractaires s'étaient agglomérées et que la couche externe était constituée de matières volatiles (comme le montre le schéma du bas de la figure 2.1).

Le tableau 2.1 présente les molécules en phase gazeuse dans la coma des comètes détectées à ce jour. La température du noyau des comètes, quand elles sont proches du soleil, à environ 1 UA, serait entre 200 et 350 K (Groussin et al., 2007). Ceci implique une chimie induite par des effets thermiques qui va altérer le manteau et induire la formation de molécules plus complexes et même réfractaires à température ambiante. Globalement, les molécules observées en phase gazeuse sont en moins grande quantité que dans les environnements protostellaires ou hot cores, dû principalement à la diminution de la densité de colonne qui rend plus difficile leur détection. La transformation des molécules en molécules réfractaires sur le grain ou en molécules volatiles durant la formation des comètes peut également être une raison aux différences de composition chimique observées.

Sonder *in situ* la composition à la surface d'une comète, comme le fera la mission Rosetta, permettra de mieux connaître la composition de la surface d'un noyau cométaire.

TABLEAU 2.1 – Classement des molécules détectées dans la coma des comètes, répertoriées par nombre d’atomes. Référence web, Woon D.E. [The astrochymist]

2 atomes	3 atomes	4 atomes	5 atomes	6 atomes	7 atomes	8 atomes et +
CN	C <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CHO	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
C <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CS	HC <sub>3</sub> N	NH <sub>2</sub> CHO	...	HCOOCH <sub>3</sub>
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	HNCO	HCOOH	CH <sub>3</sub> CN	...	OHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
CO <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> CO	...	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	...	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>
CH	HCN	C <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	...	...	...	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>
NH	NH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> S <sup>+</sup>	...	...	...	...
OH	HCO	...	...	...	...	...
CH <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	...	...	...	...	...
OH <sup>+</sup>	CO <sub>2</sub>	...	...	...	...	...
CO	H <sub>2</sub> O	...	...	...	...	...
CS	NCN	...	...	...	...	...
CN <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S	...	...	...	...	...
S <sub>2</sub>	CS <sub>2</sub>	...	...	...	...	...
SO	HNC	...	...	...	...	...
NS	HCO <sup>+</sup>	...	...	...	...	...
H <sub>2</sub>	OCS	...	...	...	...	...
...	HDO	...	...	...	...	...
...	SO <sub>2</sub>	...	...	...	...	...

La mission Stardust, lancée en 1999 et qui en 2004 survola la comète Wild 2, rapporta sur Terre des échantillons de la coma de la comète. Les grains de poussière provenant de la comète Wild 2 ont été récupérés avec un collecteur d’aérogel fixé sur une sonde qui est passée dans la coma au plus proche de la comète.

L’analyse sur Terre des grains de la comète Wild 2, après extraction, a mis en évidence la présence d’acides aminés, tels que la glycine, l’alanine mais également des amines (méthylamine, éthylamine) parmi les molécules organiques (Sandford et al., 2006; Elsila et al., 2009; Glavin et al., 2008). Cependant la détection des acides aminés reste indirecte. En effet, nous ne pouvons pas exclure que l’extraction des molécules organiques contenues dans ces grains, produit les acides aminés lors du traitement acide (voir annexe B). Les grains éjectés du noyau ont également pu évoluer durant l’impact avec les cellules d’aérogel.

Finalement, l’histoire d’une comète est plus dure à retracer qu’un simple agglomérat de poussières interstellaires (voir la thèse de Cottin (1999) et aussi Mumma and Charnley (2011)) car sa composition est loin d’être uniforme.

Un autre type de corps témoin du passé du système planétaire sont les météorites, ces fragments d’astéroïdes qui tombent régulièrement sur la Terre.

## 2.2 Les météorites

Les météorites sont les petits corps rémanents des astéroïdes ou provenant de collisions entre ces astéroïdes et qui sont tombées à la surface de la Terre. Les astéroïdes sont de taille plus grande que les comètes et sont les corps parents de ces météorites. Ils se seraient formés, comme pour les comètes, par accrétion dans des environnements types protostellaires, protoplanétaires, mais plus proches de l'étoile. Subissant des chocs et des réchauffements, certaines roches vont se différencier. Au coeur de certains astéroïdes il est montré par des analyses géologiques que l'astéroïde devait renfermer des fluides aqueux (Brearley, 2006). L'observation de minéraux qui ne peuvent se former que dans une phase aqueuse, tels des phyllosilicates ou des amphiboles, a conforté de telles hypothèses. Les astéroïdes, plutôt rocheux et différenciés, sont principalement localisés dans la ceinture d'astéroïdes située entre Mars et Jupiter (1.5 à 5.2 UA). Les astéroïdes glacés et non différenciés, s'apparentant plus à des noyaux cométaires, sont localisés dans la ceinture de Kuiper, au delà de Neptune.

La taille d'une météorite étant relativement petite (de l'ordre du mètre jusqu'à 10 mètres maximum), l'interaction avec l'atmosphère est quasi inexistante et la roche peut être retrouvée presque inaltérée.

Les météorites sont classées en deux grandes classes et dans chaque classe les sous classes sont nombreuses, suivant la composition minéralogique et isotopique des éléments, voir la figure 2.3.



FIGURE 2.3 – Classification des météorites selon leur composition et structure. (Crédits Stéphane Erard et Aurélie Le Bras (obspm.fr)).

Les plus primitives sont les météorites non différenciées : les chondrites ou achondrites. Elles sont les plus riches en matière organique soluble et présentent également les minéraux les plus hydratés. Ces météorites n'ont pas subi de différenciation et sont pierreuses, constituées majoritairement de silicate, fer et nickel. Parmi les météorites de type chondrite, deux sous classes sont distinguées : les chondrites ordinaires et les chondrites carbonées. Les chondrites carbonées ne représentent que 4 % en masse mais sont les plus intéressantes pour la détection de matière organique. La plus grande abondance et diversité de molécules organiques est retrouvée

dans leur composition. Les achondrites non différenciées sont riches en silicate et contiennent très peu ou pas de matière organique. L'autre grande classe générale est celle des météorites différenciées provenant de fragments d'astéroïdes qui se seraient différenciés et qui auraient subi une température très élevée, de l'ordre de 1000°C. Une structure de noyau, manteau et croûte y est observée (voir la figure 2.3).

## L'analyse et composition des météorites

L'analyse (par hydrolyse acide, voir annexe B) des météorites de type chondrite carbonée, comme celle de Murchison (Oro et al., 1971), montre une grande diversité de molécules organiques et en particulier des acides aminés. La météorite de Murchison est célèbre car elle est la première dans laquelle des molécules organiques et des acides aminés en quantité importante ont été détectés. Ces résultats renforcèrent l'hypothèse d'une origine interstellaire des acides aminés apportés par des comètes, météorites et autres corps du système solaire lors des impacts avec la Terre il y a 4.5 milliards d'années.

Ces météorites présentent une forte altération aqueuse et/ou thermique provenant certainement des phases d'accrétion, lors de la formation des planètes dans la phase protoplanétaire mais également lors du bombardement tardif entre 4.1-3.9 milliards d'années qui a suivi. Un résumé de la composition en acides aminés et en bases azotées pour différentes météorites de type chondrite carbonée, selon l'altération subie, est donné dans le tableau 2.2. Cette composition a été déterminée avec certitude comme n'étant pas d'origine terrestre. Les cinq météorites font partie de cinq sous groupes différents dans le groupe des chondrites carbonées. La météorite d'Orgueil fut trouvée en France en 1864, la météorite de Murchison en Australie en 1969, EET 92042 trouvée en Antarctique en 1992, ALPHA 77307 trouvée en 1977 au Kansas et EET 96026 récupérée en Antarctique en 1996.

Dans ce genre d'analyse il existe cependant un biais, car la composition obtenue n'est pas la composition exacte de l'échantillon, mais celle observée après une altération chimique : l'hydrolyse acide (voir annexe B). Cependant c'est la méthode la plus utilisée.

TABLEAU 2.2 – Résumé du nombre d'acides aminés et de base azotées trouvés dans 5 types de météorites de type chondrite carbonée suivant le type d'altération et après extraction par hydrolyse acide, adapté de Burton et al. (2012).

Météorites	Altération prédominante	Acides aminés (ppm)	Bases azotées (ppb)
Orgueil	Aqueuse	~ 7	~ 100
Murchison	Aqueuse	~ 15	~ 500
EET 92042	Aqueuse	300	<25
ALPHA 77307	Thermique	~ 1	nd
EET 96026	Thermique	~ 1	nd

nd : non déterminé.

## 2.3 Les molécules complexes des comètes et météorites aux acides aminés

L'étude des comètes et météorites, de leur composition et de leur provenance, s'inscrit dans la recherche de la matière exogène pouvant avoir été délivrée sur la Terre primitive. L'apport de molécules organiques complexes, à la surface de la Terre, a pu être une source importante de molécules prébiotiques nécessaires pour l'émergence de la vie. En effet à l'heure actuelle, la masse de micrométéorites qui tombent sur la Terre est estimée à 40 000 tonnes par an, nombre qui a dû être 1000 fois à 10 000 fois plus important lors du bombardement intense, il y a environ 4 milliards d'années sur la Terre. Il est alors important de comprendre d'où peuvent provenir les acides aminés détectés dans les échantillons de comètes et météorites.

Dans les conditions du milieu interstellaire et malgré la contribution de nombreux observateurs, la glycine, le plus simple des acides aminés, n'a jamais été détectée avec certitude. En laboratoire, son étude théorique montre que sa formation est limitée par de grandes énergies d'activation. Expérimentalement en laboratoire, une seule voie de formation à basse température a été proposée et a pu être prouvée. Ainsi, dans notre laboratoire, Bossa et al. (2009a) ont montré qu'à partir de la méthylamine ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) et du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), un sel se forme thermiquement à 40 K,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NHCOO}^-$ , qui par irradiation s'isomérise et donne le sel de glycine  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$  (Bossa et al., 2009a).



Ces expériences sont d'autant plus pertinentes que des traces de glycine et de méthylamine ont été détectées dans les échantillons de la comète Wild 2, sans hydrolyse (Elsila et al., 2009; Glavin et al., 2008). La glycine étant le seul acide aminé détecté dans la comète Wild 2, sans altération chimique par l'hydrolyse acide (voir annexe B).

La difficulté pour détecter des acides aminés dans le MIS, ou dans les échantillons de comètes et météorites sans l'étape d'extraction acide, font penser que des précurseurs (des molécules organiques complexes solides à une température supérieure à celle de la sublimation de l'eau) seraient plutôt à l'origine des acides aminés. Certaines études en laboratoire sur les analogues de glace interstellaire, que nous allons voir dans la partie suivante, ont pour but de mieux comprendre les processus et les conditions de formation de ces molécules organiques complexes, en donnant des indications sur la chimie et la physique du grain/noyau et donc de l'environnement astrophysique possible. Une partie de l'étude des réactions thermiques étudiées au cours de cette thèse, s'inscrit dans le cadre de la formation de molécules organiques complexes (et de leurs mécanismes de formation) qui pourront être considérées comme des précurseurs aux acides aminés.

# Les molécules réfractaires : le résidu

---

Comme nous l'avons vu précédemment, l'évolution stellaire modifie la composition chimique des glaces interstellaires de nombreuses façons et de nombreuses fois, laissant finalement plusieurs manteaux de molécules réfractaires, par rapport à la température de sublimation de l'eau et des composés plus volatils. Pour tenter de connaître la nature des molécules réfractaires au sein des manteaux de glace évolués d'un disque protoplanétaire ou au sein du noyau cométaire, nous recréons en laboratoire des analogues de glace soumis aux différents processus énergétiques simulant l'évolution du nuage moléculaire vers une glace de type cométaire.

## 3.1 L'élaboration d'un résidu

Le principe général pour la formation du résidu est basé en premier lieu sur les observations des molécules les plus abondantes présentes sur le grain dans un nuage moléculaire (i.e. H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH, parfois N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> sont ajoutés aux mélanges). La condensation de ces molécules gazeuses est réalisée sous vide (de l'ordre de 10<sup>-8</sup> mbar) sur un point froid le plus souvent à environ 10 K. Le mélange est ensuite irradié par des photons UV ou des particules chargées tels les rayons cosmiques, après ou pendant le dépôt. L'évolution des changements de composition chimique et physique *in situ* au sein des analogues de glace est principalement suivie par spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et de masse (MS). Lors du réchauffement de ces échantillons, la formation d'un résidu organique est observée, composé de molécules réfractaires à 300 K, les espèces volatiles ayant sublimées. Les molécules considérées comme réfractaires sont celles qui ne subliment pas ou très peu à la température de sublimation de l'eau (environ 100 K dans le MIS et 180 K dans les expériences de laboratoire). Nous estimons alors que ces composés seraient similaires aux composés des manteaux réfractaires se formant sur le grain au cours de l'évolution stellaire.

Les premiers analogues de glace pour simuler les manteaux des grains furent réalisés en 1979 par l'équipe de J.M. Greenberg à Leiden au Pays-bas et par l'équipe de L. Allamandola et S.A. Sandford à Ames (NASA) au États Unis, pour justement comprendre la composition des molécules réfractaires sur les comètes.

Hagen et al., en 1979 ont irradié des mélanges de H<sub>2</sub>O : CO : NH<sub>3</sub> : CO<sub>2</sub>, de CO : H<sub>2</sub>O, ou de CO : H<sub>2</sub>O : CH<sub>4</sub> : NH<sub>3</sub> montrant la formation de formaldéhyde, d'acide formique, de formamide, de radicaux HCO et NH<sub>2</sub> à basse température mais également la signature après sublimation des espèces volatiles, d'acides carboxyliques ou d'acides aminés dans le résidu à 300 K par spectrométrie de masse. Quelques années plus tard, en 1985, des mélanges de CO : NH<sub>3</sub> et CO : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O en proportions différentes sont irradiés par des photons UV. Le résidu est alors analysé. Pour cela une extraction au méthanol et une dérivatisation est réalisée puis les molécules du mélange sont séparées et caractérisées par HPLC et GC-MS (Agarwal

et al., 1985). Des molécules comme l'urée et différents acides à chaîne carbonée, et certaines molécules avec la présence de groupement  $\text{NH}_2$ , sont détectées. En 1992, les mêmes mélanges sont photolysés et suivis d'une analyse par GC-MS (Briggs et al., 1992). De nouvelles molécules sont détectées, telles que la glycine, l'acétamide, le glycéraldéhyde et l'héxaméthylénetétramine (HMT,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ). Allamandola et al. (1988) montrent également la formation de molécules complexes, dans le résidu organique, formées après la photolyse d'analogues de glace. Ce résidu serait composé de POM, le polyoxyméthylène, de nitriles (une bande à  $2168\text{ cm}^{-1}$ ), de carbonyles (une bande à  $1710\text{ cm}^{-1}$ ) et des molécules composées de motifs  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$ . En 1993, Schutte et al. montraient que le POM était le produit de la polymérisation thermique du formaldéhyde (vu également par Gerakines et al. (1996)), et qu'il était accompagné d'espèces encore non identifiées. Ils montrent également au cours de cette étude que sans irradiation, les mélanges de  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} // \text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{CO} // \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{CO} // \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{CO} : \text{CO}$  réchauffés ne donnaient aucun résidu. Quelques années plus tard, Bernstein et al. (1995, 1997) déterminaient les produits inconnus du résidu de Schutte et al. (1993) comme appartenant au HMT, et à d'autres molécules amides ou cétones. Les HAP, les hydrocarbures aromatiques polycycliques furent également observés après analyse MS-MS d'un résidu formé à partir d'une glace simple de  $\text{H}_2\text{O} : \text{CO} : \text{NH}_3$  irradiée par des photons UV (Greenberg and Mendoza-Gomez, 1993).

Lors de la conférence Cospar en 2002, Schutte a résumé les expériences réalisées jusque là. Elles sont listées dans le tableau 3.1 montrant les principaux produits détectés par infrarouge et spectrométrie de masse après photolyse UV et réchauffement d'analogues de glace faisant référence aux expériences que nous venons de voir. Un spectre IR de résidu est montré sur la figure 3.2, partie 3.3.1.

Le principal biais de toutes ces études sur les analogues de glace est que la réactivité chimique entraînant la formation de molécules complexes proviendrait seulement de la photolyse UV de l'analogue de glace. L'effet du réchauffement de la glace, subi lors de la remontée en température pour obtenir le résidu après photolyse, est négligé. Les auteurs considéraient que le réchauffement permettait seulement la sublimation des espèces les plus volatiles laissant apparaître les produits réfractaires dont les bandes pouvaient être masquées par celles des réactifs et photoproduits. C'est seulement en 2003, après 16 expériences de glaces irradiées et réchauffées, que Muñoz Caro and Schutte (2003) montrent que certaines espèces pourraient en effet se former lors du réchauffement et en particulier le HMT (voir la partie 3.3.1). L'impact du réchauffement sur la formation des résidus organiques obtenus après irradiation d'analogues de glace est donc très mal connu.

L'autre biais important que nous pouvons soulever est que la nature des produits détectés dépend de la méthode d'extraction ou d'analyse utilisée. Ainsi la méthode choisie pour l'analyse des résidus est l'extraction par l'hydrolyse acide suivie d'une séparation et caractérisation des molécules par HPLC ou GC-MS. Ces analyses permettent notamment de comparer ces résultats avec ceux issus de la composition des comètes et météorites. Cette méthode est cependant spécifique pour la détection d'acides aminés (annexe B) et ne donne pas la composition complète du résidu.



### 3.2. L'ANALYSE DES RÉSIDUS FORMÉS EN LABORATOIRE

TABLEAU 3.1 – Principaux produits de la photolyse UV et réchauffement d'analogues de glaces interstellaires et du résidu obtenu, adapté de Schutte (2002).

Expériences	Molécules observées	Formules
Réchauffement H <sub>2</sub> CO/NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH	Polyoxyméthylène (POM)	(-CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>
	"X"	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
	"Y"	OHCH <sub>2</sub> OH
	"M"	H <sub>3</sub> CHC(OH)O(CH <sub>3</sub> )
UV + réchauffement H <sub>2</sub> O/CO/NH <sub>3</sub>	Ethylène glycol	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
	acide glycolique	HOCH <sub>2</sub> COOH
	Hydroxyacétamide	HOCH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>
	HMT	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> <sup>a</sup>
	Urée	NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>
	Glycerol	HOCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH
	acide glycerique	HOCH <sub>2</sub> CH(OH)COOH
UV et réchauffement H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH/NH <sub>3</sub>	glyceramide	HOCH <sub>2</sub> CH(OH)CONH <sub>2</sub>
	HMT	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> <sup>b</sup>
	Ethanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
	Acétamide	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>
	Formamide	HCONH <sub>2</sub>
UV et réchauffement HAP/H <sub>2</sub> O	Cétones, Aromatiques	
	Alcools, éthers	

<sup>a</sup> produit en trace, <sup>b</sup> produit majoritaire.

### 3.2 L'analyse des résidus formés en laboratoire

Depuis une dizaine d'année maintenant, l'analyse des résidus formés en laboratoire consiste à extraire le résidu et à lui faire subir une hydrolyse acide, comme pour des échantillons de météorites ou de comètes. Le protocole consiste à recréer des glaces de composition initiale H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH/NH<sub>3</sub>/HCN/CO/CO<sub>2</sub>, à les irradier par des photons UV ou par des ions à basse température et à les réchauffer. Le résidu obtenu est extrait, hydrolysé et les molécules sont dérivatisées pour la détection d'acides aminés par HPLC et/ou GC-MS (Bernstein et al., 2002; Muñoz Caro et al., 2002; Nuevo et al., 2007, 2008; Kobayashi et al., 1995). Des acides aminés sont alors détectés. La figure 3.1 présente l'observation d'un certain nombre d'acides aminés obtenus après l'hydrolyse acide du résidu formé par Muñoz Caro et al. (2002) et analysé par GC-MS.

Pour avoir une idée un peu plus générale de la composition de ces résidus, et ne pas avoir recours à l'étape d'hydrolyse acide, une seconde méthode a été développée récemment, il s'agit de l'analyse directe par spectrométrie de masse à ultra haute résolution. Ainsi récemment le résidu a été étudié à l'aide de l'analyseur Orbitrap. Cette technique d'analyse non destructive offre l'avantage de pouvoir étudier le résidu dans sa globalité sans avoir recours à l'hydrolyse acide de celui-ci. Les formules brutes de chaque masse sont déterminées et des profils de densité de carbone par rapport à l'oxygène ou par rapport à l'hydrogène, sont tracés en fonction de la masse des espèces. Les auteurs montrent que les résidus peuvent contenir des molécules de

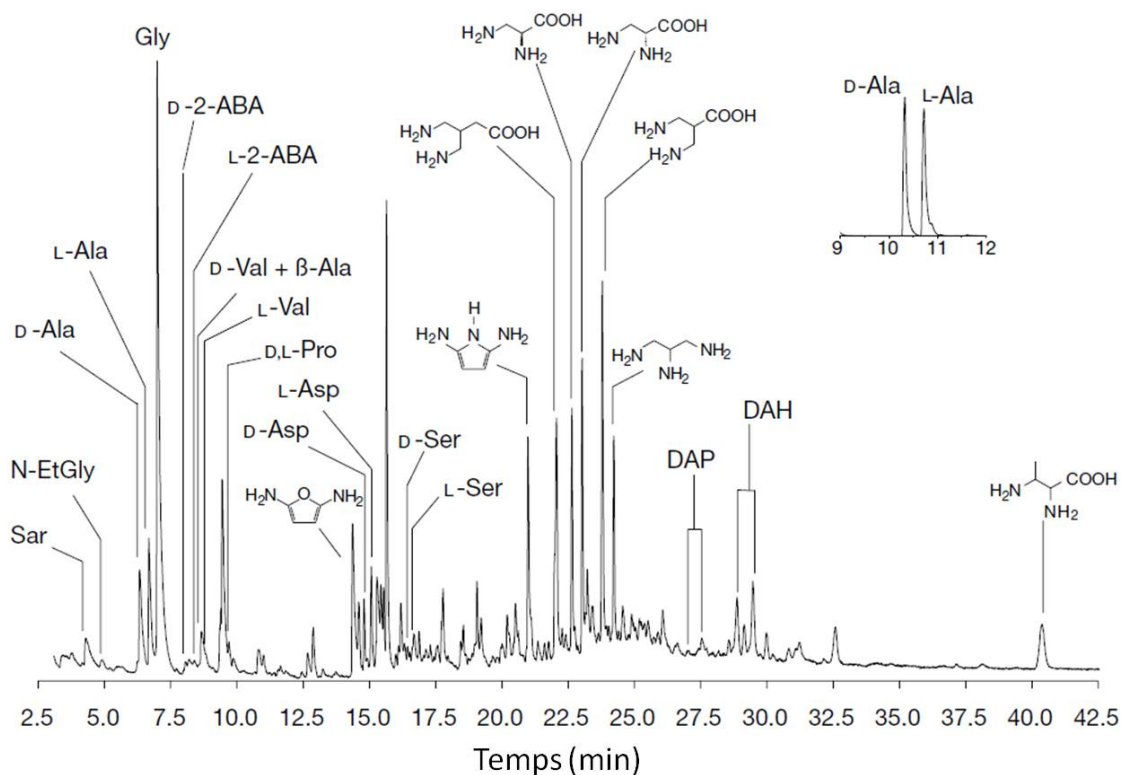


FIGURE 3.1 – Acides aminés détectés par chromatographie phase gazeuse dans un résidu formé après irradiation basse température de  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3 : \text{CO} : \text{CO}_2$  avec 2 : 1 : 1 : 1 : 1, réchauffé à température ambiante, puis extrait par hydrolyse acide (Muñoz Caro et al., 2002) et analysé en GC-MS.

masse allant jusqu'à 4000 uma (Danger et al., 2013).

Ces méthodes d'analyses sont alors d'un intérêt capital pour connaître la composition complète du résidu puisqu'elles permettent de remonter à la formule brute des espèces, suivant leurs masses avec une précision inégalée, sans avoir recours à une transformation chimique supplémentaire.

Dans les résidus de laboratoire plusieurs molécules réfractaires à 300 K ont tout de même été détectées avec certitude par spectroscopie infrarouge et de masse et nous allons dans la partie suivante présenter deux d'entre elles.

### 3.3 Deux molécules réfractaires particulièrement intéressantes : HMT et POM

#### 3.3.1 La molécule d'HMT

Plusieurs molécules réfractaires ont été identifiées dans les résidus. Parmi elles, des molécules comprenant des fonctions acides carboxyliques, esters, amide, amine et du HMT ont pu être mis en évidence (voir le spectre d'un résidu 3.2 et le tableau 3.1).

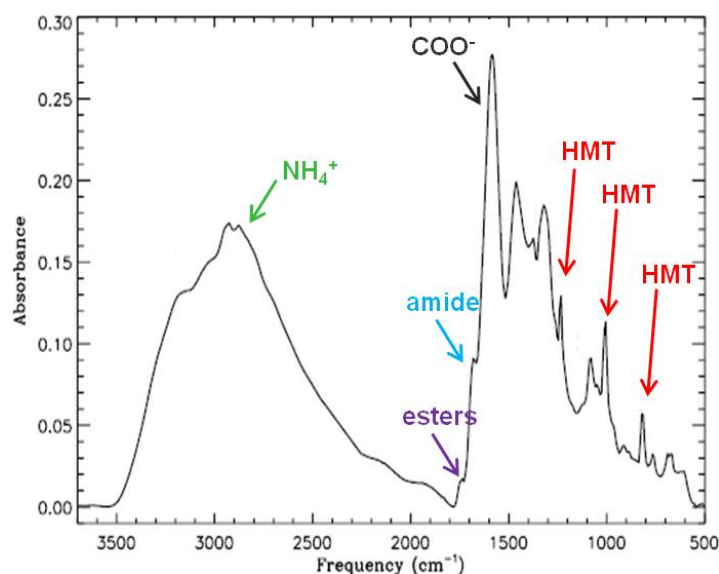
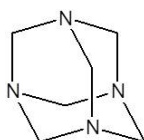


FIGURE 3.2 – Spectre d'un résidu de glace interstellaire formé à partir de l'irradiation UV à basse température de  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3/\text{CO}/\text{CO}_2$ . Adapté de Muñoz Caro and Schutte (2003).



(3.1)

Cette molécule présente, dans les spectres IR des résidus, quelques bandes bien caractéristiques à 1237, 1007, et 820  $\text{cm}^{-1}$ .

C'est une molécule à trois cycles, solide dans les conditions normales de température et pression, de formule  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  qui se forme rapidement à température ambiante en phase liquide par réaction entre l'ammoniac et le formaldéhyde. Sa structure est particulièrement stable, due à l'enchevêtrement des 3 cycles formant un quatrième. Ce composé est soluble dans l'eau et dans d'autres solvants organiques et est souvent utilisé dans des synthèses organiques. Elle a de plus un grand intérêt pour l'Exobiologie. En 1971, Wolman et al. montrent que l'hydrolyse en milieu acide de cette molécule conduit à la détection d'acides aminés, mais cette étude n'a jamais été confirmée. Le HMT pourrait être ainsi un de ces précurseurs qui après hydrolyse acide donnent les acides aminés détectés dans les résidus, les météorites et les grains cométaires.

Le HMT est observé en quantité abondante (environ 60% en masse) dans les résidus organiques formés à partir de l'irradiation UV de  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3 : \text{CO}$  (Bernstein et al., 1995,

1997; Muñoz Caro and Schutte, 2003). Bernstein et al. (1995) furent les premiers à identifier le HMT dans les résidus réfractaires, caractérisé par IR, GC-MS et RMN  $^{13}\text{C}$ . Le résidu étant alors composé de 60% de HMT, 20% d'éther et polymères de la famille du POM et de 20% de cétone et amide. La formation de HMT s'est avérée très efficace car la moitié de l'azote se retrouvait dans le résidu alors que l'azote compose moins d'un tiers du mélange initial (l'ammoniac). Son mécanisme de formation dans les analogues de glace a été supposé par Bernstein et al. (1995) sur la base du mécanisme établi en phase liquide, qui est exposé dans le chapitre 5.

Seulement, le HMT n'a jamais été détecté à ce jour dans les environnements astrophysiques, ni dans les comètes ou astéroïdes, malgré de nombreuses recherches (Bowey et al., 2002). Ses bandes d'absorption en infrarouge sont malheureusement localisées dans la zone de vibration des silicates, rendant son observation difficile (Bowey et al., 2002). La mission Rosetta, dont l'un des buts sera la détermination de la composition du noyau cométaire sur la comète 67P/Tchourioumov-Guérassimenko, pourra permettre une telle détection si le HMT est présent.

Le chapitre 5 de cette thèse sera consacré à la compréhension du mécanisme de formation du HMT au sein des glaces interstellaires à partir de celui proposé par Bernstein et al. (1994).

### 3.3.2 Le polymère POM

Comme nous l'avons vu, le POM est un polymère du formaldéhyde, déterminé par Schutte et al. (1993) à partir d'un mélange de formaldéhyde ou de méthanol activé par une base (ici l'ammoniac), photolysé à basse température et réchauffé.

L'intérêt de l'étude du POM, est surtout d'expliquer la source étendue du formaldéhyde dans les comètes. Il serait un réservoir de formaldéhyde puisque sa décomposition à haute température donne le formaldéhyde, phénomène qui pourrait se passer dans la coma. Le POM est principalement formé par la réaction entre le formaldéhyde et une base à l'état de trace (ammoniac), mais il a été montré qu'il pouvait également être formé au sein d'une glace d'eau (mélange  $\text{H}_2\text{CO}:\text{H}_2\text{O}$  1:10) sur un temps d'une journée à une température fixe en laboratoire (Noble et al., 2012). Étant une molécule réfractaire et donc susceptible de se retrouver dans les noyaux cométaires, il est important de connaître sa formation et de prédire comment il pourrait être détecté dans les comètes. Le Roy et al. (2012) ont montré qu'il pourrait être détecté par les instruments à bord de la mission spatiale Rosetta, et particulièrement avec le spectromètre de masse COSIMA.

L'étude d'analogues de grains interstellaires est très importante pour prédire la formation de molécules dans différents environnements ainsi que les conditions nécessaires à leur formation. Dans cette thèse nous nous sommes particulièrement intéressés à l'effet thermique, prenant en compte les différentes températures atteintes dans les objets astrophysiques, dans le but de former des molécules organiques complexes, pouvant entrer dans la composition des résidus à 300 K.

Deuxième partie

Partie expérimentale



# Dispositifs expérimentaux, méthodes d'analyses et synthèse des produits

---

## 4.1 Les dispositifs expérimentaux

Les études expérimentales sur les analogues de glace interstellaire ont été effectuées avec deux dispositifs expérimentaux disponibles dans le laboratoire PIIM de l'équipe SDM, à l'université d'Aix-Marseille. Le premier dispositif (BLANC) a été conçu par le Dr M. Monnier en 1991, modifié et amélioré au cours des années par les membres de l'équipe SDM. Il a été initialement conçu pour étudier des molécules piégées à très basses températures dans des matrices de gaz inertes (gaz rares ou nobles). Le second dispositif, appelé RING, pour "Reactivity in INterstellar Grain" a été conçu et développé par le Dr. Patrice Theulé à partir de 2005 pour simuler et étudier la réactivité de molécules dans les glaces interstellaires.

Ces deux dispositifs expérimentaux sont constitués d'éléments principaux similaires que nous allons détailler par la suite, ces éléments sont :

- un système cryogénique
- une rampe de mélange
- une source de rayonnement dans l'ultra-violet
- un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier
- un spectromètre de masse quadripolaire.

Les deux schémas des dispositifs sont présentés sur la figure 4.1.

### 4.1.1 Le système cryogénique

Le cryogénérateur sous pression réduite est un instrument qui permet d'atteindre des températures très basses dans une enceinte fermée. Dans nos dispositifs, le cryogénérateur est la "tête" et est relié à un compresseur externe. L'ensemble cryogénérateur-compresseur refroidit le porte échantillon jusqu'à 10 K par des cycles de compression et détente d'hélium en circuit fermé. Le cryogénérateur comprend deux étages, un premier étage permettant d'atteindre 70 K ; un second étage sur lequel est fixé le porte échantillon, permet d'obtenir une température minimale de l'ordre de 10 K. Un schéma du cryostat est présenté dans la figure 4.2. Afin d'atteindre des températures de 10 K au niveau du porte échantillon, un écran anti-radiation est placé autour de celui-ci et du deuxième étage du cryogénérateur, limitant le rayonnement du corps noir issu des parois de la chambre à vide.

Le porte échantillon est fixé à l'extrémité du cryostat. Le cryostat peut pivoter sur lui-même tournant ainsi le porte échantillon sans changer la pression interne de la chambre à

## CHAPITRE 4. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX, MÉTHODES D'ANALYSES ET SYNTHÈSE DES PRODUITS

---

vide. La conduction thermique entre le cryogénérateur et le porte échantillon est assuré par un joint d'indium. De plus entre le deuxième étage de chauffage et le porte échantillon est placé un saphir. Le saphir permet d'isoler thermiquement le cryostat du porte échantillon à haute température ( $T > 310$  K). Ainsi la température du porte échantillon peut être réglée entre 10 et 800 K. Au niveau du porte échantillon est placée une diode de silicium (DT 670), nous permettant de mesurer la température du porte échantillon avec une précision supérieure à 0.1 K. La température du porte échantillon est réglée grâce à une résistance chauffante insérée dans celui-ci. Le porte échantillon est lui en cuivre, assurant une très bonne conductivité thermique. Celui-ci est poli et recouvert d'une fine couche d'or permettant une bonne qualité optique et limitant les interactions chimiques avec nos analogues de glace. Les spectres IR sont alors enregistrés en réflexion.

La chambre à vide est maintenue idéalement avec un vide secondaire de quelques  $10^{-8}$  mbar par une pompe à vide turbo-moléculaire secondée d'une pompe primaire.

### 4.1.2 Les rampes de mélange

La rampe de mélange permet la préparation des différents mélanges sous forme gazeuse avant injection sur le porte échantillon. Elle est reliée à la chambre à vide au moyen de deux tubes d'injections et maintenue sous vide primaire ( $\sim 10^{-3}$  mbar). La rampe est en Pyrex avec plusieurs connections pour :

- des bouteilles de gaz pour des molécules spécifiques ou des gaz rares ;
- des tubes en Pyrex pour les molécules à l'état solide ou liquide ;
- un capteur de pression (Baratron 0-1000 torr) pour réguler et contrôler les quantités de molécules injectées dans la rampe ;
- une série de vannes d'arrêt pour l'ajustement des débits de gaz souhaités ;
- un tube d'injection au bout duquel est fixée une vanne micro-fuite connectée à la chambre à vide, pour contrôler le débit du dépôt ;
- la pompe primaire.

Les rampes de mélanges des deux dispositifs sont présentées dans les figures 4.3 et 4.4.

Les mélanges gazeux sont donc préparés dans la rampe de mélange avant injection dans la chambre à vide. Avant la préparation d'un mélange il faut toujours s'assurer que la rampe soit propre, et idéalement il est nécessaire de chauffer les parois pour éliminer des composés gazeux et/ou solides résiduels. Les espèces gazeuses sont injectées directement, mais pour les espèces liquides elles doivent d'abord être distillées sous vide, par des cycles de refroidissement à l'azote liquide et évaporation pour ne pas avoir de contamination avec des gaz résiduels. Les espèces solides sont habituellement chauffées en amont dans leur tube pour obtenir la molécule à l'état gazeux dans la rampe. Les molécules à faible tension de vapeur peuvent être entraînées avec un gaz vecteur.

Lorsque plus d'une molécule est souhaitée dans la rampe, celle qui a la plus faible tension de vapeur ou qui est minoritaire ou qui nécessite un chauffage pour passer de l'état solide à l'état gazeux, est injectée en premier dans la rampe. Si deux espèces sont susceptibles de réagir entre elles, elles sont introduites dans des rampes séparées.

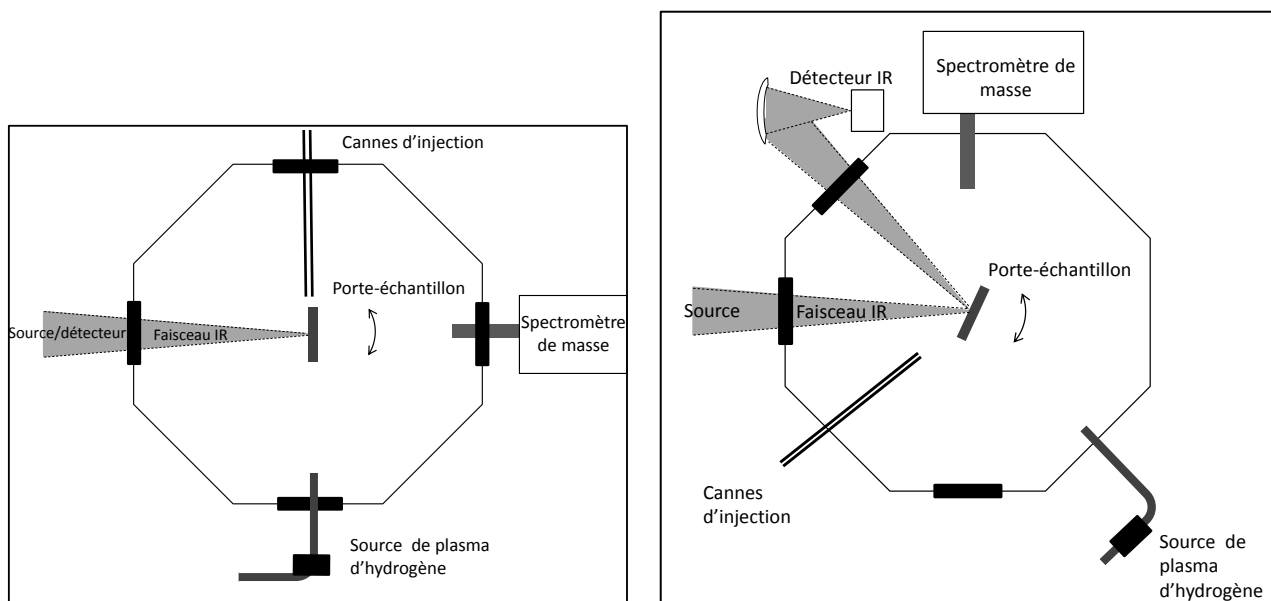


## 4.1. LES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

---

Le dépôt des mélanges ainsi préparés dans les rampes est réalisé grâce à la différence de pression entre la chambre à vide (vide secondaire  $10^{-8}$  mbar) et la rampe (vide primaire  $10^{-3}$  mbar). Dans les deux dispositifs les dépôts sont réalisés avec un angle d'incidence de  $90^\circ$  sur le porte échantillon à une distance d'environ 1.5 cm. Les espèces gazeuses se solidifient alors au contact du porte échantillon refroidi à 10 K.

## CHAPITRE 4. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX, MÉTHODES D'ANALYSES ET SYNTHÈSE DES PRODUITS



(i) Schéma du dispositif expérimental 1 (BLANC), montrant la chambre à vide avec le porte échantillon au centre pouvant pivoter pour être perpendiculaire au dépôt des mélanges gazeux, à l'analyse en spectrométrie infrarouge, aux irradiations UV, ou à l'analyse en spectrométrie de masse.

(ii) Schéma du dispositif expérimental 2 (RING), montrant la chambre à vide avec le porte échantillon au centre pouvant pivoter pour être perpendiculaire au dépôt des mélanges gazeux, à l'analyse en spectrométrie infrarouge, aux irradiations UV, ou à l'analyse en spectrométrie de masse.

FIGURE 4.1 – Schéma des chambres à vide des dispositifs du laboratoire PIIM, équipe SDM.

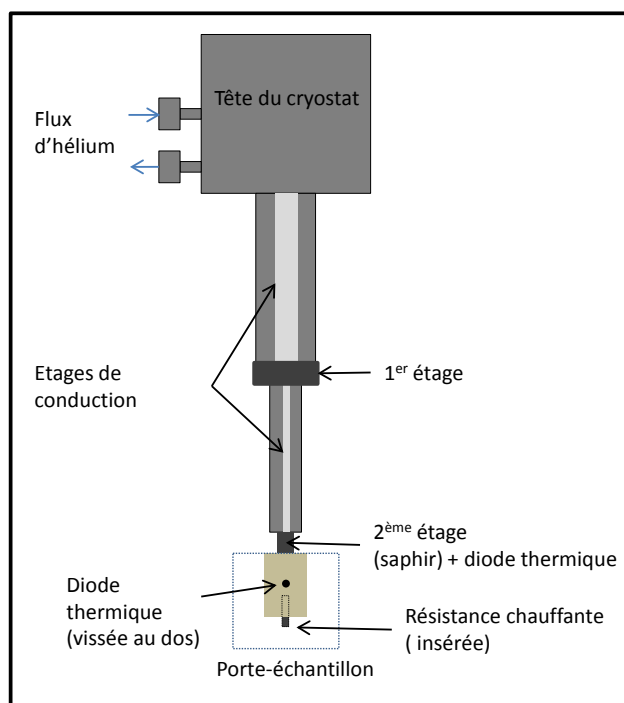


FIGURE 4.2 – Schéma du cryostat, avec le porte échantillon et les différents étages de chauffage.

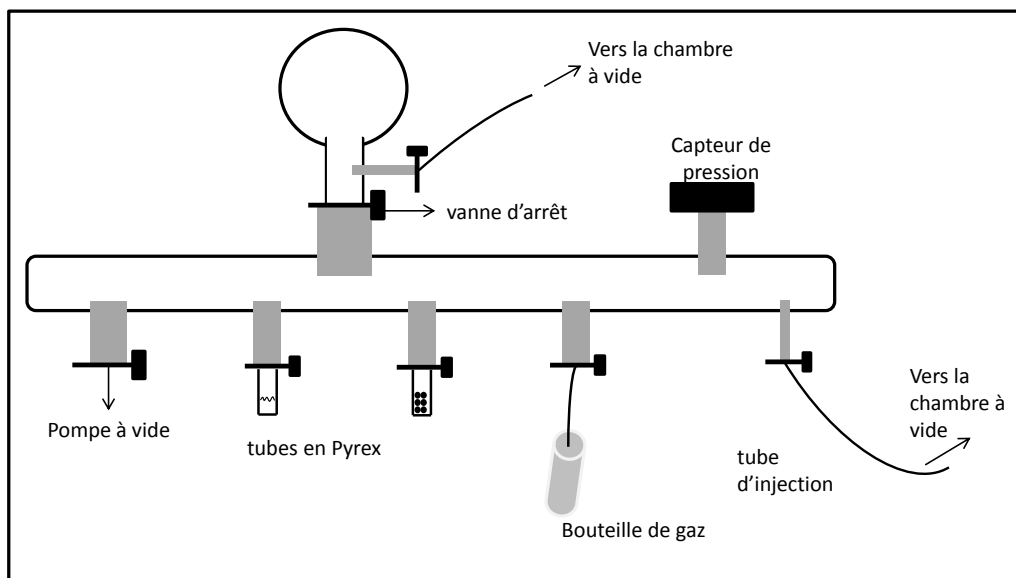


FIGURE 4.3 – Rampe de mélange sur le dispositif 1 (BLANC), avec les différentes connexions possibles, le capteur de pression, les tubes d'injection et le ballon de 1 L.

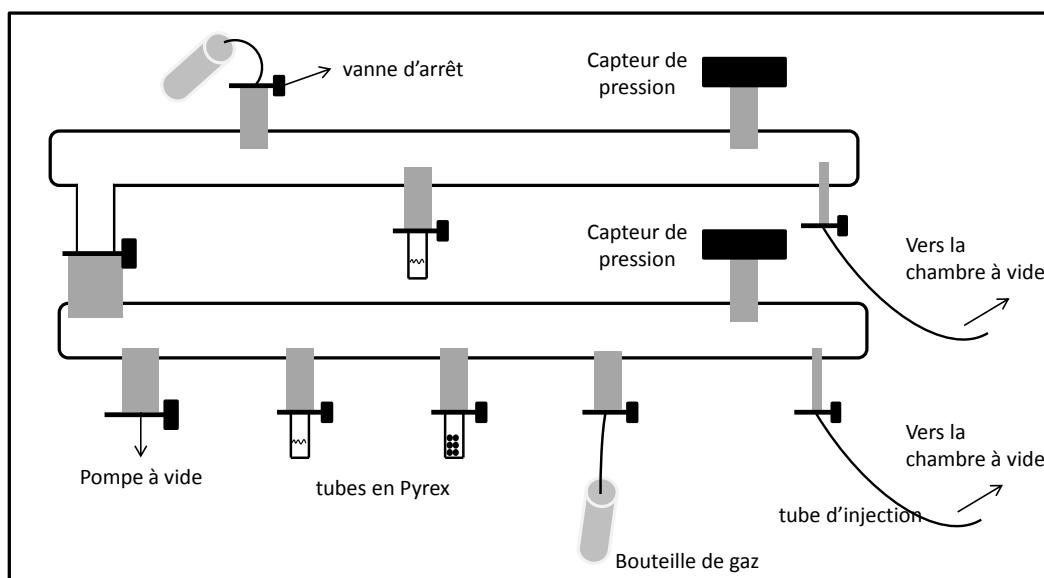


FIGURE 4.4 – Rampes de mélange sur le dispositif 2 (RING), avec les différentes connexions possibles, le capteur de pression et les tubes d'injection.

### 4.1.3 La source de rayonnement dans l'ultra-violet

Pour simuler le rayonnement UV d'une étoile, une lampe à flux d'hydrogène moléculaire est connectée à la chambre à vide (voir figure 4.1). A l'intérieur de la lampe est maintenu un plasma entretenu par une cavité micro-ondes. La lampe est raccordée à une bouteille d'hydrogène moléculaire et à une pompe primaire afin de maintenir une pression d'hydrogène de quelques 300 mbar. Une décharge électrique initiale provoque l'ionisation et la dissociation de l'hydrogène moléculaire selon la réaction suivante :



Une photographie de la lampe à hydrogène sur le dispositif 1 en fonctionnement est montrée dans la figure 4.5, le plasma d'hydrogène apparaît en rose dans le visible.

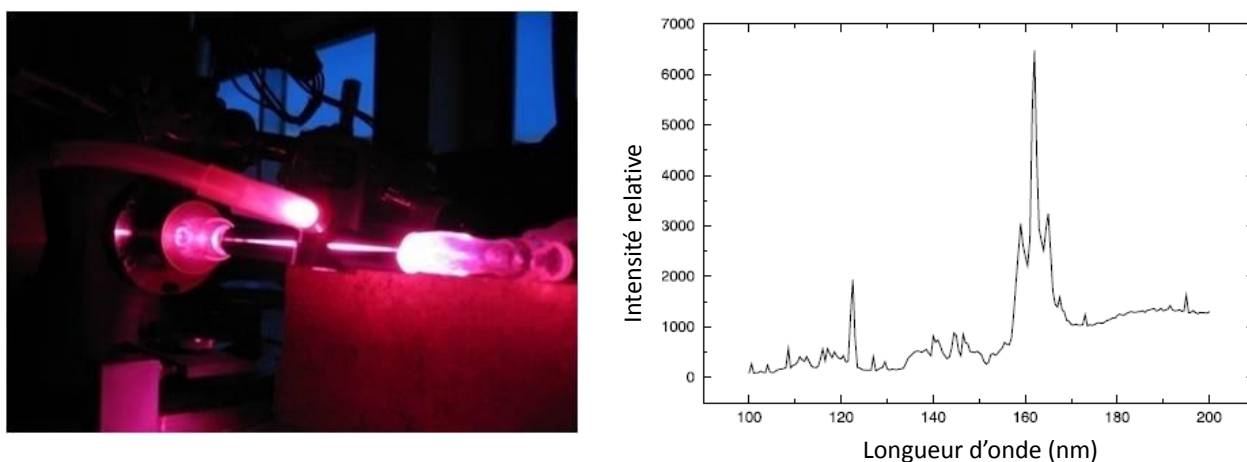


FIGURE 4.5 – Photographie de la lampe UV à plasma d'hydrogène en fonctionnement, et à droite le spectre d'émission dans l'UV d'une lampe à flux d'hydrogène moléculaire similaire à celles du PIIM, mais au travers d'une fenêtre en fluorure de lithium (LiF) Cottin et al. (2003).

Ce type de lampe présente principalement trois bandes d'émission (figure 4.5 à droite), la première centrée à 122 nm correspond à l'émission de plus haute énergie (dite  $\alpha$ ) de l'atome d'hydrogène dans son premier état excité ( $\text{H}^*$ ) de la série de Lyman. La seconde bande centrée à 160 nm correspond à la désexcitation de l'hydrogène moléculaire. La troisième bande, large est un continuum de 175 nm au visible. La composante majoritaire du flux solaire dans l'ultraviolet lointain est la raie d'émission Lyman  $\alpha$  à 122 nm, ce type de lampe est donc bien adapté à nos études sur les glaces interstellaires.

La lampe à hydrogène est connectée à la chambre à vide par une fenêtre en  $\text{MgF}_2$  transparente aux longueurs d'ondes supérieures à 110 nm. Dans la figure 4.5 à droite est présenté un spectre d'émission UV d'une lampe enregistrée sous vide Cottin et al. (2003), montrant la raie d'émission Lyman  $\alpha$  à 122 nm et la bande à 160 nm. Le flux de la lampe à hydrogène est estimé entre  $10^{14}$  et  $10^{15}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Dans le tableau 4.1 nous comparons le flux de lampes de laboratoire avec les différents flux UV dans les environnements du MIS. Nous pouvons alors estimer qu'une heure d'irradiation avec nos lampes UV en laboratoire correspondrait à  $10^5$ - $10^6$  années dans les coeurs pré-stellaires où le flux de photons est de l'ordre de  $10^3$  photons  $\text{cm}^{-2}$

$s^{-1}$ . Ce temps est diminué suivant les environnements astrophysiques et l'évolution du nuage moléculaire.

TABLEAU 4.1 – Prédiction des flux ultraviolet de différents environnements du MIS, de l'énergie absorbée et des doses reçues pour des glaces d'épaisseur  $0.02 \mu\text{m}$ , dans les nuages diffus, les coeurs pré-stellaires et le nuage de Oort, comparé au flux UV des lampes de laboratoire.

Environnement du MIS (temps de résidence des glaces en années)	flux (photons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )	Photons Ultraviolets	
		énergie absorbée (photons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )	dose (photons molécule $^{-1}$ )
Nuage moléculaire diffus ( $10^5$ - $10^8$ )	$< 10^8$	$5 \cdot 10^7$	$10^3$ - $10^7$
Coeurs pré-stellaire ( $10^5$ - $10^8$ )	$10^3$	$10^2$	1-40
Nuage de Oort (comètes)	$< 10^8$	$5 \cdot 10^7$	
Laboratoire ( $10^{-4}$ )	$10^{14}$ - $10^{15}$		

Adapté de Moore et al. (2001).

## 4.2 Méthodes d'analyses

Pour la caractérisation des espèces sur le porte échantillon, plusieurs méthodes d'analyses sont utilisées.

### 4.2.1 Les spectromètres infrarouge à transformée de Fourier

Les échantillons sont analysés *insitu* par spectroscopie infrarouge dont le principe général de la spectroscopie IR et des modes de vibration sont rappelés dans l'annexe D.

Les spectromètres infrarouge utilisés au cours de nos expériences sont à transformée de Fourier. Leurs systèmes internes et fonctionnements sont présentés sur la figure 4.6 pour le dispositif 1 BLANC (Nicolet Magna 750) et figure 4.7 pour le dispositif 2 RING (Brucker Vextor 70).

Les spectromètres infrarouge possèdent les caractéristiques communes suivantes :

- les sources de rayonnements sont des Globars (des barrettes de carbure de silicium (SiC) chauffées entre 1000 et 1650 °C) et émettent sur un large domaine 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  ;
- les séparatrices utilisées sont en bromure de potassium (KBr) traitées en surface au germanium (Ge) pour un enregistrement des spectres dans le moyen infrarouge ;

## CHAPITRE 4. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX, MÉTHODES D'ANALYSES ET SYNTHÈSE DES PRODUITS

---

- les détecteurs utilisés sont spécifiques pour une analyse dans le moyen infrarouge. Le spectromètre possède un détecteur photovoltaïque de type MCT (au tellure de mercure et de cadmium) qui doit être refroidi à l'azote liquide et/ou un autre détecteur de type pyroélectrique DTGS (au sulfate de triglycine deutérée) qui fonctionne à température ambiante (mais est moins sensible) ;
- la résolution spectrale est réglée à  $1 \text{ cm}^{-1}$  en raison de l'enregistrement des spectres en phase solide ;
- le nombre d'accumulation de balayage de l'échantillon est réglé habituellement à 30 scans lors de remontée en température et à 100 scans lors de paliers, pour le résidu, lors du dépôt, ou encore après irradiation. Pour le spectre de référence l'accumulation de balayage est généralement de 200-300 scans. Ces balayages permettent une amélioration du rapport signal/bruit des spectres ;
- Des fenêtres en KBr reliées à la chambre à vide assurent la transmission du faisceau dans le moyen IR sur l'échantillon ;
- l'intérieur du spectromètre est purgé à l'air sec afin de réduire les absorptions atmosphériques parasites et en particulier celles de l'eau.

La spectrométrie infrarouge est utilisée pour caractériser les analogues de glace *insitu* dans la chambre à vide tout au long du processus d'irradiations UV et/ou du réchauffement de la glace.

### Acquisition de spectres infrarouge

Le signal infrarouge enregistré par le détecteur correspond à l'interférogramme. Ce dernier contient toutes les informations et la transformée de Fourier de cet interférogramme donne le spectre IR simple faisceau. Pour procéder à l'enregistrement des spectres IR, nous enregistrons d'abord un spectre de référence  $I_0$ , sans échantillon déposé sur le porte échantillon dans les conditions de  $T = 10 \text{ K}$  et dans un domaine de  $4000$  à  $650 \text{ cm}^{-1}$  à une résolution de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Le temps d'acquisition du spectre est de l'ordre de quelques minutes dépendant du nombre de balayage défini ( $> 100$  scans) et de la résolution. L'accumulation de balayage avant la transformée de Fourier permet d'améliorer le rapport signal/bruit. Le spectre infrarouge en transmittance d'un échantillon de glace est ensuite obtenu en faisant le rapport entre le spectre simple faisceau après dépôt et avant dépôt. Les transmittances  $T(\bar{\nu})$  d'un échantillon aux différentes  $\bar{\nu}$  sont alors définies par la relation :

$$T(\bar{\nu}) = \frac{I(\bar{\nu})}{I_0(\bar{\nu})}$$

Pour obtenir le spectre en absorbance d'un échantillon, il faut utiliser le logarithme décimal de  $T(\bar{\nu})$ .

$$A(\bar{\nu}) = -\log_{10} \frac{I(\bar{\nu})}{I_0(\bar{\nu})} = -\log_{10} T(\bar{\nu})$$

Les spectres infrarouge sont généralement obtenus à température fixe, lors de dépôt ou après irradiation UV, mais peuvent aussi être enregistrés au cours d'une remontée en température et dans ce cas le nombre d'accumulation de balayage est réduit (environ 30 scans) pour moyenner le signal sur +/- 1 K avec un rapport signal/bruit convenable.

## Évaluation des quantités relatives des composés par IR

Nous pouvons calculer les proportions relatives des molécules présentes dans l'échantillon par deux méthodes. La première (approximative) est manométrique c'est à dire qu'elle consiste à extrapoler les pressions partielles de chaque espèce injectée dans la rampe de mélange. La seconde méthode plus précise utilise la profondeur optique,  $\tau(\bar{\nu})$  qui est fonction de la fréquence  $\bar{\nu}$ . La profondeur optique est définie par :

$$\tau(\bar{\nu}) = \ln \frac{I_0(\bar{\nu})}{I(\bar{\nu})} = \sigma(\bar{\nu})N$$

avec  $I_0(\bar{\nu})$  l'intensité de la lumière incidente,  $I(\bar{\nu})$  l'intensité de lumière ayant traversée l'échantillon,  $\sigma(\bar{\nu})$  est la section efficace d'absorption ( $\text{cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$ ) et  $N$  est la densité de colonne ( $\text{molécule cm}^{-2}$ ). En intégrant l'équation précédente sur une largeur de bande d'absorption infrarouge d'une espèce entre des fréquences  $\bar{\nu}_1$  et  $\bar{\nu}_2$ , la densité de colonne  $N$  de l'espèce correspond alors à :

$$N = \frac{\int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \tau(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \sigma(\bar{\nu}) d\bar{\nu}} = \frac{\int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \tau(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\mathcal{A}}$$

avec  $\mathcal{A}$  est la section efficace d'absorption intégrée ( $\text{cm molécule}^{-1}$ ) appelé aussi force de bande. Cette section efficace d'absorption intégrée est caractéristique du mode de vibration relatif à la bande d'absorption intégrée.  $\mathcal{A}$  dépend aussi fortement de l'environnement et de la température. Les sections efficaces d'absorption intégrée propres aux différents modes de vibration d'une espèce sont mesurées en laboratoire et sont répertoriées dans la littérature (voir annexe A).

L'absorbance, comme la profondeur optique sont sans dimension et sont définies par la relation que nous avons vue précédemment :

$$A(\bar{\nu}) = -\log_{10} \frac{I_0(\bar{\nu})}{I(\bar{\nu})} = \frac{\tau(\bar{\nu})}{\ln 10}$$

## CHAPITRE 4. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX, MÉTHODES D'ANALYSES ET SYNTHÈSE DES PRODUITS

---

Finalement si les sections efficaces d'absorption intégrée des molécules étudiées sont connues, il est possible de calculer leur densité de colonne dans les mélanges. Dans nos expériences, les spectres infrarouge sont acquis en réflexion sur le porte échantillon, et la densité de colonne  $N$  devra donc être divisée par deux dans le calcul des proportions relatives d'un composé selon l'équation suivante :

$$N_x = \frac{2.3 \times \int A \bar{\nu} d\bar{\nu}}{2 \times \mathcal{A}_x}$$

Il faut néanmoins que les bandes IR de la molécule considérée soit bien définies et non superposées avec des bandes IR d'autres espèces.



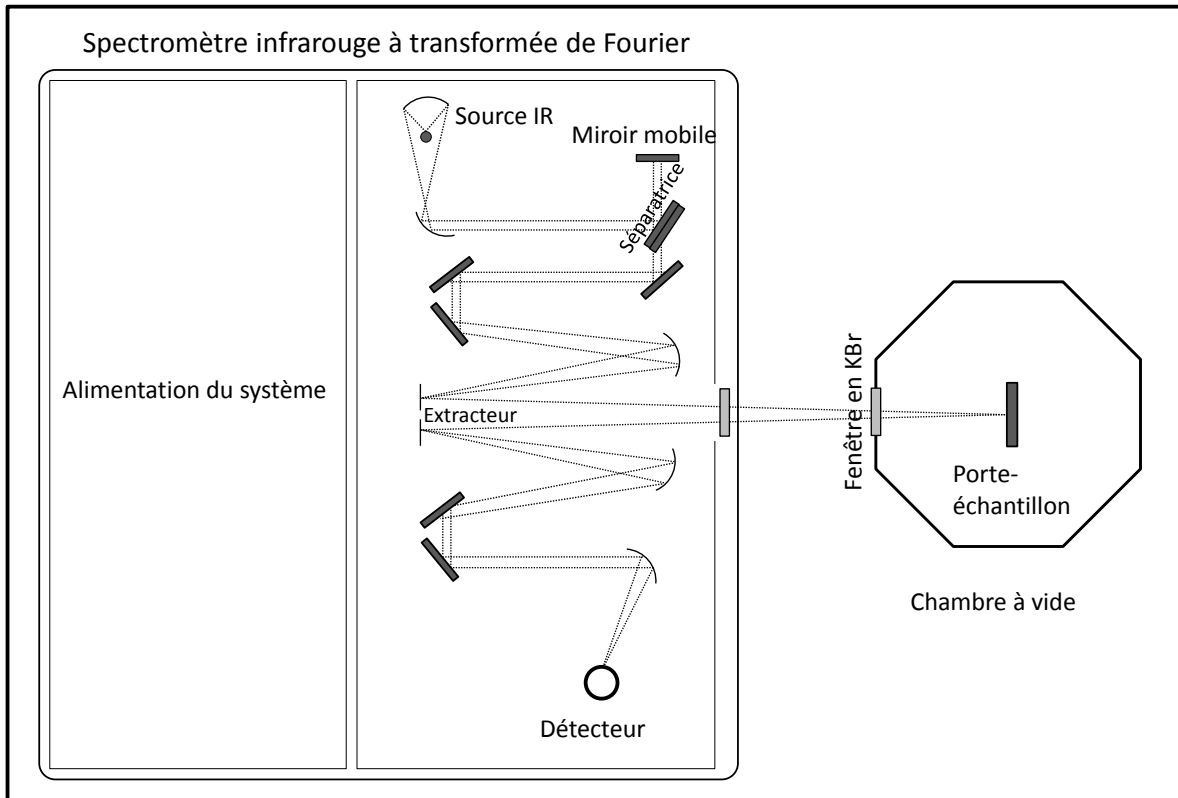


FIGURE 4.6 – Schéma du système du spectromètre IR Nicolet Magna750 du dispositif 1 (BLANC).

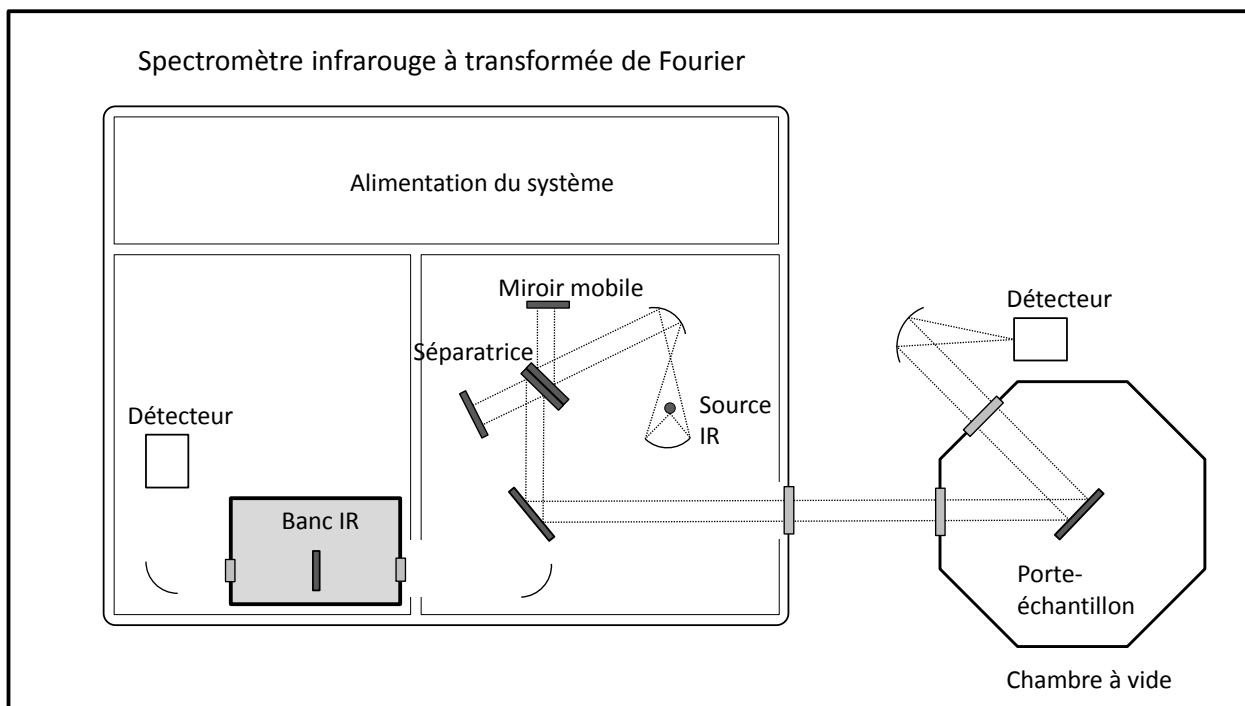


FIGURE 4.7 – Schéma du système du spectromètre IR Brucker Vertex 70 du dispositif 2 (RING).

## CHAPITRE 4. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX, MÉTHODES D'ANALYSES ET SYNTHÈSE DES PRODUITS

---

### 4.2.2 Les spectromètres de masse quadripolaires

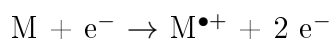
Les deux spectromètres de masse utilisés dans les dispositifs sont des spectromètres de masse quadripolaires (MKS Instruments, Microvision-IP (dispositif 1) et Heden HAL VII RGA (dispositif 2). Leur principe de fonctionnement est le même et est schématisé dans la figure 4.8. Ils possèdent les mêmes caractéristiques suivantes :

- les sources d'ionisations sont à impact électronique (IE). Elles sont localisées dans la chambre à vide au plus près de l'échantillon afin d'optimiser la détection. Les sources sont deux filaments en tungstène combinés à de l'oxyde de thorium, qui émettent des électrons lorsqu'ils sont chauffés à 2300 °C. Les électrons sont accélérés par une différence de potentiel (ajustable de 30 à 70 eV, habituellement à 70 eV) et interagissent alors avec les molécules en phase gazeuse ;
- un jeu de lentilles électromagnétiques focalise et accélère les ions moléculaires et fragments à l'entrée et à la sortie du quadropôle.
- les analyseurs sont des quadripoles à balayage, ils permettent de séparer les ions selon leur rapport  $m/z$ . Ils ont des limites de masse de 300 uma (unité de masse atomique) pour un ion monochargé, une vitesse de balayage d'environ 13 uma/s<sup>-1</sup> et une résolution unitaire ;
- les détecteurs d'ions : le premier est une cage de faraday basée sur la détection d'un courant de décharge d'ions. Il est peu sensible car le signal n'est pas multiplié par rapport au bruit de fond de l'amplificateur, mais il est néanmoins très précis car le courant de décharge capté est indépendant de la nature et des énergies des ions détectés. Le second détecteur est un multiplicateur d'électrons basé sur l'émission d'électrons secondaires pour un ion, il est très sensible avec un temps de réponse court et un balayage alors plus rapide, mais il est cependant moins précis dû à l'émission d'électrons secondaires qui dépend de la nature des ions détectés.

La spectrométrie de masse est utilisée pour caractériser les espèces qui vont sublimer dans nos analogues de glace lors du réchauffement entre 20 K et température ambiante, ce qui en fait donc une technique complémentaire à la spectroscopie IR.

### Principe et notions de base en spectrométrie de masse

Les molécules neutres de masse molaire  $M$  lors du passage dans la source d'ion donne l'ion moléculaire  $M^{\bullet+}$  selon la réaction suivante :



L'ion moléculaire  $M^{\bullet+}$  est un radical cation avec un nombre impair d'électrons. Le nombre d'ion moléculaire produit est optimal pour une énergie cinétique des électrons incidents d'environ 70 eV. Souvent l'énergie transférée aux molécules neutres lors de l'ionisation est bien supérieure à leur potentiel d'ionisation entraînant alors un excès d'énergie interne menant à la fragmentation de la molécule dans la source. Les fragmentations correspondent à la rupture d'une ou plusieurs liaisons covalentes et/ou perte de molécules neutres. Des ions fils de deux sortes peuvent alors être formés au moment de l'ionisation, un ion fils cation  $F^+$  et un ion fils

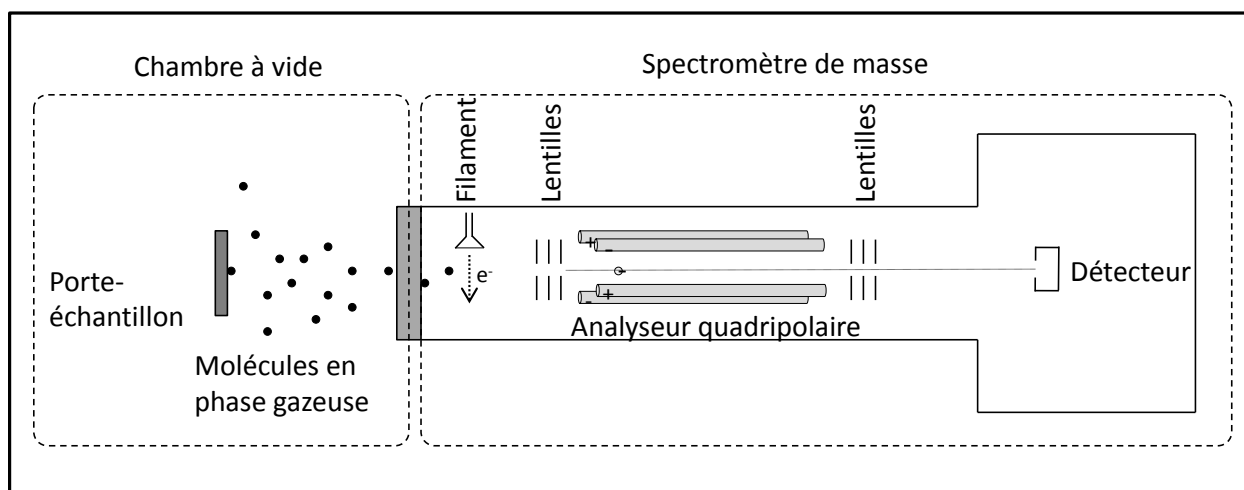
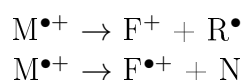


FIGURE 4.8 – Schéma du spectromètre de masse quadripolaire des dispositifs 1 et 2.

radical cation  $F^{\bullet+}$  et nous pouvons les décrire selon les équations suivantes partant de l'ion moléculaire :



La formation d'un radical ou d'une molécule neutre est associée à ses ions fils. Les ions fils radical cation peuvent à leur tour se fragmenter comme l'ion moléculaire dans la source, alors que l'ion fils cation ne peut se fragmenter qu'avec perte d'une molécule neutre.

Le spectre de masse détecte les ions chargés positivement (incluant les ions moléculaires si ils ne se sont pas fragmentés dans la source) en fonction de leurs abondances relatives. Les radicaux  $R^{\bullet}$  et les molécules neutres ne sont pas détectés.

En spectrométrie de masse, les isotopologues peuvent être observés sur l'ion moléculaire donnant des masses  $M+1$  ou  $M+2$  selon l'espèce. En effet, les atomes ayant des isotopes naturels d'abondance bien définie Rosman and Taylor (1998), l'intensité des pics en  $M+1$ ,  $M+2$ ,..., dépendra de l'abondance naturelle des isotopes qui constituent l'espèce.

Pour les espèces contenant de l'azote, il existe une règle de l'azote permettant de déterminer à partir de la masse du fragment et du nombre d'azote, si le fragment est un cation ou un radical cation. Le tableau 4.2 illustre la règle de l'azote.

## Acquisition des spectres de masse

La spectrométrie de masse permet de détecter les molécules en phase gazeuse qui subliment ou désorbent de la glace durant la remontée en température. Le balayage en masse est réalisé en continu et donne les pressions partielles des ions de chaque masse  $m/z$  en mbar tout au long de l'expérience.

## CHAPITRE 4. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX, MÉTHODES D'ANALYSES ET SYNTHÈSE DES PRODUITS

TABLEAU 4.2 – Règle de l'azote en spectrométrie de masse

	Masse paire	Masse impaire
Nombre d'électrons pair (cation)	Nombre d'atomes d'azote impair	Nombre d'atomes d'azote pair ou nul
Nombre d'électrons impair (radical cation)	Nombre d'atomes d'azote pair ou nul	Nombre d'atomes d'azote impair

D'après Hoffmann and Stroobant

### 4.2.3 Calculs quantiques

#### Spectres Infrarouge théoriques et propriétés moléculaires

L'énergie électronique d'une molécule isolée à 0 K dans une géométrie bien particulière peut être déterminée grâce au logiciel Gaussien 03 Frisch et al. (2004). Ce logiciel permet de calculer les fréquences de vibration fondamentales pour une géométrie initiale d'une molécule isolée. Il est ensuite possible d'optimiser cette géométrie et trouver l'énergie minimum fondamentale de la molécule à 0 K.

Les calculs sont développés sur la base des orbitales atomiques 6-311G\*\* avec la méthode de calcul des fonctionnelles de la densité utilisant les fonctionnelles hybrides B3LYP. Nous avons utilisé cette base standard qui comprend 6 gaussiennes contractées pour décrire au mieux les électrons de coeur et 3 gaussiennes contractées +1 +1 pour décrire les électrons de valence. Les termes \*\* signifient que nous ajoutons des orbitales de polarisation sur tous les atomes. Ces paramètres et cette méthode sont couramment utilisés pour des études d'optimisation de géométrie et des calculs de fréquences vibrationnelles.

Ces fréquences théoriques sont normalement pondérées par un facteur de 0.96 dans le but de prendre en compte l'anharmonicité des modes de vibrations pour des molécules en phase gazeuse Scott and Radom (1996). En phase solide, ce facteur peut varier entre 1 et 0.96.

#### Calculs quantiques pour la formation du HMT

Les calculs quantiques pour l'étude du mécanisme du HMT ont été réalisés par Albert Rimola en se basant sur les résultats expérimentaux (chapitre 5). Tous les calculs ont été effectués avec le programme Gaussian 03 Frisch et al. (2004). La structure de chaque point stationnaire est complètement optimisée utilisant les fonctionnelles hybrides B3LYP Becke (1993); Lee et al. (1988) avec la base standard 6-311++G(d,p), que nous venons de décrire mais à laquelle sont ajoutées des orbitales diffuses pour prendre en compte des interactions longues distances. Toutes les structures ont été caractérisées par le calcul des fréquences harmoniques au minimum pour les réactifs, les produits, les intermédiaires et au point selle pour les états de transition. Pour certains cas difficiles, le calcul des coordonnées de réaction intrinsèques (CRI) a été effectué pour être certain de la nature de l'état de transition entre un réactif et un produit.

Les énergies libres calculées ( $\Delta G$ ) à différentes températures ont été obtenues en tenant compte des corrections thermochimiques liées à la température utilisant la formule standard de l'oscillateur harmonique calculée avec B3LYP 6-311++G(d,p) McQuarrie (1976). Les fréquences

### 4.3. SYNTHÈSE DES PRODUITS $\text{CH}_2\text{NH}$ ET $\text{CH}_3\text{CHNH}$

vibrationnelles des spectres IR calculées sont corrigées d'un facteur 0.97 Scott and Radom (1996). Pour plus de clarté sur les schémas de réaction, les profils d'énergies donnent les énergies minimum à 0 K, et les énergies libres des points stationnaires à différentes températures sont reportées dans les différents tableaux.

### 4.3 Synthèse des produits $\text{CH}_2\text{NH}$ et $\text{CH}_3\text{CHNH}$

La méthylèneimine et l'éthanimine ne sont pas des produits commerciaux, et pour le besoin de nos études nous les avons synthétisées au laboratoire. La figure 4.9 présente le montage de la synthèse des deux imines selon le protocole établi par Guillemin and Denis (1988).

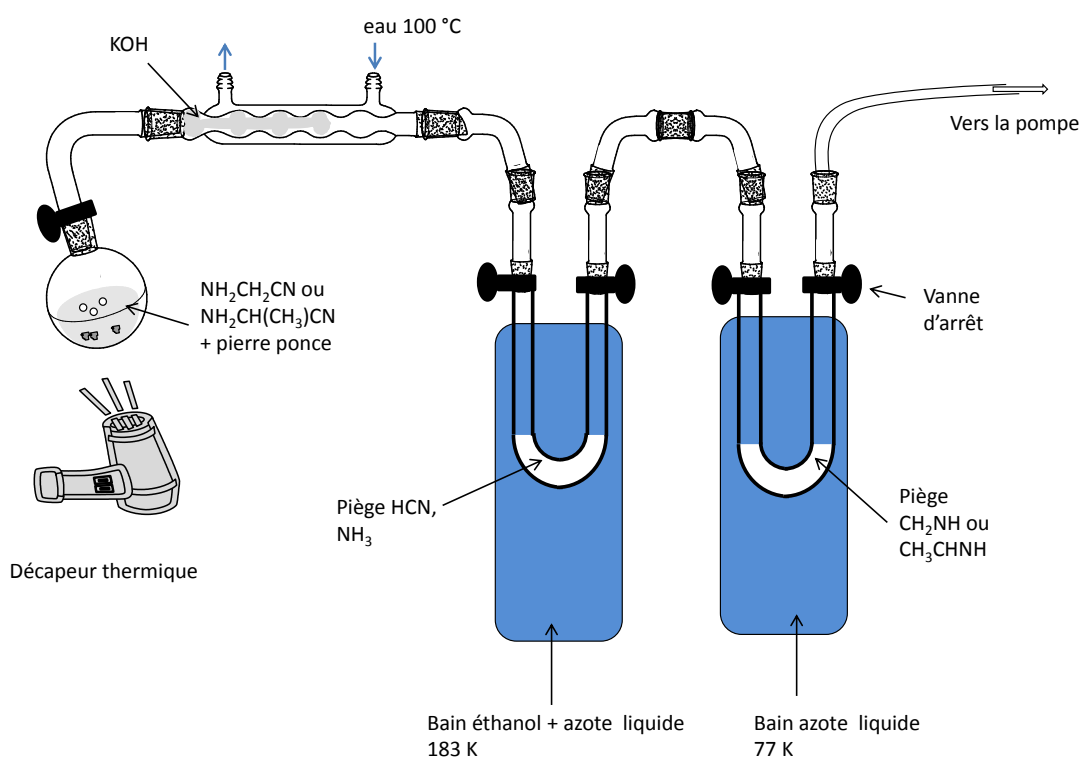


FIGURE 4.9 – Schéma du montage réalisé pour la synthèse des imines  $\text{CH}_2\text{NH}$  et  $\text{CH}_3\text{CHNH}$ .

Le montage contient un ballon monocol, un tube réfrigérant à boules, 2 tubes en U, une série de rodage pour des connexions étanches, des vannes d'arrêt pour isoler le ballon et les tubes en U, et des deewars. L'ensemble du montage est maintenu sous vide primaire (à quelques  $10^{-2}$  mbar). Les réactifs sont l'aminocétonitrile ou le 2-aminopropionitrile qui en présence d'hydroxyde de potassium ( $\text{KOH}$ ) et à environ  $100^\circ\text{C}$  subissent une dé-hydrocyanation menant à  $\text{KCN}$ , et à  $\text{CH}_2\text{NH}$  ou à  $\text{CH}_3\text{CHNH}$ . La synthèse de l'aminocétonitrile et du 2-aminopropionitrile a été réalisée par Jean-Claude Guillemin à Rennes.

L'aminocétonitrile ou le 2-aminopropionitrile est introduit dans un ballon en présence de pierre ponce puis chauffé doucement afin d'être porté à ébullition sous vide primaire. Les vapeurs émises passent à travers un réfrigérant chauffé avec de l'eau à  $100^\circ\text{C}$ , rempli de  $\text{KOH}$  réduit

## CHAPITRE 4. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX, MÉTHODES D'ANALYSES ET SYNTHÈSE DES PRODUITS

---

en fine poudre afin de permettre l'élimination de HCN. Le HCN formé réagit alors avec KOH pour former KCN et H<sub>2</sub>O. Les vapeurs résiduelles de HCN, H<sub>2</sub>O et du produit de départ non consommé seront piégées dans un premier tube refroidi à l'aide d'un bain d'éthanol et d'azote à 183 K. L'imine correspondante se condensera dans un deuxième tube en U refroidi dans de l'azote liquide à 77 K. De l'ammoniac peut également être formé au cours de cette synthèse et il sera piégé dans le premier tube à 183 K.

A la fin de la réaction, nous pouvons retirer le deuxième tube en U du montage tout en le maintenant dans l'azote liquide. Le produit est ensuite transporté jusqu'au dispositif et peut ainsi être injecté sur le porte échantillon par sublimation (retrait du bain d'azote). Les spectres IR et les caractéristiques de la méthylèneimine et de l'éthanimine sont présentés dans les parties 5.6.2 et 6.2.3 respectivement.

Troisième partie  
Réactivités chimiques





# Mécanisme de formation du HMT

---

Ce chapitre a pour but de déterminer avec précision le mécanisme de formation d'une des molécules les plus abondantes, composante des résidus réfractaires : l'héxaméthylènetétramine, HMT. Nous nous proposons de réexaminer sa formation en phase solide dans les conditions du MIS.

Deux publications sont liées à ce chapitre :

- [Vinogradoff V., Duvernay F., Danger G., Theulé P., and Chiavassa T., New insight into the formation of Hexamethylenetetramine \(HMT\) in interstellar and cometary ice analogs. \*Astronomy and Astrophysics\* 530, A128, 2011](#)
- [Vinogradoff V., Rimola A. Duvernay F., Danger G., Theulé P., Chiavassa T. Mechanism of Hexamethylenetetramine \(HMT\) formation in interstellar conditions, \*Physical Chemistry Chemical Physics\*, 14, pp12309, 2012](#)

## 5.1 L'héxaméthylènetétramine

### Mécanisme de formation supposé et intérêts astrophysiques

L'héxaméthylènetétramine, HMT que nous avons introduit dans la partie 3.3.1 est donc une molécule, composante des résidus organiques réfractaires, formée en laboratoire à partir d'analogues de grains interstellaires photolysés. Bernstein et al. en 1995 déterminaient le mécanisme de formation du HMT pour la phase solide du MIS à partir du mécanisme en phase liquide. L'étape (A) a été ajoutée pour décrire l'étape de photolyse. Le mécanisme est présenté dans la figure 5.1.

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, l'irradiation UV du méthanol conduit au formaldéhyde (Öberg et al., 2009b), celui-ci réagit selon ce mécanisme avec l'ammoniac pour former la méthylènimine et de l'eau. Puis, le trimère de la méthylènimine, l'hexahydro-1,3,5-triazine est formé. Par des additions successives de formaldéhyde et réaction avec l'ammoniac, le HMT se forme avec une perte de 3 molécules d'eau. Les auteurs montrent également que le réchauffement simple de la glace composée du méthanol, eau et ammoniac, ne conduit à aucun résidu. Par ailleurs, ils proposent que le HMT serait formé rapidement, soit au cours de l'irradiation à 10 K, soit au delà entre 10 K et 40 K. Ainsi d'après les auteurs, la formation du HMT n'est possible que s'il y a irradiation de la glace initiale par des photons UV. Le HMT serait donc une molécule indicatrice d'un processus photochimique subi par les glaces interstellaires/cométaires.

Cependant en 2001, Cottin et al. en étudiant des mélanges de  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3 : \text{CO}$  par photolyse UV ou irradiation de protons, montrent que dans les deux cas, HMT est formé dans le résidu, analysé par GC-MS. La molécule ne peut donc pas être indicatrice d'un seul processus énergétique comme le pensaient Bernstein et al..

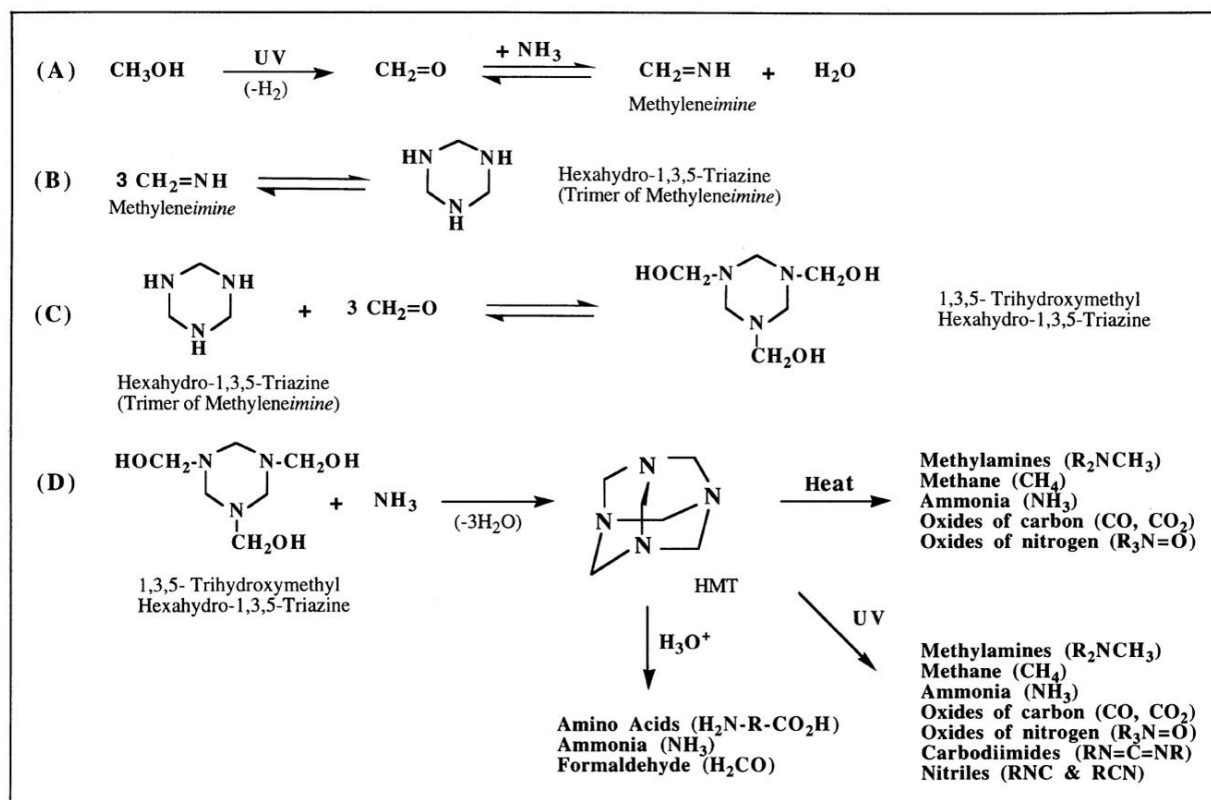


FIGURE 5.1 – Mécanisme de formation de HMT, à partir d'une glace initiale irradiée par des photons UV, contenant du méthanol, de l'eau et de l'ammoniac, ainsi que les produits de dégradation du HMT obtenus par chauffage, dégradation UV, et hydrolyse (Bernstein et al. (1995)).

En 2003, des nouvelles expériences menées par Muñoz Caro and Schutte montrent qu'en fait le HMT serait formé non pas à basse température mais proche de la température ambiante. C'est la première fois que l'effet thermique est montré dans la formation de résidu. Ils observent que la diminution de la bande à  $1463 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à  $\text{NH}_4^+$  est corrélée avec l'augmentation des bandes du HMT à  $1234$  et  $1007 \text{ cm}^{-1}$ , relatives aux modes de vibration d'élongation C-N de la molécule. Les auteurs ne remettent pas en cause le mécanisme proposé par Bernstein et al. (1995) mais au contraire le valide. En effet la dernière étape de formation du HMT est la réaction du trimère (1,3,5-trihydroxyméthyl hexahydro-1,3,5-triazine) avec l'ammoniac et cette réaction se ferait alors à température ambiante ( $T = 298 \text{ K}$ ) sur un temps de 10 h, dans leurs expériences. Ils pensent que le HMT reste potentiellement détectable dans le MIS ou les comètes où des températures de l'ordre de 200-300 K peuvent être atteintes.

L'étude de l'irradiation UV du HMT est également intéressante, car cette molécule pourrait faire partie des molécules réfractaires des manteaux de glace des noyaux cométaires et pourrait donc être soumise à un tel rayonnement.

La photolyse du HMT (dans une matrice d'eau ou d'argon), étudiée par Bernstein et al. (1994), montre la formation de nitriles ( $\text{RCN}$ ) et d'isonitriles ( $\text{RNC}$ ) (figure 5.1). Les auteurs pensent alors que la source de CN trouvée dans les comètes pourrait provenir de la photolyse du HMT en plus de celle du HCN. Actuellement, l'écart entre la quantité de HCN et CN

observé dans les comètes n'est toujours pas compris, malgré une récente étude sur le sujet, étudiant différentes molécules potentielles pour donner CN :  $C_2N_2$ ,  $CH_3CN$ ,  $CH_3NC$ ,  $C_4N_2$  (Fray et al., 2005). Le HMT et les autres molécules réfractaires contenant une liaison C-N restent les meilleurs candidats pour expliquer l'abondance de CN dans les comètes.

Le HMT est aussi une molécule organique complexe pour le MIS et donc intéressante pour l'Exobiologie comme le montre l'étude de Wolman et al. (1971). Ils déterminent qu'à partir de l'hydrolyse acide du HMT, des acides aminés sont détectés après analyse par chromatographie en phase gazeuse. Ce point sera discuté dans la partie 9.2 car jusqu'ici l'étude n'a jamais été refaite.

### Caractéristiques et spectre infrarouge du HMT

Le HMT est une molécule commerciale et stable à température et pression ambiante. Dans la figure 5.2 est présenté le spectre infrarouge du HMT en phase solide enregistré dans nos conditions expérimentales. Le tableau 5.1 donne les nombres d'onde et les attributions pour chaque bande. La température de sublimation du HMT dans nos conditions expérimentales est de 260 K avec une rampe de  $4 \text{ K min}^{-1}$ . Son spectre de masse est présenté sur la figure 5.3. Le pic de l'ion moléculaire est à  $m/z$  140, mais le pic le plus intense est à  $m/z$  42 relative à l'ion  $CH_2 - N - CH_2^+$ . Le second pic le plus intense est  $m/z$  15, correspondant au fragment  $[NH]^+$ .

HMT n'a jusqu'à ce jour jamais été détecté dans le MIS, alors que les conditions d'obtention du HMT, à partir du mécanisme présenté par Bernstein et al. (1995) sont tout à fait compatibles avec celles rencontrées lors d'une évolution stellaire.

Néanmoins, plusieurs incertitudes persistent dans ce mécanisme de formation du HMT telles que la nature des intermédiaires, les énergies nécessaires pour chaque transition, la température exacte de formation du HMT, le rôle des photons. Ce chapitre a pour but de répondre à ces interrogations et nous éluciderons à partir d'études expérimentales et de calculs quantiques, le mécanisme de formation du HMT.

D'après les travaux de Bernstein et al. (1995), le formaldéhyde est proposé comme une molécule clé dans la formation du HMT. Nous commencerons alors par une brève introduction sur la molécule du formaldéhyde et sa réactivité dans les glaces interstellaires.

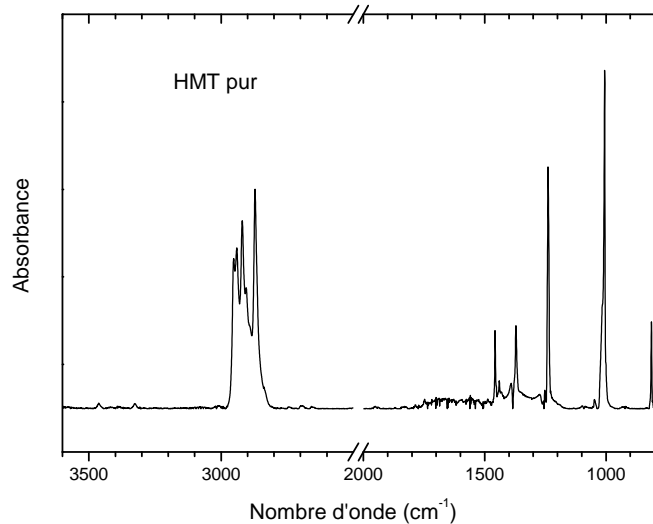


FIGURE 5.2 – Spectre Infrarouge de la molécule de HMT pur dans nos conditions expérimentales à 10 K entre 3600 et 800  $\text{cm}^{-1}$ . Coupure de 2500 à 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

TABLEAU 5.1 – Nombres d'onde et attributions des bandes observées sur le spectre IR de la molécule du HMT en phase solide.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution
3461	bc
3325	bc
2951/2943	$\nu(\text{CH})$
2922	$\nu(\text{CH})$
2871	$\nu(\text{CH})$
1456	$\delta(\text{NH})$
1371	$\delta(\text{CH}_2)$
1238	$\nu(\text{C-N})$
1009	$\nu(\text{C-N})$
812	$\tau(\text{CH}_2)$

Modes de vibration :  $\nu$  élongation,  $\delta$  cisaillement,  $\tau$  torsion. bc : bande de combinaison

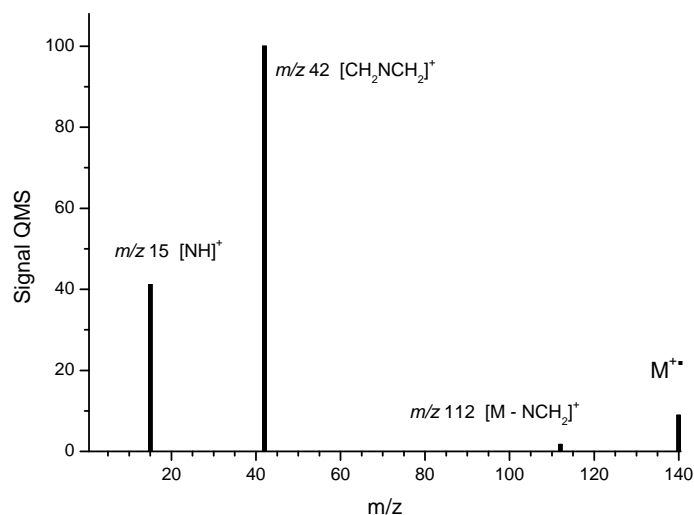


FIGURE 5.3 – Spectre de masse du HMT pur enregistré à 265 K.

## 5.2 Une molécule clé : le formaldéhyde

Observé dans nombreux milieux astrophysiques, le formaldéhyde est une molécule interstellaire qui peut être une source de molécules organiques plus complexes. Nous allons brièvement retracer son observation dans le MIS et décrivons ses propriétés ainsi que sa réactivité.

### 5.2.1 Observation du formaldéhyde

Dans le milieu interstellaire, la molécule du formaldéhyde peut être formée par hydrogénation du CO à la surface des grains interstellaires (Hiraoka et al., 1994; Watanabe and Kouchi, 2008b). Elle est également le produit majoritaire de la photodissociation VUV du méthanol (Öberg et al., 2009b) ou de l'irradiation du méthanol par les rayonnements cosmiques.

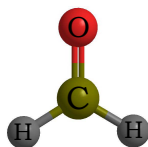
Les premières observations du formaldéhyde en phase gazeuse dans le milieu interstellaire furent réalisées dans les années 1970 par radioastronomie (Snyder et al., 1969; Zuckerman et al., 1970). Le formaldéhyde a été depuis détecté en phase gazeuse dans de nombreux environnements astrophysiques. En 1991, une étude a montré que l'abondance du formaldéhyde dans des nuages moléculaires est supérieure aux quantités susceptibles de se former en phase gazeuse. Il est donc nécessaire de prendre en compte, pour expliquer cette différence, un processus de formation de cette molécule sur les grains (Federman and Allen, 1991).

Ainsi, le formaldéhyde a été recherché dans les glaces interstellaires dans les différents milieux astrophysiques. Il a été détecté sous forme solide par spectroscopie infrarouge dans de nombreux objets tels les coeurs préstellaires, les environnements de formation stellaire, dans les hot cores/corinos, dans les régions de formation planétaire, et également dans des comètes (Ceccarelli et al., 2000b; Gibb et al., 2004; Boogert et al., 2008b; Mumma and Charnley, 2011). Deux bandes en infrarouge permettent de le détecter, les bandes à 5.8 et 6.7  $\mu\text{m}$  (1717 et 1490  $\text{cm}^{-1}$ ). Malheureusement, la bande à 6.7  $\mu\text{m}$  est masquée par la contribution de la déformation OH de l'eau, (bande très marquée lors d'observation terrestre mais également dans les glaces IS) quant à la bande à 5.8  $\mu\text{m}$  du formaldéhyde, elle correspond également aux modes d'élongation C=O des cétones, aldéhydes, ou encore des acides carboxyliques, rendant ainsi la détection de H<sub>2</sub>CO plus difficile pour de faibles quantités.

La détection du formaldéhyde dans les grains de poussière d'un nuage moléculaire reste alors sujette à caution car sa contribution s'avère relativement faible par rapport à l'eau (de quelques pour cent). En effet, nous avons vu que l'hydrogénation des atomes et molécules forme les molécules les plus hydrogénées en majorité et le méthanol est ainsi formé au détriment du formaldéhyde dans les nuages moléculaires (Hidaka et al., 2004) (dépendant de l'âge du nuage). Par contre dès que l'action des rayons cosmiques ou des photons UV affecte la glace, le principal produit d'irradiation du méthanol est le formaldéhyde. Le formaldéhyde est détecté dans les comètes (Cottin et al., 2001b, 2004) et fait partie des molécules qui ont des sources étendues. En effet, Meier et al. (1993) ont montré que la densité du formaldéhyde ne décroît pas en fonction de la distance au noyau, et cette tendance est retrouvée lors de l'observation d'autres comètes.

## 5.2.2 Propriétés à basse température du formaldéhyde

Le formaldéhyde présente la structure chimique suivante :



Il est sous forme gazeuse dans des conditions normales de température et de pression et forme en solution dans l'eau le formol. Son polymère le paraformaldéhyde, une poudre blanche, donne facilement le formaldéhyde en phase gazeuse par chauffage. Il est aussi le plus simple de la famille des aldéhydes et le composé organique le plus simple détecté dans les glaces interstellaires.

## Spectre Infrarouge du formaldéhyde

Le spectre infrarouge du formaldéhyde pur est présenté sur la figure 5.4, entre 4000 et 900  $\text{cm}^{-1}$ .

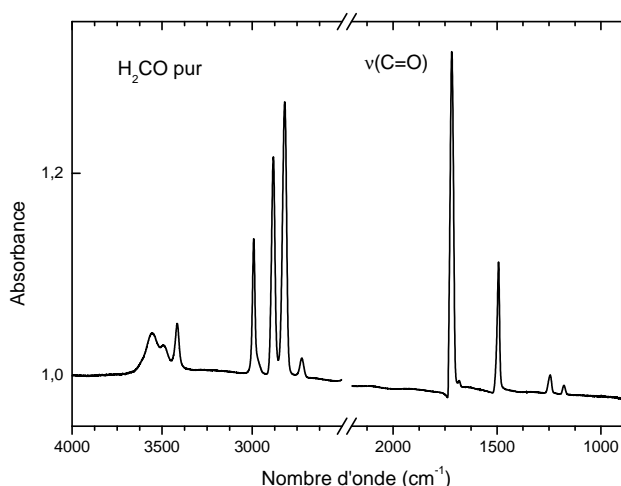


FIGURE 5.4 – Spectre Infrarouge de la molécule du formaldéhyde pur sous forme solide entre 4000 et 900  $\text{cm}^{-1}$  (coupure de 2600 à 2200  $\text{cm}^{-1}$ ).

TABLEAU 5.2 – Nombres d'onde et attributions des bandes IR observées sur le spectre de la molécule du formaldéhyde en phase solide à 10 K.

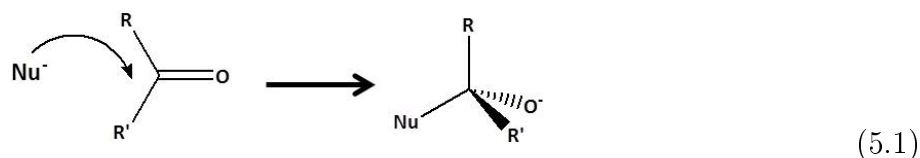
Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution
3552	harmonique
3493	harmonique
3418	harmonique
2993	$\nu(\text{CH})$
2885	$\nu(\text{CH})$
2820	$\nu(\text{CH})$
2724	$\nu(\text{CH})$
1717	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1490	$\delta\text{CH}_2$
1246	$\rho(\text{CH}_2)$
1176	$\omega(\text{CH}_2)$

Modes de vibration :  $\nu$  élongation,  $\delta$  cisaillement,  $\rho$  balancement,  $\omega$  déformation.

Ces bandes caractéristiques en infrarouge sont celles du mode d'élongation C=O à 1717  $\text{cm}^{-1}$  et du balancement des  $\text{CH}_2$  à 1490  $\text{cm}^{-1}$ . Le tableau 5.2 donne les fréquences des bandes du formaldéhyde pur en phase solide ainsi que les attributions pour chaque bande. Dans nos conditions expérimentales et avec une rampe de chauffage de 4  $\text{K min}^{-1}$ , la sublimation du formaldéhyde commence à 110 K et à 130 K, le formaldéhyde a complètement sublimé du porte échantillon.

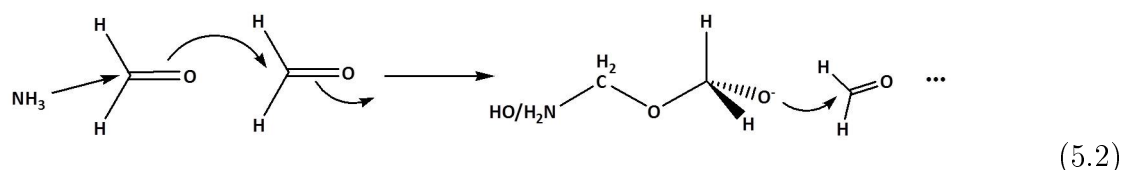
## 5.3 Réactions avec le formaldéhyde en phase solide

Sa double liaison C=O est chimiquement très réactive et permet en phase solide des réactions d'addition nucléophile. En effet, les aldéhydes en présence d'une espèce chargée négativement ou d'une espèce neutre possédant un doublet libre, donnent lieu à des réactions d'addition nucléophile, selon le schéma 5.1 suivant.



### Formation du POM

La réaction la plus connue avec le formaldéhyde dans des analogues de glace interstellaire est la formation du POM, polyoxyméthylène, un polymère de structure  $\text{HO}(\text{CH}_2 - \text{O})_{n\text{H}}$ . Nous avons vu qu'en 1993 Schutte et al. ont montré que dans des mélanges de glace contenant du formaldéhyde pur et/ou du méthanol irradié, en présence d'ammoniac (même sous forme de traces), un résidu organique composé majoritairement de POM était formé. La présence d'une base dans le mélange permet la condensation du formaldéhyde sur lui-même, voir l'équation 5.2.



Cette réaction n'est possible que si la base, ici l'ammoniac, est en défaut par rapport à la quantité de formaldéhyde. Dans le cas où le formaldéhyde est majoritaire dans le mélange, la proximité des espèces entrainera une réaction en chaîne, menant petit à petit à un polymère de plus en plus long. Un spectre IR du POM est présenté dans la figure 5.5i. Ces bandes caractéristiques en infrarouge sont observées à 1241, 1095 et 900  $\text{cm}^{-1}$  (voir tableau 5.3).

### Formation de l'aminométhanol

Bossa et al. (2009b) ont montré que si l'ammoniac était en excès par rapport au formaldéhyde, la formation du POM n'était plus possible et il se produisait à la place, la formation d'un aminoalcool, l'aminométhanol ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ). Ce dernier est formé par simple réaction thermique entre le formaldéhyde et l'ammoniac avec une énergie d'activation de 4.1  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Schutte et al. avaient déjà pressenti que cette molécule pouvait être un intermédiaire dans la formation du POM. Le mécanisme de formation de l'aminométhanol est présenté dans l'équation 5.3.  $\text{NH}_3$  ayant un caractère nucléophile, il va attaquer le carbone du formaldéhyde menant à la formation de l'espèce zwitterionique de l'aminométhanol qui par réarrangement mène à l'aminométhanol.

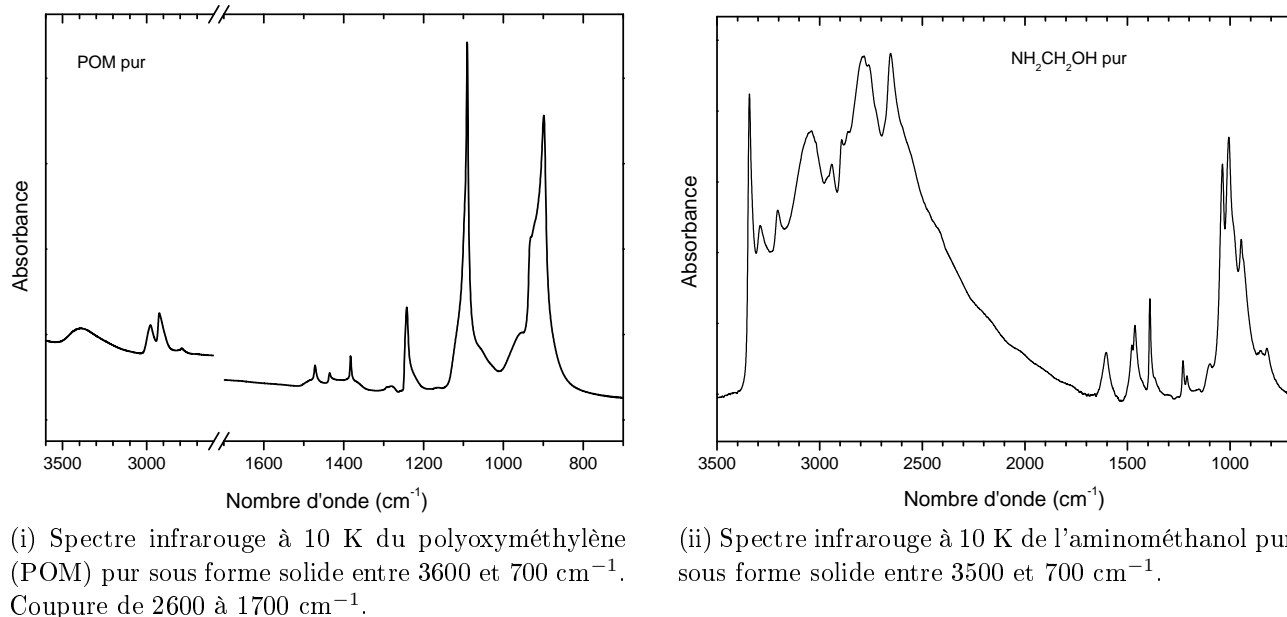
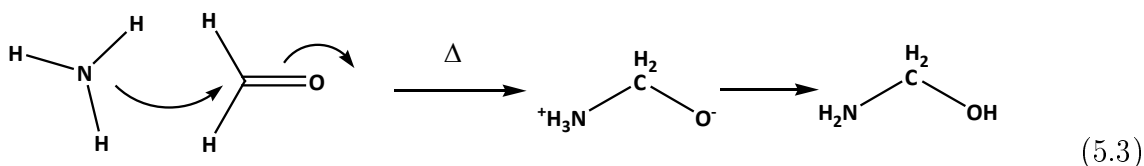


FIGURE 5.5 – Spectres des molécules du POM et de l'aminométhanol purs.



Le spectre IR de l'aminométhanol est présenté sur la figure 5.5ii. Le tableau 5.4 reprend les principales fréquences du spectre IR et leurs attributions (Bossa et al. (2009b)).

Bossa et al. (2009b) ont montré que dans une glace avec un fort excès d'eau, l'aminométhanol se forme avec le POM tant que le ratio formaldéhyde/ammoniac est inférieur à 1, mais si le ratio est égal à 1 le réchauffement de la glace ne forme que l'aminométhanol. Par contre dans des glaces d'eau où le formaldéhyde est plus abondant que l'ammoniac, le POM devient majoritaire (Schutte et al., 1993).

## Formation de l'hydroxyacétonitrile

En 2012, Danger et al. montrent que la formation de l'aminométhanol dans les glaces interstellaires pourrait être en compétition avec la formation d'un autre alcool, l'hydroxyacétonitrile ( $\text{NCCH}_2\text{OH}$ ). Ce dernier est formé par chauffage d'un mélange de  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_4^+\text{CN}^-$ . En effet, l'ion  $\text{CN}^-$  pourrait être présent dans le MIS, en phase solide à basse température, et proviendrait de la réaction entre l'ammoniac et le cyanure d'hydrogène formant un sel ( $\text{HCN} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4^+\text{CN}^-$ ). La formation de l'hydroxyacétonitrile (équation 5.4) s'est avérée plus rapide ( $3.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) que celle de l'aminométhanol ( $4.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). La compétition entre l'aminométhanol vs l'hydroxyacétonitrile dépendra alors des conditions initiales et de la composition en ammoniac par rapport au cyanure d'hydrogène (HCN).

La formation des deux espèces serait tout de même fortement probable dans différents



### 5.3. RÉACTIONS AVEC LE FORMALDÉHYDE EN PHASE SOLIDE

TABLEAU 5.3 – Nombres d’onde et attributions des bandes IR observées sur le spectre de la molécule du polyoxyméthylène en phase solide (Schutte et al., 1993).

Nombre d’onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3388	$\nu(\text{OH})$
2982	$\nu(\text{CH})$
3925	$\nu(\text{CH})$
1472	$\delta(\text{CH})$
1436	$\delta(\text{CH})$
1383	$\delta(\text{CH})$
1241	$\delta(\text{CH})$
1095	$\nu(\text{C-O})$
935-900	$\nu(\text{C-O})$

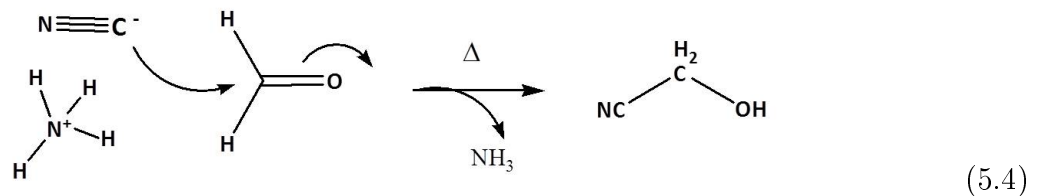
Modes de vibration :  $\nu$  élongation,  $\delta$  cisaillement.

TABLEAU 5.4 – Nombres d’onde et attributions des bandes IR observées sur le spectre de la molécule d’aminométhanol en phase solide (Bossa et al., 2009b).

Nombre d’onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3333	$\nu(\text{NH}_2)$
3207	$\nu(\text{NH}_2)$
3040	$\nu(\text{OH})$
2942	$\delta(\text{CH})$
2898/2652	$\delta(\text{CH})$
1605	$\delta(\text{NH}_2)$
1465	$\delta(\text{OH}/\text{CH}_2)$
1392	$\omega(\text{CH}_2)$
1230	$\omega(\text{CH})$
1040	$\nu(\text{C-O}/\text{C-N})$
1007	$\nu(\text{C-O}/\text{C-N})$
944	$\omega(\text{CH})$

Modes de vibration :  $\nu$  élongation,  $\delta$  cisaillement,  $\omega$  déformation.

milieux astrophysiques.



Ces alcools, provenant de la réactivité du formaldéhyde, n’ont pas encore été détectés dans le MIS. En effet aucune donnée n’est disponible concernant leurs spectres micro-onde (difficile à réaliser puisque ces molécules ne sont pas stables à température et pression ambiante) et la faible quantité supposée produite dans les glaces interstellaires n’est pas propice à une détection en infrarouge.

Le formaldéhyde est donc une molécule intéressante pour la formation de molécules plus complexes dans les conditions du MIS et sera le point de départ de notre étude sur le mécanisme de formation du HMT. La section suivante présente l’étude du mélange  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  par photolyse UV pour déterminer si le formaldéhyde est bien une molécule clé pour former HMT.

## 5.4 Étude du mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$ par photolyse UV puis réchauffement

Lors de l'établissement du mécanisme du HMT, Bernstein et al. (1995) ont montré que l'étude du mélange  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  dans les conditions du MIS, déposé à basse température puis lentement réchauffé (i.e. sans photons), ne donne aucun résidu si l'ammoniac est en excès. Si celui-ci est en défaut, le résidu est composé de POM comme nous venons de le voir.

Nous nous sommes intéressés à l'irradiation du mélange ( $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$ ) à basse température suivi de son réchauffement afin de déterminer les photoproduits et la composition du résidu obtenu.

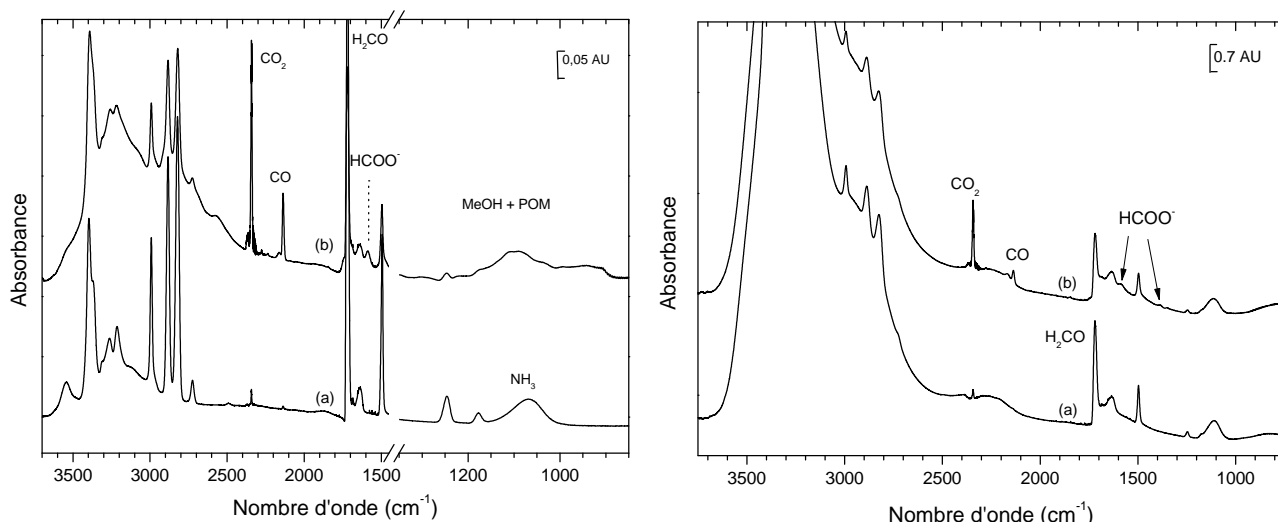
### 5.4.1 Irradiation d'un mélange $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$ 3 :1 avec et sans eau, puis réchauffement

#### L'irradiation à 25 K

Sur les figures 5.6 spectre (a), sont reportés les spectres IR des mélanges  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  avant irradiation avec un ratio 3 :1 et 10 :3 :1 respectivement. Les molécules sont préparées dans deux rampes différentes, afin d'éviter toutes réactions entre  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{CO}$  avant le dépôt. Ainsi le formaldéhyde est produit à partir du chauffage du paraformaldéhyde, donnant en phase gazeuse le monomère. Le formaldéhyde est ainsi injecté seul ou en présence d'eau dans une des rampes de mélanges pendant que l'ammoniac est sous forme gazeuse dans une seconde rampe. Puis, les molécules sont injectées directement sur le porte échantillon refroidi où elles viennent se condenser à 25 K. L'acquisition d'un spectre IR directement sur le porte échantillon *in-situ* permet de connaître la quantité exacte de réactif déposé et le ratio obtenu entre les différentes espèces. Dans le tableau 5.7, sont reportées les quantités initiales des réactifs obtenues à partir du spectre IR et des forces de bande caractéristiques d'une molécule (voir section expérimentale). Dans le tableau 5.5 sont reportés les nombres d'onde observés sur le spectre IR des molécules initiales.

Avant irradiation, sur le spectre (a) de la figure 5.6i les réactifs sont clairement observés montrant qu'aucune réaction n'a encore eu lieu. Les bandes caractéristiques IR les plus intenses du formaldéhyde sont, comme nous l'avons vu, l'élongation  $\text{C}=\text{O}$  à  $1722\text{ cm}^{-1}$  et le cisaillement des hydrogènes du groupement  $\text{CH}_2$  à  $1495\text{ cm}^{-1}$ , voir tableau 5.5. Nous observons un léger déplacement des fréquences par rapport au tableau 5.2 du  $\text{H}_2\text{CO}$  pur, en raison du changement d'environnement dans la glace. L'ammoniac a des bandes caractéristiques larges sur un spectre IR, une à  $3397\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du mode d'élongation de la liaison N-H, et l'autre à  $1067\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la déformation hors du plan de NH particulièrement visible. Une troisième bande est également bien distinguée à  $1638\text{ cm}^{-1}$  correspondant au mode de cisaillement N-H. Le spectre IR enregistré au dépôt de la glace  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  est reporté sur la figure 5.6ii (a). Les bandes caractéristiques du formaldéhyde et de l'ammoniac restent observables mais également le mode d'élongation de la liaison OH de l'eau avec une bande large vers  $3300\text{ cm}^{-1}$  et la bande large relative au mode de libration de l'eau vers  $800\text{ cm}^{-1}$ . Le formaldéhyde pur sublime aux environs de 120 K, de même que pour l'ammoniac pur, qui commence à sublimer vers 120 K et a totalement disparu après 130 K (considérant une rampe de 4 K

## 5.4. ÉTUDE DU MÉLANGE $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$ PAR PHOTOLYSE UV PUIS RÉCHAUFFEMENT



(i) Spectres infrarouge du mélange  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  3 : 1 (a) avant et (b) après 4h d'irradiation UV, coupure de 1450 à 1350 pour élargissement de la zone 1350-750  $\text{cm}^{-1}$ .

(ii) Spectres infrarouge du mélange  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  10 : 3 : 1 (a) avant et (b) après 4h d'irradiation UV.

FIGURE 5.6 – Spectres infrarouge des mélanges  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  3 : 1 et  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  10 : 3 : 1 avant et après 4H d'irradiation UV à 25 K.

$\text{min}^{-1}$ ). Néanmoins, en présence d'eau, les espèces restent plus longtemps car elles sont piégées dans la matrice et désorbent alors à une température plus élevée. L'eau dans nos conditions expérimentales sublime aux environs de 180 K avec une rampe de 4 K  $\text{min}^{-1}$ .

Les deux mélanges de glace  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  ainsi déposés sont irradiés avec des photons UV à 25 K pendant 4h, à l'aide de la lampe à plasma d'hydrogène installée directement sur le cryostat. Le flux de notre lampe est estimé à  $10^{15}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Si l'on considère que la densité de flux des rayons UV sur la glace dans un nuage moléculaire est de l'ordre de  $10^3$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ , une heure d'irradiation en laboratoire correspond alors à quelques  $10^5$  années dans le MIS. Le temps d'irradiation est donc cohérent avec le temps de résidence des glaces dans de tels environnements.

Les spectres (b) de la figure 5.6 sont les spectres IR enregistrés après 4h d'irradiation UV à 25 K pour les deux mélanges. Sur la figure 5.7 les profils d'abondance du formaldéhyde et de l'ammoniac en fonction du temps d'irradiation sont reportés pour la glace  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  3 : 1. Ces profils sont déterminés à partir du suivi de deux bandes IR pour le formaldéhyde (1722 et 1495  $\text{cm}^{-1}$ ) afin de limiter les erreurs d'intégration, mais seulement d'une bande pour l'ammoniac (1638  $\text{cm}^{-1}$ ). Sur le profil de droite dans la figure 5.7 la quantité initiale de chacun des réactifs avant irradiation est normalisée à 100 %. Par ailleurs, nous estimons que l'épaisseur du film de glace  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  3 : 1, est suffisamment mince pour que toute la glace soit irradiée par les photons UV.

Ainsi, nous observons que 62% du formaldéhyde et 50 % d'ammoniac sont consommés en 4 h d'irradiation dans le mélange sans eau. Les décroissances du formaldéhyde et de l'ammoniac en fonction du temps sont ainsi mesurées avec une cinétique de pseudo ordre un (voir figure 5.7,

## CHAPITRE 5. MÉCANISME DE FORMATION DU HMT

à gauche). Les constantes cinétiques obtenues sont d'environ  $3.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour le formaldéhyde et de  $2.7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour l'ammoniac. Suivant le flux de notre lampe UV, les sections efficaces de photodissociation correspondantes sont estimées à  $3 \cdot 10^{-19} \text{ photons cm}^{-2}$  pour le formaldéhyde et de  $2.7 \cdot 10^{-19} \text{ photons cm}^{-2}$  pour l'ammoniac. Ces sections de photodissociation sont en accord avec l'étude antérieure réalisée par Cottin et al. (2003) montrant des sections efficaces variant de  $2.7 \cdot 10^{-19} \text{ photons cm}^{-2}$  à  $4.8 \cdot 10^{-20} \text{ photons cm}^{-2}$  pour l'ammoniac suivant la composition de la glace.

Par ailleurs, dans le cas du mélange dans un excès d'eau, seulement 40 % du formaldéhyde et seulement 18 % de l'ammoniac sont consommés. Le fait que la section efficace de photodissociation de l'ammoniac soit plus sensible à la présence d'eau que celle du formaldéhyde peut s'expliquer par la recombinaison des radicaux  $\text{NH}_2^\bullet + \text{H}^\bullet$  en  $\text{NH}_3$  qui serait plus rapide que la recombinaison  $\text{HCO}^\bullet + \text{H}^\bullet$  en  $\text{H}_2\text{CO}$ . En effet, en présence d'eau le nombre d'atome d'hydrogène libéré par la photolyse de  $\text{H}_2\text{O}$  accentuerait ce processus de recombinaison de  $\text{NH}_3$  par rapport à  $\text{H}_2\text{CO}$ . Ainsi quand la quantité de formaldéhyde consommée est divisée par 1.55 en présence d'eau lors des 4h d'irradiation, celle de l'ammoniac est divisée par 2.7.

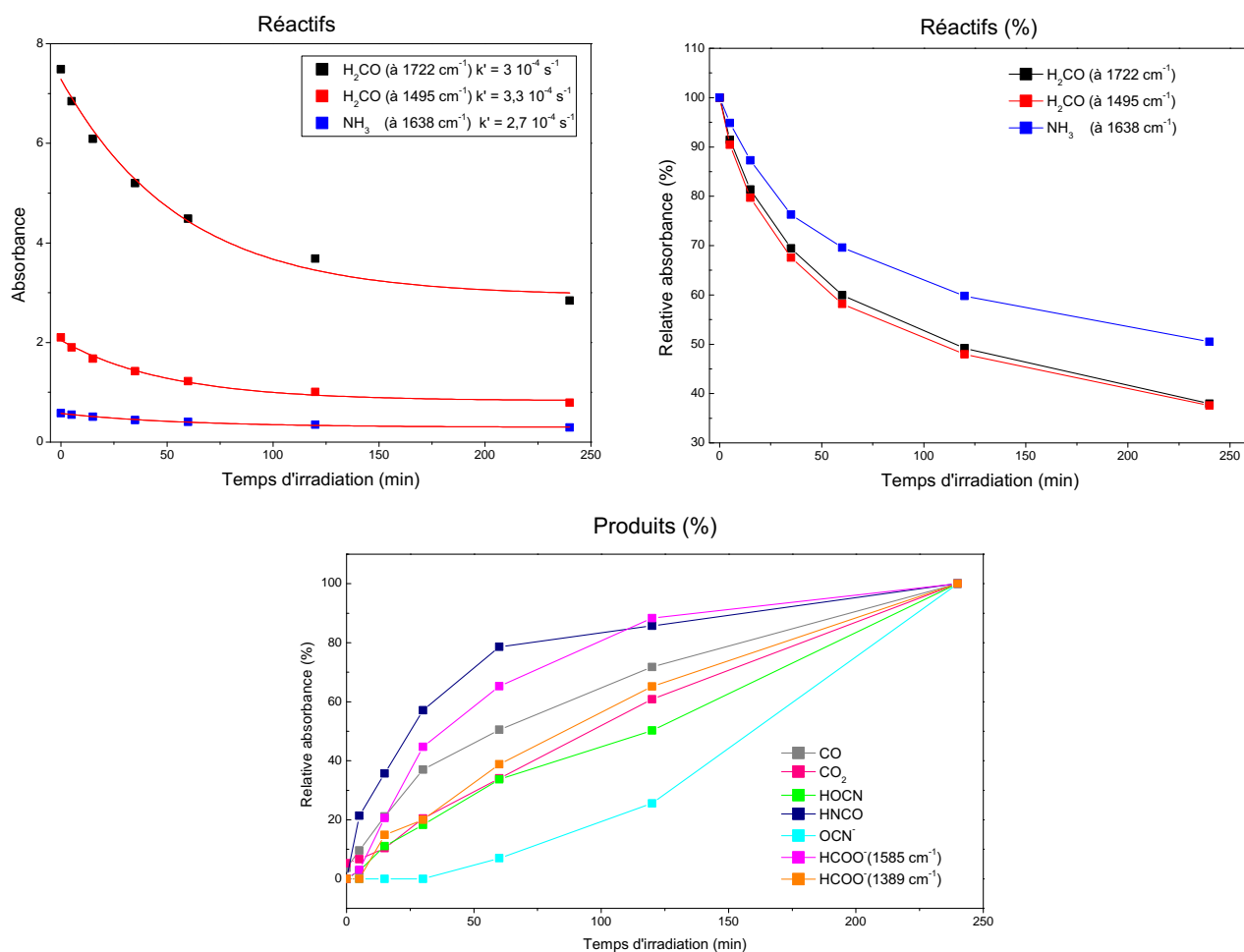


FIGURE 5.7 – Profil de consommation du formaldéhyde et ammoniac, transformés en produits durant 4h d'irradiation du mélange  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  3 :1. En haut le profil des réactifs avec le calcul des constantes de vitesse et en bas le profil de formation des produits majoritaires de la réaction.

## 5.4. ÉTUDE DU MÉLANGE H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> PAR PHOTOLYSE UV PUIS RÉCHAUFFEMENT

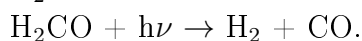
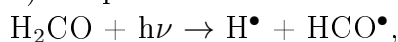
TABLEAU 5.5 – Nombres d’onde et attributions des bandes d’absorption IR avant (**en gras**) et après 240 min d’irradiation UV à 25 K pour les mélanges H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> 3 :1 et H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> 10 :3 :1.

H <sub>2</sub> CO : NH <sub>3</sub> 3 :1 $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O : H <sub>2</sub> CO : NH <sub>3</sub> 10 :3 :1 $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Attributions	Molécules	Réf.
/	3400-3200 b	$\nu$ (OH)	<b>H<sub>2</sub>O</b>	(Hudgins et al., 1993)
3310-3010		$\nu$ (OH)	CH <sub>3</sub> OH	(Hudgins et al., 1993)
3397	3377	$\nu$ (NH)	<b>NH<sub>3</sub></b>	(Kerkhof et al., 1999)
3256	3260	$\nu$ (NH)	<b>NH<sub>3</sub></b>	(Kerkhof et al., 1999)
3215	/	$\nu$ (NH)	<b>NH<sub>3</sub></b>	(Kerkhof et al., 1999)
2992	2994	$\nu$ (CH)	<b>H<sub>2</sub>CO</b>	(Schutte et al., 1993)
2883	2888	$\nu$ (CH)	<b>H<sub>2</sub>CO</b>	(Schutte et al., 1993)
2819	2830	$\nu$ (CH)	<b>H<sub>2</sub>CO</b>	(Schutte et al., 1993)
2726	2725	$\nu$ (CH)	<b>H<sub>2</sub>CO</b>	(Schutte et al., 1993)
2341	2342	$\nu$ (CO)	CO <sub>2</sub>	(Gerakines et al., 1996)
2275	2278	$\nu$ (NCO)	HOCN	
2234	/	$\nu$ (NCO)	HNCO	
2161	2165	$\nu$ (NCO)	OCN <sup>-</sup>	(Raunier et al., 2003)
2137	2136	$\nu$ (CO)	CO	(Gerakines et al., 1996)
2089	/	$\nu$ (CN)	HCN	
1847	1843	$\nu$ (C=O)	HCO•	
1735 b	/	$\nu$ (C=O)	HCOOH	(Bisschop et al., 2007b)
1722	1715	$\nu$ (C=O)	<b>H<sub>2</sub>CO</b>	(Schutte et al., 1993)
1688	/	$\nu$ (C=O)	HCOOH ?	(Bisschop et al., 2007b)
1688	/	$\nu$ (C=O)	NH <sub>2</sub> COOH ?	(Bossa et al., 2009b)
1638	1635	$\delta$ (NH)	<b>NH<sub>3</sub></b>	(Kerkhof et al., 1999)
1585	1587	$\nu$ (COO <sup>-</sup> )	HCOO <sup>-</sup>	(Schutte et al., 1993)
1495	1498	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )	<b>H<sub>2</sub>CO</b>	(Schutte et al., 1993)
1389	1384	$\delta$ (CH)	HCOO <sup>-</sup>	(Schutte et al., 1993)
1348	1350	$\delta$ (CH)	HCOO <sup>-</sup>	(Schutte et al., 1993)
1302 b	/	$\delta$ (CH)	CH <sub>4</sub>	(Hudgins et al., 1993)
1245	1244	$\rho$ (CH <sub>2</sub> )	<b>H<sub>2</sub>CO</b>	(Schutte et al., 1993)
1225 b	/		POM	(Schutte et al., 1993)
1168	1176	$\nu$ (CO)	<b>H<sub>2</sub>CO</b>	(Schutte et al., 1993)
1168	1176	$\nu$ (CO)	HCOOCH <sub>3</sub>	(Gerakines et al., 1996)
1109	/		POM	(Schutte et al., 1993)
1087	/	$\nu$ (CO)	POM	(Schutte et al., 1993)
1067	1114	$\omega$ (NH)	<b>NH<sub>3</sub></b>	(Kerkhof et al., 1999)
1031	/	$\nu$ (CO)	CH <sub>3</sub> OH	(Hudgins et al., 1993)
993	/	$\nu$ (CO)	POM	(Schutte et al., 1993)
944	/	$\nu$ (CO)	POM	(Schutte et al., 1993)
910	/	$\nu$ (CO)	HCOOCH <sub>3</sub>	(Gerakines et al., 1996)

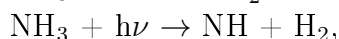
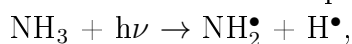
b=bande large.  $\bar{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>) : Nombre d’onde. Modes de vibration :  $\nu$  élongation,  $\delta$  cisaillement,  $\rho$  balancement,  $\omega$  déformation hors du plan.

Sur le spectre IR obtenu après irradiation (figure 5.6i), de nouvelles bandes sont observées. Dans le tableau 5.5 sont reportées les bandes observées après irradiation sur le spectre IR ainsi que les attributions et les molécules correspondantes suivant les données de la littérature. Deux bandes se distinguent particulièrement bien sur le spectre, les bandes à 2341 et 2137  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux molécules du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CO}$  respectivement. Ces bandes sont également observées sur le spectre après irradiation du mélange en présence d'eau. Nous observons également une bande à 1585  $\text{cm}^{-1}$  relative au mode d'élongation ( $\text{C}=\text{O}$ ) de l'ion  $\text{HCOO}^-$  (Schutte et al., 1999). Une faible quantité de POM et de méthanol est également observée après irradiation (figure 5.6i, tableau 5.5). Sur la figure 5.7 (en bas) les profils de formation des produits majoritaires de la réaction sans eau  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  3 :1 en fonction du temps d'irradiation sont reportés.

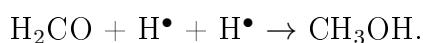
La photochimie UV du formaldéhyde et de l'ammoniac est bien connue que ce soit pour la phase gazeuse ou la phase solide du MIS (Okabe, 1978; Cottin et al., 2003; Gerakines et al., 1996). La photochimie du formaldéhyde présente deux processus principaux :



Pour l'ammoniac trois processus de photodissociation peuvent avoir lieu à 121 nm :

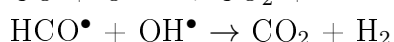
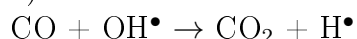


Ainsi la formation du méthanol peut être expliquée par l'hydrogénation du formaldéhyde :



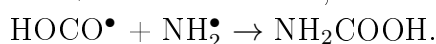
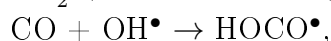
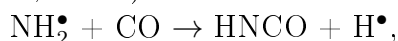
La formation du formiate de méthyle,  $\text{HCOOCH}_3$  peut être obtenue par recombinaison entre  $\text{HCO}^\bullet$  et  $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$  ce qui pourrait expliquer la présence des bandes à 910 et 1168  $\text{cm}^{-1}$  (Gerakines et al., 1996) (tableau 5.5).

La molécule du  $\text{CO}$  est obtenue lors de la photodissociation du formaldéhyde et mène à la formation du  $\text{CO}_2$  par différentes voies suivant l'environnement. En présence d'eau dans le mélange par exemple, la réaction entre le  $\text{CO}$  et le radical  $\text{OH}$  donne le  $\text{CO}_2$  (Noble et al., 2011). La réaction entre le radical  $\text{HCO} + \text{OH}$  serait également efficace pour former  $\text{CO}_2$ .

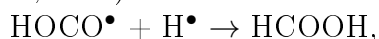


Ce radical  $\text{HCO}^\bullet$  est observé en petite quantité après l'irradiation des deux glaces, avec une bande caractéristique à 1847  $\text{cm}^{-1}$  ou 1843  $\text{cm}^{-1}$  (voir tableau 5.5).

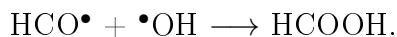
Plusieurs recombinaisons sont alors possibles entre les différents radicaux menant aux espèces observées tels l'acide isocyanique ( $\text{HNCO}$ ) et l'acide carbamique ( $\text{NH}_2\text{COOH}$ ) (Bossa et al., 2008a) :



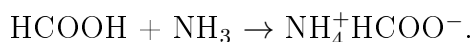
Une réaction acide-base entre  $\text{HCOOH}$  et  $\text{NH}_3$  expliquerait l'observation du formiate d'ammonium (Schutte et al., 1999). La formation de l'acide formique nécessaire à la formation du formiate d'ammonium est expliquée par plusieurs voies (Hudson and Moore, 1999; Ioppolo et al., 2011) :



## 5.4. ÉTUDE DU MÉLANGE H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> PAR PHOTOLYSE UV PUIS RÉCHAUFFEMENT



et la réaction acide-base avec l'ammoniac est :



Les quantités observées de chaque molécule après irradiation sont reportées dans le tableau 5.7. Pour certaines d'entre elles, le recouvrement de bandes a empêché l'estimation des quantités, c'est le cas du méthanol ou de l'acide carbamique.

La comparaison des résultats issus des irradiations de mélanges H<sub>2</sub>CO :NH<sub>3</sub> 3 :1 avec ou sans H<sub>2</sub>O nous permet de tirer quelques conclusions sur le rôle des molécules d'eau dans la formation des photo-produits :

-les molécules les plus complexes ne sont pas formées (HNCO, HCOOCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, et le POM) en présence d'eau car la dilution limite les recombinaisons possibles des plus gros fragments, limitant ainsi la taille des molécules formées après irradiation à basse température ;

-la quantité relative du CO<sub>2</sub> par rapport au CO est plus importante lors de l'irradiation dans une glace d'eau du fait de la présence d'un grand nombre de radicaux OH issus de la photolyse de l'eau. Ces radicaux en réagissant avec le CO conduisent à la formation du CO<sub>2</sub>. La formation de l'ion formiate est également plus efficace grâce aux radicaux OH qui facilitent la formation de HCOOH.

Par ailleurs nous n'observons aucun épaulement ou bandes pouvant correspondre aux fréquences de vibration caractéristiques du HMT, après l'irradiation à basse température (tableau 5.1).

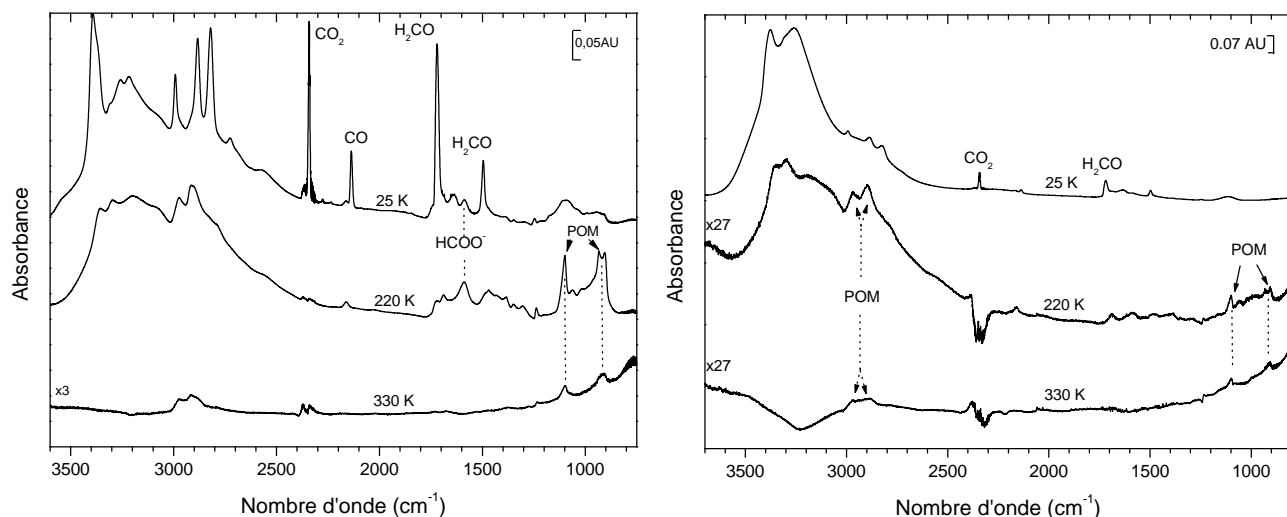
### Chauffage jusqu'à 330 K

Après irradiation, les mélanges de glace H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> 3 :1 et H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> 10 :3 :1 sont chauffées à 4 K min<sup>-1</sup> jusqu'à 330 K, voir la figure 5.8. La température de 330 K dans nos conditions expérimentales détermine la température maximale que nous pouvons atteindre sur ce dispositif et où les produits présents dans le résidu sont à leur maximum d'absorbance. Pour les deux mélanges, nous enregistrons des spectres tous les 10 K afin de suivre l'évolution chimique au cours du chauffage du mélange initial irradié. Le tableau 5.6 donne les fréquences des bandes IR observées à deux températures différentes et leurs attributions en fonction des données de la littérature.

Durant le réchauffement, à partir de 130 K, la quasi totalité du formaldéhyde et de l'ammoniac n'est plus observable sur le spectre, tandis que les bandes du POM augmentent dans les deux mélanges de glace. Dans le mélange H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> avec de l'eau, les bandes du POM sont observables dès 40 K sur le spectre infrarouge tandis que le CO et le CO<sub>2</sub> ont totalement sublimé sans réagir, à respectivement 50 K et 110 K. Les spectres infrarouge sont fortement modifiés en raison d'une augmentation de la diffusion des radicaux et des molécules au cours du réchauffement. Cette diffusion plus importante est propice à la réactivité et à la formation de nouvelles espèces.

Les spectres IR présentés sur la figure 5.8 à 220 K sont dominés par des bandes dans la région 3300 cm<sup>-1</sup> et 2900 cm<sup>-1</sup> correspondant aux modes d'élongation NH et CH, respectivement. Deux bandes sont aussi observées vers 1110 et 900 cm<sup>-1</sup>, dans la région des modes d'élongation C-O/C-N.

Les bandes situées à 910, 936, 1100 cm<sup>-1</sup> et dans la région des modes d'élongation CH à



(i) Spectres infrarouge du mélange  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  3 :1 après 4h d'irradiation UV, après chauffage à 220 K et à 330 K.

(ii) Spectres infrarouge du mélange  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  10 :3 :1 après 4h d'irradiation UV, après chauffage à 220 K et à 330 K.

FIGURE 5.8 – Spectres infrarouge du réchauffement des mélanges  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  3 :1 et  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  10 :3 :1 après irradiation UV à 220 K et 330 K.

2911 et 2972  $\text{cm}^{-1}$  dans la glace  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  3 :1 irradiée et chauffée, sont attribuées au POM. Dans le cas du mélange en présence d'eau, les mêmes bandes sont observées à  $\pm 6 \text{ cm}^{-1}$  dû au changement d'environnement. Le POM est alors un produit de la réaction thermique entre l'ammoniac et le formaldéhyde comme cela a déjà été montré par Schutte et al. (1993). Cependant, en présence d'eau la dilution des molécules de formaldéhyde entraîne la diminution de la formation du POM durant l'irradiation et durant le chauffage.

Les bandes localisées dans la région des modes d'élongation N-H à 3363 (3352 avec l'eau) et 3207 (3204 avec l'eau)  $\text{cm}^{-1}$ , mais aussi dans la région des modes d'élongation C-N à 1007 (1012 avec l'eau)  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à l'aminométhanol ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) issu de la réaction thermique entre le formaldéhyde et l'ammoniac (Bossa et al., 2009b). A nouveau les bandes IR sont légèrement différentes du produit pur en raison de l'environnement (voir tableau 5.4). Les rapports de branchement entre la formation de l'aminométhanol ou du POM sont dépendants de la quantité de formaldéhyde dans le mélange initial mais également de la présence d'eau. Les quantités que nous avons observées sont reportées dans le tableau 5.7 pour les deux mélanges. Nous observons également d'autres bandes sur les spectres à 220 K, celles à 1590, 1470, 1383 et 1349  $\text{cm}^{-1}$  et également à 3299  $\text{cm}^{-1}$  que nous pouvons attribuer au formiate d'ammonium  $\text{NH}_4^+\text{HCOO}^-$  (Schutte et al., 1993).

Finalement à 220 K, nous sommes au dessus de la température de sublimation de l'eau (180-190 K) dans nos conditions expérimentales. Les molécules observées tels l'aminométhanol, le POM et le formiate d'ammonium sont alors désignés comme des molécules plus réfractaires que l'eau (Schutte et al., 1993; Bossa et al., 2009b; Le Roy et al., 2012).

Les analogues de glace sont finalement chauffés jusqu'à 330 K. Les spectres à 330 K sont montrés sur la figure 5.8 pour les deux mélanges, et les nombres d'onde observés sont reportés



#### 5.4. ÉTUDE DU MÉLANGE H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> PAR PHOTOLYSE UV PUIS RÉCHAUFFEMENT

---

dans le tableau 5.6. Typiquement l'absorbance des molécules alors observables est 5 fois plus petite que lors de l'acquisition du spectre initial pour le mélange H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> 3 :1 et elle est d'une vingtaine de fois plus petite dans le cas du mélange en présence d'eau. Une grosse quantité de matière a donc sublimé ou s'est transformée durant le réchauffement. Le résidu restant sur la fenêtre est composé des molécules les plus réfractaires qui n'ont pas désorbées après la sublimation de l'eau.

Les résidus présentent sans surprise les bandes IR caractéristiques de la molécule du POM, puisque ce polymère est réfractaire jusqu'à 400 K voire 500 K environ, suivant la longueur de la chaîne (-[CH<sub>2</sub>-O]<sub>n</sub>-). L'aminométhanol a sublimé vers 225 K, le sel NH<sub>4</sub><sup>+</sup>HCOO<sup>-</sup> a désorbé vers 250 K, et aucune autre molécule que le POM n'est observable. Les quantités de POM observées sont calculées et reportées dans le tableau 5.7.

TABLEAU 5.6 – Nombres d'onde et attributions des bandes IR observées sur les spectres après 240 min d'irradiation chauffés à 220 K et 330 K pour les mélanges H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> 3 : 1 et H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> 10 : 3 : 1.

T(K)	H <sub>2</sub> CO : NH <sub>3</sub> 3 : 1 $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O : H <sub>2</sub> CO : NH <sub>3</sub> 10 : 3 : 1 $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Attributions	Molécules	Réf.
220	3363	3352	$\nu$ (NH)	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	(Bossa et al., 2009b)
	3299	3296	$\nu$ (NH)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	(Schutte et al., 1993)
	3207	3204	$\nu$ (NH)	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	(Bossa et al., 2009b)
	2972	2966	$\nu$ (CH)	POM	(Schutte et al., 1993)
	2911	2897	$\nu$ (CH)	POM	(Schutte et al., 1993)
	2161	2160	$\nu$ (NCO)	OCN <sup>-</sup>	(Raunier et al., 2003)
	1727	/	$\nu$ (CO)	HCOOH?	(Bisschop et al., 2007b)
	1689	1688	$\nu$ (CO)	HCOOH	(Bisschop et al., 2007b)
	1689	1688	$\nu$ (CO)	NH <sub>2</sub> COOH	(Bossa et al., 2009b)
	1590	1589	$\nu$ (COO <sup>-</sup> )	HCOO <sup>-</sup>	(Schutte et al., 1993)
1470	1484	$\delta$ (NH)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	(Schutte et al., 1993)	
1432	/	$\omega$ (CH <sub>2</sub> )	POM	(Schutte et al., 1993)	
1383	1385	$\delta$ (CH)	HCOO <sup>-</sup>	(Schutte et al., 1993)	
1349	1348	$\nu$ (COO <sup>-</sup> )	HCOO <sup>-</sup>	(Schutte et al., 1993)	
1237	1235	$\omega$ (CH)	POM	(Schutte et al., 1993)	
1100	1009	$\nu$ (CO)	POM	(Schutte et al., 1993)	
1063	1064	$\delta$ (CH)	HCOOH		
1017	1012	$\nu$ (CO/CN)	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	(Bossa et al., 2009b)	
936	934	$\nu$ (CO)	POM	(Schutte et al., 1993)	
910	906	$\nu$ (CO)	POM	(Schutte et al., 1993)	
-----					
330	2972	2969	$\nu$ (CH)	POM	(Schutte et al., 1993)
	2915	2903	$\nu$ (CH)	POM	(Schutte et al., 1993)
	1235	1232	$\omega$ (CH)	POM	(Schutte et al., 1993)
	1102	1099	$\nu$ (CO)	POM	(Schutte et al., 1993)
	913	910	$\nu$ (CO)	POM	(Schutte et al., 1993)

$\bar{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>) : Nombre d'onde. Modes de vibration :  $\nu$  élongation,  $\delta$  cisaillement,  $\omega$  déformation hors du plan.

5.4. ÉTUDE DU MÉLANGE H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> PAR PHOTOLYSE UV PUIS RÉCHAUFFEMENT

TABLEAU 5.7 – Composition et abondance des mélanges initiaux avant après irradiation à 25 K, puis après chauffage à 220 K et à 330 K.

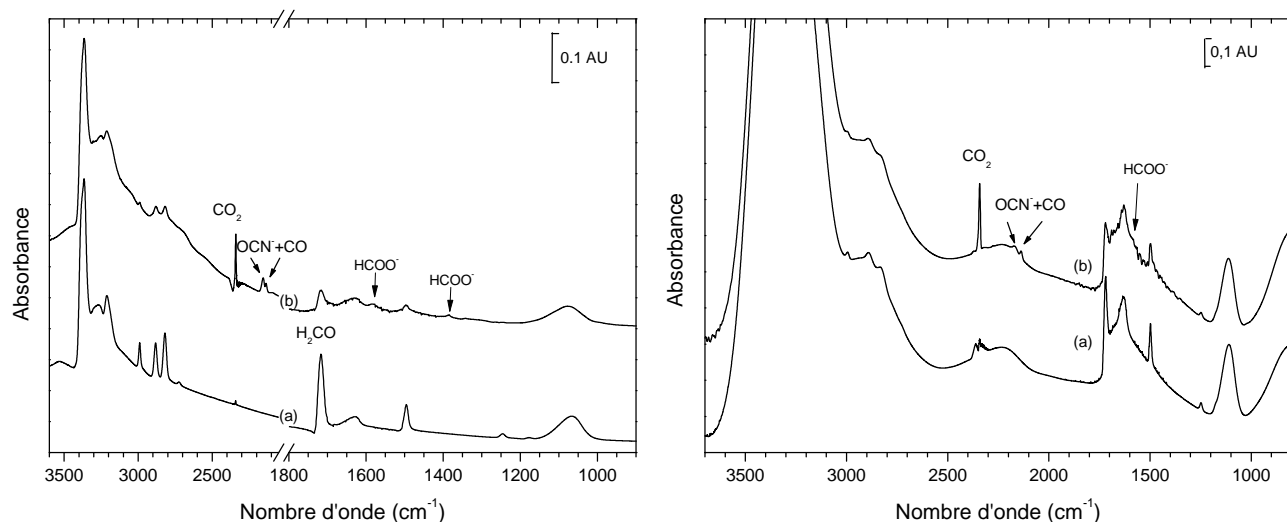
Molécules	H <sub>2</sub> CO :NH <sub>3</sub> 3 :1		H <sub>2</sub> CO :NH <sub>3</sub> 1 :3		H <sub>2</sub> O :H <sub>2</sub> CO :NH <sub>3</sub> 10 :3 :1		H <sub>2</sub> O :H <sub>2</sub> CO :NH <sub>3</sub> 10 :1 :3	
	N(Mol cm <sup>-2</sup> )	% <sup>a</sup>	N(Mol cm <sup>-2</sup> )	% <sup>a</sup>	N(Mol cm <sup>-2</sup> )	% <sup>a</sup>	N(Mol cm <sup>-2</sup> )	% <sup>a</sup>
Initiales								
H <sub>2</sub> CO	2.67 10 <sup>17</sup>		7.52 10 <sup>16</sup>		7.8 10 <sup>16</sup>		9.5 10 <sup>16</sup>	
NH <sub>3</sub>	7.11 10 <sup>16</sup>		1.81 10 <sup>17</sup>		3.34 10 <sup>16</sup>		2.11 10 <sup>17</sup>	
H <sub>2</sub> CO	1 10 <sup>17</sup>		1.87 10 <sup>16</sup>		4.7 10 <sup>16</sup>		5.4 10 <sup>16</sup>	
NH <sub>3</sub>	3.5 10 <sup>16</sup>		1.52 10 <sup>17</sup>		2.74 10 <sup>16</sup>		1.9 10 <sup>17</sup>	
CO <sub>2</sub>	8.84 10 <sup>15</sup>	5	4.7 10 <sup>15</sup>	8.4	3.7 10 <sup>15</sup>	12	7.4 10 <sup>15</sup>	18
OCN <sup>-</sup>	1.7 10 <sup>14</sup>	0.1	1.1 10 <sup>15</sup>	2	1.9 10 <sup>14</sup>	0.6	1 10 <sup>15</sup>	2.5
HNCO	7.95 10 <sup>13</sup>	0.05						
HCOO <sup>-</sup>	1.05 10 <sup>15</sup>	0.6	7.5 10 <sup>14</sup>	1.3	3.2 10 <sup>14</sup>	1	6.4 10 <sup>15</sup>	16
CO	2.92 10 <sup>16</sup>	17	4.14 10 <sup>15</sup>	7.3	3.9 10 <sup>15</sup>	12.4	6.3 10 <sup>15</sup>	15
POM	1.24 10 <sup>16</sup>	7.4						
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	2.5 10 <sup>16</sup>	9.4	6.93 10 <sup>15</sup>	12.2	1.4 10 <sup>15</sup>	4.5	1.03 10 <sup>15</sup>	2.5
OCN <sup>-</sup>			3.85 10 <sup>14</sup>	0.7	3.9 10 <sup>13</sup>	0.12	2 10 <sup>14</sup>	0.5
HCOO <sup>-</sup>	6.7 10 <sup>15</sup>	2.5	1.9 10 <sup>14</sup>	0.34	5 10 <sup>13</sup>	0.16	1.6 10 <sup>14</sup>	0.4
POM	6 10 <sup>22</sup>	22			1.8 10 <sup>15</sup>	6		
POM	9.2 10 <sup>14</sup>	0.4			1.8 10 <sup>14</sup>	0.6		
HMT			3.5 10 <sup>14</sup>	0.6			6 10 <sup>14</sup>	1.5

<sup>a</sup> :le rendement en pourcent après irradiation est calculé en fonction de la quantité de formaldéhyde qui a été photolysée, alors que le rendement pour les produits formés au cours du réchauffement est donné en fonction de la quantité de formaldéhyde initiale.

### 5.4.2 Irradiation d'un mélange $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$ 1 :3 avec et sans eau, puis réchauffement

#### L'irradiation à 25 K

Comme précédemment, nous avons étudié l'irradiation par des photons UV de ce mélange dans lequel l'ammoniac est en excès par rapport au formaldéhyde (3 :1), en présence ou en l'absence d'eau. La figure 5.9 montre les spectres infrarouge avant et après irradiation UV des mélanges à 25 K.



(i) Spectres infrarouge du mélange  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  1 :3 (a) avant et (b) après 4h d'irradiation UV, coupure de 2050 à 1800 pour élargissement de la zone 1800-900  $\text{cm}^{-1}$ .

(ii) Spectres infrarouge du mélange  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  10 :1 :3 (a) avant et (b) après 4h d'irradiation UV.

FIGURE 5.9 – Spectres infrarouge des mélanges  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  1 :3 et  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  10 :1 :3 avant et après irradiation UV.

Après 4h d'irradiation, nous pouvons observer que les photoproduits sont similaires à l'étude précédente où le formaldéhyde était en excès. Le tableau 5.8 reporte les fréquences observées sur le spectre IR et leurs attributions.

Nous observons après irradiation de  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  1 :3 qu'environ 80% du formaldéhyde et seulement environ 30 % de l'ammoniac sont consommés. L'hypothèse que nous avons formulée précédemment, sur une recombinaison plus rapide de  $\text{NH}_2^\bullet + \text{H}^\bullet$  par rapport à  $\text{HCO}^\bullet + \text{H}^\bullet$  peut être à la base de cette différence. En effet, lors d'irradiation les radicaux  $\text{NH}_2^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$  plus nombreux et plus proches auront d'autant plus de possibilité de se recombinaison pour reformer de l'ammoniac.

Par ailleurs après irradiation de la glace avec l'eau ( $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$ ), nous déterminons que 43% du formaldéhyde et seulement 10% d'ammoniac ont été consommés. La diminution du formaldéhyde dans le mélange en présence d'eau est donc divisée de 1.7 alors que celle de l'ammoniac est divisée par 1.6. La diminution est alors la même pour les deux molécules et prouve que la présence d'eau limite la photodissociation pour les deux molécules. Dans ce mélange là, où l'ammoniac est en excès, sa faible consommation peut être expliquée par la

## 5.4. ÉTUDE DU MÉLANGE H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> PAR PHOTOLYSE UV PUIS RÉCHAUFFEMENT

réaction de recombinaison des radicaux (NH<sub>2</sub><sup>•</sup>+ H<sup>•</sup>), ces derniers étant alors plus nombreux même sans eau dans le mélange.

A l'exception de CO, nous observons finalement que les produits issus de la photolyse du formaldéhyde dans les mélanges H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> 1 :3 et H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> 10 :1 :3 sont formés en plus grandes quantités et cet effet est accentué en présence d'eau (tableau 5.7) par rapport aux mélanges où H<sub>2</sub>CO était en excès. La forte consommation du formaldéhyde dans le mélange H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> 1 :3 a entraîné une importante formation de CO<sub>2</sub> mais également de OCN<sup>-</sup> et HCOO<sup>-</sup>. La formation des espèces ioniques s'explique comme précédemment par les réactions acide-base qui vont se produire entre les différents acides formés (HCOOH et HNCO) et l'excès d'ammoniac. Par ailleurs la formation du POM durant l'irradiation n'est pas observée en raison de la dilution du formaldéhyde dans la glace. H<sub>2</sub>CO qui est entouré de molécules d'ammoniac ne peut pas dans ces conditions polymériser. Les bandes du HMT ne sont pas non plus observées après irradiation à basse température.

Nous remarquons par contre que l'abondance des molécules formées dans la glace en présence d'eau, H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> 10 :1 :3, par rapport à la glace sans eau, est fortement modifiée. Notamment, les quantités de CO<sub>2</sub> et HCOO<sup>-</sup> sont calculées avec 18% et 16% respectivement en présence d'eau, alors que l'abondance est de seulement 8.4% et 1.3% respectivement sans présence d'eau dans la glace (tableau 5.7). Comme nous l'avons vu précédemment, les voies de formation de l'ion formiate et du dioxyde de carbone peuvent se faire via recombinaison de CO avec le radical OH, produit de la photolyse de H<sub>2</sub>O. Ainsi les quantités formées d'acide formique et de CO<sub>2</sub> sont fortement accrues.

### Chauffage jusqu'à 330 K

Après irradiation, les mélanges sont chauffés à 4 K min<sup>-1</sup> jusqu'à 330 K, voir les figures 5.10 et 5.11 et le tableau 5.9.

Lors du réchauffement, nous observons une augmentation des bandes caractéristiques de l'aminométhanol mais également celles de l'ion formiate à 1585 cm<sup>-1</sup> dans les deux mélanges de glace. Ces deux espèces commencent à diminuer à partir de 190 K. Les spectres à 220 K sont présentés sur les figures 5.10 et 5.11. L'aminométhanol, alors considéré comme une molécule réfractaire, est toujours observé grâce à ses bandes caractéristiques en IR à 1016, 3190, et 3352 cm<sup>-1</sup> dans le cas du mélange avec eau ou sans eau, bien qu'une partie soit sublimée en même temps que l'eau. Nous n'observons pas de trace de POM à 220 K. L'ion formiate reste également observé avec sa bande caractéristique à 1585 cm<sup>-1</sup>, son contre ion étant probablement NH<sub>4</sub><sup>+</sup> bien que la bande soit ici de faible intensité, voir le tableau 5.9.

Entre 220 K et 330 K, nous observons la disparition des bandes de l'aminométhanol entre 225-230 K, alors que la bande de l'ion formiate reste observable jusqu'à 300 K, température à laquelle nous commençons à observer deux nouvelles bandes à 1231 et 1007 cm<sup>-1</sup>. Ces bandes sont attribuées au HMT, dont le spectre IR de la molécule pure est montré sur la figure 5.2. La quantité maximale de HMT est observée à 330 K (figures 5.10 et 5.11). Le résidu organique est alors composé principalement d'hexaméthylénetétramine, sans trace de POM. Les quantités déterminées sont reportées dans le tableau 5.7 et les bandes IR observées dans le tableau 5.9 à 330 K. L'intensité des bandes étant très faible, nous ne pouvons pas exclure que d'autres produits puissent être présents avec HMT. (La bande large observée à 1050 cm<sup>-1</sup> est un artefact. Celui-ci a été corrigé lors des expériences ultérieures.)

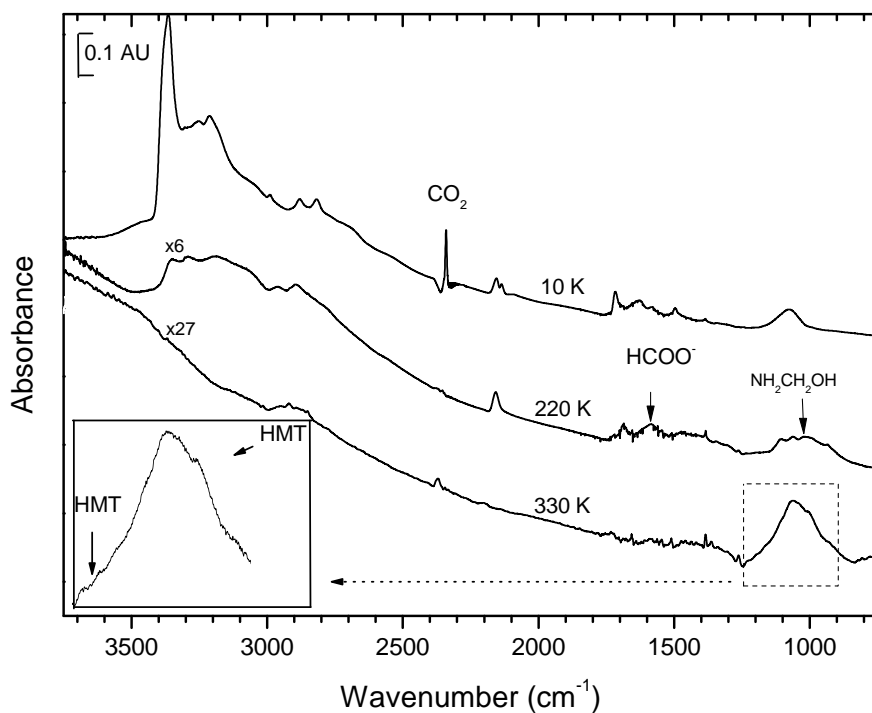


FIGURE 5.10 – Spectres infrarouge du mélange  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  1 :3 après 4h d’irradiation UV, après chauffage à 220 K et à 330 K.

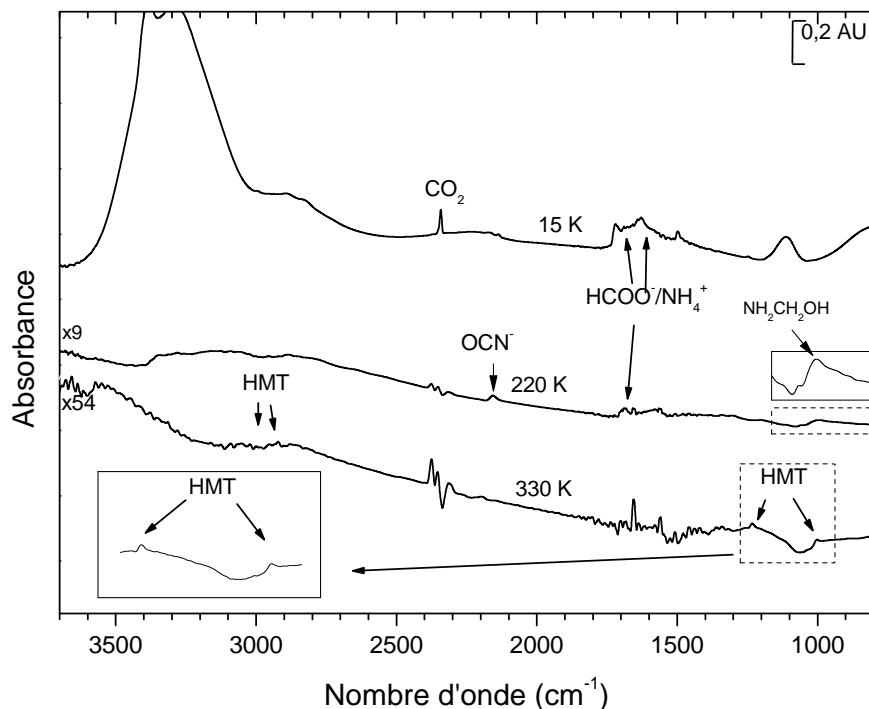


FIGURE 5.11 – Spectres infrarouge du mélange  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  10 :1 :3 après 4h d’irradiation UV, après chauffage à 220 K et à 330 K.

## 5.4. ÉTUDE DU MÉLANGE H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> PAR PHOTOLYSE UV PUIS RÉCHAUFFEMENT

TABLEAU 5.8 – Nombres d’onde et attributions des bandes IR observées sur les spectres avant (**en gras**) et après 240 min d’irradiation pour les mélanges de glace H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> 1 :3 et H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> 10 :1 :3.

H <sub>2</sub> CO : NH <sub>3</sub> 1 :3 $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	H <sub>2</sub> O : H <sub>2</sub> CO : NH <sub>3</sub> 10 :1 :3 $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Attribution	Molécule	Réf.
/	3350-3100	$\nu(\text{OH})$	<b>H<sub>2</sub>O</b>	(Hudgins et al., 1993)
3310-3010		$\nu(\text{OH})$	CH <sub>3</sub> OH	(Hudgins et al., 1993)
3366	3387	$\nu(\text{NH})$	<b>NH<sub>3</sub></b>	(Kerkhof et al., 1999)
3268	/	$\nu(\text{NH})$	<b>NH<sub>3</sub></b>	(Kerkhof et al., 1999)
3211	/	$\nu(\text{NH})$	<b>NH<sub>3</sub></b>	(Kerkhof et al., 1999)
2989	2996	$\nu(\text{CH})$	<b>H<sub>2</sub>CO</b>	(Schutte et al., 1993)
2882	2889	$\nu(\text{CH})$	<b>H<sub>2</sub>CO</b>	(Schutte et al., 1993)
2819	2824	$\nu(\text{CH})$	<b>H<sub>2</sub>CO</b>	(Schutte et al., 1993)
2723	/	$\nu(\text{CH})$	<b>H<sub>2</sub>CO</b>	(Schutte et al., 1993)
2341	2342	$\nu(\text{CO})$	CO <sub>2</sub>	(Gerakines et al., 1996)
2276	2276	$\nu(\text{NCO})$	HOCN	
2156	2170	$\nu(\text{NCO})$	OCN <sup>-</sup>	(Raunier et al., 2003)
2135	2137	$\nu(\text{CO})$	CO	(Gerakines et al., 1996)
2090	/	$\nu(\text{CN})$	HCN	
/	1852	$\nu(\text{C=O})$	HCO•	
1718	1721	$\nu(\text{C=O})$	<b>H<sub>2</sub>CO</b>	(Schutte et al., 1993)
1691	1686	$\nu(\text{C=O})$	HCOOH ?	(Bisschop et al., 2007b)
1691	1686	$\nu(\text{C=O})$	NH <sub>2</sub> COOH ?	(Bossa et al., 2009b)
1628	1630	$\delta(\text{NH})$	<b>NH<sub>3</sub></b>	(Kerkhof et al., 1999)
1583	1585	$\nu(\text{COO}^-)$	HCOO <sup>-</sup>	(Schutte et al., 1993)
1497	1498	$\delta(\text{CH}_2)$	<b>H<sub>2</sub>CO</b>	(Schutte et al., 1993)
1384	1385	$\delta(\text{CH})$	HCOO <sup>-</sup>	(Schutte et al., 1993)
1342	1352	$\delta(\text{CH})$	HCOO <sup>-</sup>	(Schutte et al., 1993)
1246	1249	$\rho(\text{CH}_2)$	<b>H<sub>2</sub>CO</b>	(Schutte et al., 1993)
1178	1175	$\nu(\text{CO})$	<b>H<sub>2</sub>CO</b>	(Schutte et al., 1993)
1070	1112	$\omega(\text{NH})$	<b>NH<sub>3</sub></b>	(Kerkhof et al., 1999)
1035 large	/	$\nu(\text{CO})$	CH <sub>3</sub> OH	(Hudgins et al., 1993)
/	780		<b>H<sub>2</sub>O</b>	(Hudgins et al., 1993)

$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$  : Nombre d’onde. Modes de vibration :  $\nu$  élongation,  $\delta$  cisaillement,  $\rho$  balancement,  $\omega$  déformation hors du plan.

TABLEAU 5.9 – Nombres d'onde et attributions des bandes IR observées sur les spectres après 240 min d'irradiation chauffés à 220 K et 330 K pour les mélanges de glace H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> 1 : 3 et H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> 10 : 1 : 3.

T(K)	H <sub>2</sub> CO : NH <sub>3</sub> 1 : 3 $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O : H <sub>2</sub> CO : NH <sub>3</sub> 10 : 1 : 3 $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Molécule	Réf.
220	3352	3346	$\nu$ (NH)	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	(Bossa et al., 2009b)
	3294	3281	$\nu$ (NH)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	(Schutte et al., 1993)
	3190	3183	$\nu$ (NH)	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	(Bossa et al., 2009b)
	2959	2954	$\nu$ (CH) ?		
	2911	2897	$\nu$ (CH) ?		
	2158	2157	$\nu$ (NCO)	OCN <sup>-</sup>	(Raunier et al., 2003)
	1689	1685	$\nu$ (CO)	HCOOH	
	1585	1586	$\nu$ (COO <sup>-</sup> )	HCOO <sup>-</sup>	(Schutte et al., 1993)
	1474	1480	$\delta$ (OH)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ?	(Schutte et al., 1993)
	1386	1390	$\delta$ (CH)	HCOO <sup>-</sup>	(Schutte et al., 1993)
330	1349	1349	$\nu$ (COO <sup>-</sup> )	HCOO <sup>-</sup>	(Schutte et al., 1993)
	1107	1105	$\nu$ (CO)/(CN) ?		
	1062	1060	$\delta$ (CH)	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	(Bossa et al., 2009b)
	1016	1004	$\nu$ (CO/CN)	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	(Bossa et al., 2009b)
	989	994	$\nu$ (CO)/(CN) ?		
	910	906	$\nu$ (CO)/(CN) ?		
	2921	2919	$\nu$ (CH)	HMT	(Bernstein et al., 1995)
	1231	1233	$\omega$ (CH)	HMT	(Bernstein et al., 1995)
	1007	1002	$\nu$ (CN)	HMT	(Bernstein et al., 1995)

$\bar{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>) : Nombre d'onde. Modes de vibration :  $\nu$  élongation,  $\delta$  cisaillement,  $\omega$  déformation hors du plan.



### 5.4.3 Discussion sur l'irradiation UV

Nous avons montré que le rapport entre formaldéhyde/ammoniac influe non seulement sur la formation du POM à basse température et sur la quantité des photo-produits observés mais également sur la composition du résidu à haute température. Si le formaldéhyde est en excès dans le mélange, le POM est le composant du résidu obtenu à 300 K. Si c'est l'ammoniac qui est en excès, le résidu est composé de HMT. Par ailleurs, lors de mélanges à partir du méthanol/ammoniac et eau, des expériences ont montré que 4h d'irradiations ne sont pas suffisantes pour observer la formation du HMT et/ou du POM dans le résidu à 330 K, une plus longue exposition (12h) aux photons UV est en effet nécessaire pour la formation du formaldéhyde (Bernstein et al., 1995; Muñoz Caro and Schutte, 2003; Cottin et al., 2001a). Nous avons donc montré que l'irradiation d'un mélange  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 : \text{H}_2\text{O}$ , en excès d'ammoniac conduisait plus efficacement à la formation du HMT que l'irradiation de mélange  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3 : \text{H}_2\text{O}$ . Ceci confirme l'hypothèse formulée par Bernstein et al. (1995) qui supposaient que le formaldéhyde était une des molécules clés dans la synthèse du HMT.

D'après le mécanisme proposé par Bernstein et al. (1995), la première étape est la photolyse du méthanol en formaldéhyde, puis la réactivité du formaldéhyde avec l'ammoniac conduit à la formation de l'imine ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ) intermédiaire menant ensuite par polymérisation au HMT. La formation de l'imine s'avère néanmoins limitée par une énergie d'activation élevée. Bernstein et al. (1995) ont proposé que la formation de la méthylènimine pouvait être induite par un autre intermédiaire produit au cours de l'irradiation qui permettrait alors le franchissement de la barrière énergétique. Néanmoins, après l'irradiation du mélange  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  1 :3, nous n'avons pas observé de molécules susceptibles de donner la méthylènimine par la suite, mais nous avons cependant observé dans notre résidu le HMT. Cet intermédiaire pourrait alors être l'aminométhanol découlant de la réaction thermique entre le formaldéhyde et l'ammoniac dès 50 K. En 2001, Walch et al. émettent l'hypothèse que dans la glace la réaction peut se produire seulement si la réaction est catalysée avec un acide. La barrière énergétique relative à la déshydratation de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  en phase solide dans l'eau est dans ces conditions d'environ  $155 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ils proposent alors le mécanisme suivant :

- i. la réaction acide base :  $\text{AH} + \text{B} \rightarrow \text{A}^- \text{BH}^+$  ;
- ii. la formation de l'aminométhanol :  $\text{H}_2\text{CO} + \text{NH}_3 + \text{BH}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{NCH}_2\text{OH}_2^+ + \text{B}$  ;
- iii. la déshydratation de l'aminométhanol  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{OH}_2^+ + \text{A}^- \rightarrow \text{CH}_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} + \text{AH}$ .

Partant de l'hypothèse de Walch et al. (2001), cette espèce acide devrait être un des produits de la photolyse UV du mélange  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3 : \text{H}_2\text{O}$  ou du mélange  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  puisque dans les deux cas le HMT est observé dans le résidu. Ainsi, à partir des études relatives à l'irradiation UV du méthanol et du mélange formaldéhyde/ammoniac, il semble que cet acide commun soit l'acide formique.  $\text{HCOOH}$  est en effet présent dans l'ensemble de nos expériences et en particulier dans celle où l'ammoniac est en excès. L'acide formique est également un photo-produit de l'irradiation UV du méthanol et du formaldéhyde et sa formation est accrue en présence d'eau.

Afin de vérifier l'hypothèse de la déshydratation de l'aminométhanol en présence d'acide, et que la formation du HMT résultait d'un processus thermique (puisque en aucun cas HMT est observé après irradiation à basse température), nous nous sommes intéressés dans la partie suivante au cas du réchauffement d'une glace contenant  $\text{NH}_3 : \text{H}_2\text{CO} : \text{HCOOH}$ .

## 5.5 Étude du mélange thermique homogène $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 : \text{HCOOH}$

Une première étude sur le réchauffement d'un mélange de  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 : \text{HCOOH}$  avec un ratio 1 :6 :1 a été réalisée. Les réactifs sont préparés dans deux rampes de mélange séparées ; l'une pour l'ammoniac et l'autre pour le formaldéhyde et l'acide formique, afin d'éviter une réaction en phase gazeuse entre le formaldéhyde et l'ammoniac ou entre l'acide formique et l'ammoniac. Les réactifs sont ainsi co-déposés à 15 K sur le porte échantillon produisant le mélange homogène souhaité. Le spectre IR de la figure 5.12 à 15 K (en bleu) est celui lors du dépôt de notre analogue de glace.

Il n'est pas possible dans ce mélange de quantifier les réactifs ainsi déposés car comme nous pouvons le remarquer sur la figure 5.12, l'acide formique a déjà commencé à réagir avec l'ammoniac à 15 K. En effet l'observation de la bande intense à  $1585 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique du mode d'élongation  $\text{COO}^-$  de l'ion  $\text{HCOO}^-$ . De plus les bandes caractéristiques du formaldéhyde sont masquées par celles de l'acide formique vers  $1720 \text{ cm}^{-1}$  et par le sel formé vers  $1490 \text{ cm}^{-1}$ . Sans subir d'irradiation UV à basse température, l'analogue de glace est lentement chauffé à  $4 \text{ K min}^{-1}$  jusqu'à 330 K.

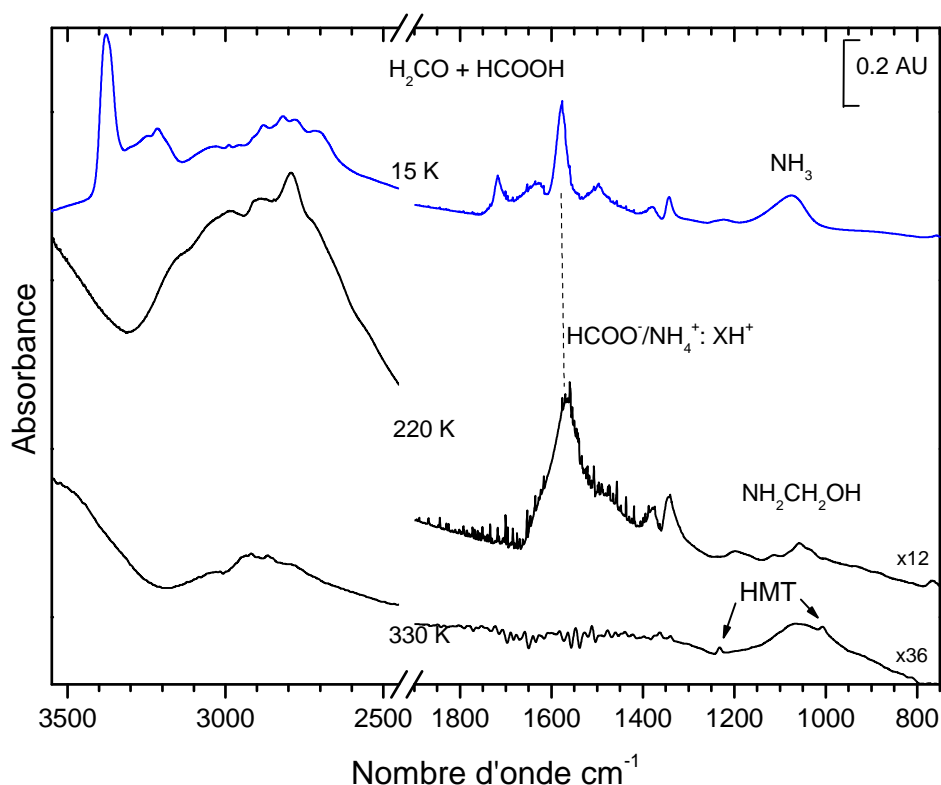
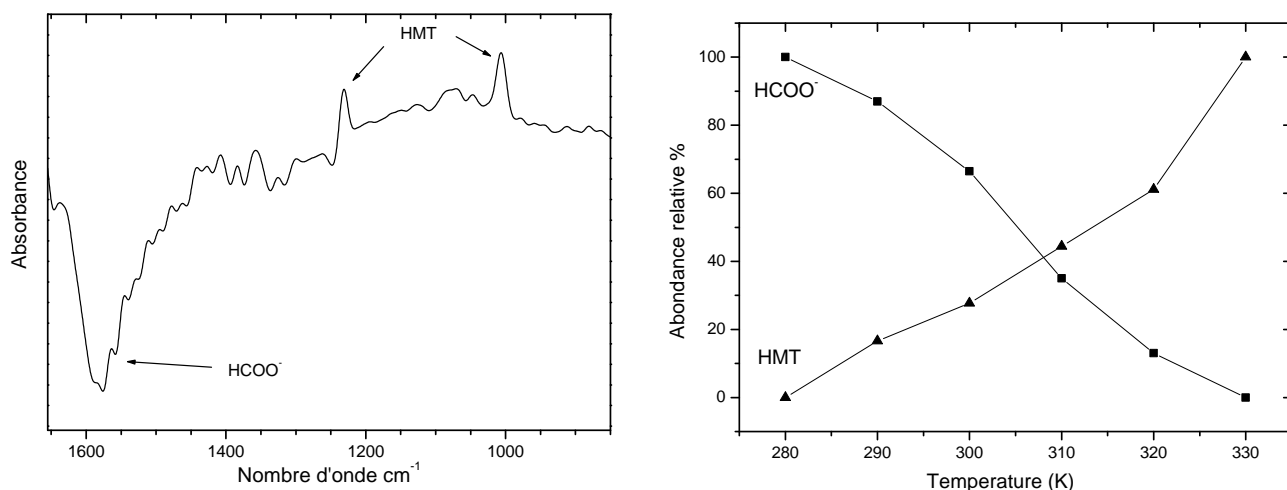


FIGURE 5.12 – Spectres IR d'un analogue de glace de  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 : \text{HCOOH}$  1 :6 :1 chauffé entre 15 K et 330 K. (La bande large à  $1050 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre à 330 K est dû a un artefact)

Les spectres à 220 K et 330 K sont présentés sur la figure 5.12. Nous observons durant le réchauffement la diminution des réactifs et la formation de l'amminométhanol vers 70-80 K ainsi que l'augmentation des bandes du formiate d'ammonium ( $\text{HCOO}^- \text{NH}_4^+$ ). A 220 K, nous

## 5.5. ÉTUDE DU MÉLANGE THERMIQUE HOMOGENÈNE $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 : \text{HCOOH}$



(i) Spectre infrarouge de différence entre 330 K et 300 K pour le mélange  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 : \text{HCOOH}$  1 : 6 : 1.

(ii) Évolution thermique des abondances relative de  $\text{HCOO}^-$  et HMT entre 280 K et 330 K.

FIGURE 5.13 – Relation entre HMT et  $\text{HCOO}^-$  lors de la formation suspectée de HMT, entre 280 K et 330 K.

observons encore les bandes de l'aminométhanol alors piégé dans la glace mais également celles caractéristiques de l'ion formiate. Finalement, nous observons à 330 K le HMT caractérisé par ses bandes IR à 1007 et 1235  $\text{cm}^{-1}$ , sur le spectre de la figure 5.12. Sans surprise, le POM n'est pas observé à partir de ce mélange, puisque l'ammoniac est en large excès.

A partir des spectres infrarouge il est difficile de déterminer à quel moment le HMT s'est formé. Cependant, nous observons qu'à 290 K, et après perte de la quasi totalité de la matière initiale, les bandes infrarouge de  $\text{HCOO}^-$  à 1585, 1389 et 1345  $\text{cm}^{-1}$  restent observables avec une bande large à 1460  $\text{cm}^{-1}$ . Cette espèce ne peut pas être associée à  $\text{NH}_4^+$  puisque la température de sublimation de  $\text{HCOO}^- \text{NH}_4^+$  est de l'ordre de 240 K  $\pm$  10 K suivant l'environnement. Dans la figure 5.13, les absorbances relatives aux bandes IR de  $\text{HCOO}^-$  et de HMT entre 280 K et 330 K sont reportées et comparées avec le spectre de différence des spectres IR entre 300 K et 330 K. Le contre ion de  $\text{HCOO}^-$  que nous désignerons par  $\text{XH}^+$ , entre 250 K et 300 K semble alors être le précurseur de HMT dans notre expérience.

Le même mélange avec un excès d'eau a été également réalisé afin d'avoir un analogue plus représentatif d'une glace interstellaire pour savoir si la réaction est également possible dans l'eau. Nous avons déposé et réchauffé à 4 K/min une glace de composition  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 : \text{HCOOH}$  10 : 1 : 6 : 1. Dans ces conditions, comme précédemment nous observons la formation du HMT dès 290 K. Cependant, la quantité maximale de HMT observée à 330 K est inférieure à la quantité observée en l'absence d'eau.

### Hypothèse pour la formation du HMT

La formation du HMT dans les résidus issus de mélanges  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 : \text{HCOOH}$  avec ou sans eau implique que sa formation est purement thermique à partir de ces molécules spécifiques. Puisque nous observons l'aminométhanol durant le réchauffement, celui-ci pourrait se déshydrater en présence de  $\text{HCOOH}$  comme le proposaient Walch et al. (2001). Alors que

Bernstein et al. (1995) supposaient que le HMT se formait à basse température, ces bandes caractéristiques ne sont observables qu'à partir de 300 K. Ainsi nous avons émis l'hypothèse que HMT puisse se former juste après la déshydratation de l'aminométhanol. Dans ce cas là, la présence sur le spectre infrarouge de l'espèce  $XH^+$  avec la bande à  $1585\text{ cm}^{-1}$  de  $HCOO^-$  jusqu'à 300 K pourrait impliquer que le HMT protoné soit le contre ion, donnant alors  $HMTH^+$ . Seulement malgré la corrélation observée entre les espèces  $HCOO^-$  et HMT (figure 5.13), et afin de négliger aucune piste, cette espèce inconnue restera nommée  $HCOO^-XH^+$  jusqu'à sa caractérisation.

En conclusion, cette première étude montre que la formation du HMT est possible lors du réchauffement d'un analogue de glace non irradié contenant  $H_2CO : NH_3 : HCOOH$ . Cependant, plusieurs questions sur le mécanisme de HMT demeurent en suspens : à quelle température celui-ci se forme t'il ? quels sont les intermédiaires ? quelles sont les énergies d'activation ? pourquoi n'est-il pas observé dans le MIS ? est ce que les autres acides détectés dans les glaces interstellaires peuvent également mener à sa formation ?

Afin de répondre à toutes ces questions, nous nous sommes intéressés à l'évolution par couche du système ammoniac/formaldéhyde/acide formique afin de mieux comprendre le mécanisme de formation du HMT au cours du réchauffement de l'analogue.

## 5.6 L'étude par couche du mélange thermique $\text{H}_2\text{CO} :$ $\text{NH}_3 : \text{HCOOH}$

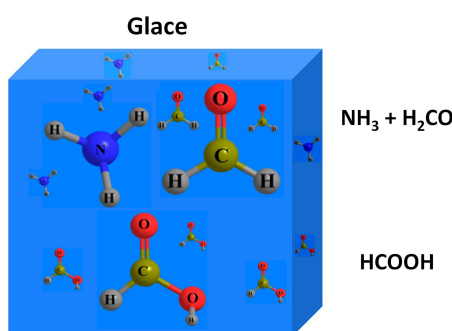
Afin donc de mieux comprendre le mécanisme de formation du HMT, à partir du formaldéhyde de l'ammoniac et de l'acide formique, nous avons entrepris une étude par couche. L'intérêt est de séparer les intermédiaires successifs de la réaction de formation du HMT et n'avoir que des réactions bi-moléculaires se déroulant au sein de notre glace.

Cette étude a été faite en collaboration avec le Docteur Albert Rimola de l'Université de Barcelone qui a réalisé les calculs quantiques, que je présenterais conjointement aux études expérimentales.

### 5.6.1 Identification du premier intermédiaire : l'aminométhanol

L'objectif en travaillant avec deux couches est d'isoler d'abord l'aminométhanol dans une couche et d'étudier ensuite sa réactivité avec l'acide placé dans l'autre couche. En effet l'aminométhanol n'étant ni une molécule commerciale ni stable à température ambiante, elle est synthétisée *in situ* à basse température via le protocole établi par Bossa et al. (2009b). Ce système de couche permet également de limiter la réactivité entre l'acide formique et l'ammoniac et donc la formation du formiate d'ammonium est inhibée.

La glace formée au dépôt peut être schématisée ainsi :



(5.5)

Cette disposition dans la glace permet de former en premier l'aminométhanol dans la couche supérieure, puis la température augmentant, l'acide formique diffusera au travers de cette première couche et viendra réagir avec l'aminométhanol.

### Suivi infrarouge

$\text{HCOOH}$  est déposé en premier sur le porte échantillon à 10 K, puis l'ammoniac et le formaldéhyde sont co-déposés avec un ratio d'environ 4 :1 respectivement, afin d'éviter la formation du POM. (Le mélange sera écrit  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3/\text{HCOOH}$  voulant dire que  $\text{HCOOH}$  est dans la couche du dessous de celle de  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$ ).

La figure 5.14 montre les spectres IR du mélange lors du dépôt et lors du réchauffement de la glace contenant  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3/\text{HCOOH}$ . Dans le tableau 5.10 sont reportées les fréquences de vibration avec leurs attributions, associées à chaque espèce initiale ou formée au cours du réchauffement.

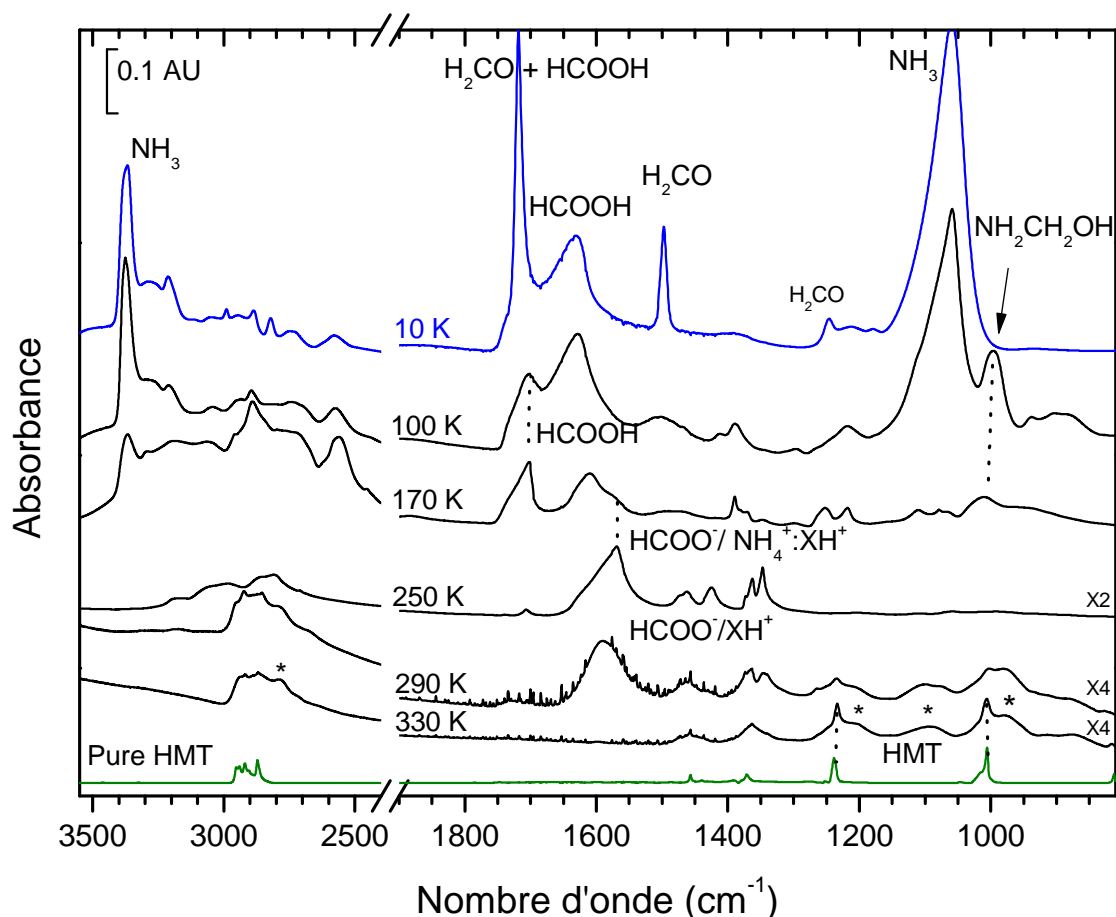


FIGURE 5.14 – Spectres infrarouge d’une glace  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  dans la couche supérieure et  $\text{HCOOH}$  dans la couche inférieure, à 10, 100, 170, 250, 290 et 330 K, ce dernier à 330 K est comparé avec le spectre du HMT pur. Les étoiles sont attribuées à un polymère de  $\text{CH}_2\text{NH}$  le polyméthylénimine PMI.

A 10 K, les bandes IR caractéristiques du formaldéhyde, de l’ammoniac et de l’acide formique sont bien définies comme reportées dans le tableau 5.10. Les quantités de formaldéhyde et d’ammoniac dans le mélange sont déterminées à partir de leurs densités de colonne estimées sur les modes de vibration à  $1499 \text{ cm}^{-1}$  pour le formaldéhyde et à  $1070 \text{ cm}^{-1}$  pour l’ammoniac. Ce rapport  $\text{H}_2\text{CO}/\text{NH}_3$  est de  $8 \cdot 10^{17} \text{ molécules cm}^{-2} / 3.6 \cdot 10^{18} \text{ molécules cm}^{-2}$  soit un rapport de 1/4.5. Nous pouvons tout de même remarquer une différence entre le spectre de dépôt de la glace  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 : \text{HCOOH} 1 : 6 : 1$  de la figure 5.12 et celui de la figure 5.14. La séparation en couche permet de fortement diminuer la réaction formant  $\text{HCOO}^- \text{NH}_4^+ : \text{XH}^+$  ce qui simplifie et clarifie le spectre IR.

Le mélange est ensuite lentement réchauffé à  $4 \text{ K min}^{-1}$  de 10 K jusqu’à 330 K.

Dés 40 K, nous observons la formation de l’aminométhanol à partir de sa bande caractéristique située dans l’épaule de la bande de l’ammoniac à  $1001 \text{ cm}^{-1}$ , le mode d’élongation NH de l’aminométhanol étant malheureusement masqué par la bande de l’ammoniac vers  $3372 \text{ cm}^{-1}$ . Nous remarquons alors que l’acide dans la couche du dessous catalyse la réaction de l’ammoniac sur le formaldéhyde puisque la réaction sans acide commence normalement vers

## 5.6. L'ÉTUDE PAR COUCHE DU MÉLANGE THERMIQUE $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 : \text{HCOOH}$

60-70 K. Le mélange désiré à deux corps de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}/\text{HCOOH}$  est ainsi obtenu.

A partir de 90 K nous n'observons plus aucune bande du formaldéhyde. A 100 K, sur le spectre présenté sur la figure 5.14 nous observons la bande caractéristique de l'aminométhanol à  $1007\text{ cm}^{-1}$  qui semble être à son maximum. A cette même température, nous pouvons remarquer que très peu de formiate d'ammonium s'est formé et que l'acide est encore observé sous sa forme neutre avec ses bandes caractéristiques à  $1715$  et  $1632\text{ cm}^{-1}$  (Bisschop et al., 2007b) (tableau 5.10).

A 170 K, nous distinguons encore très bien les bandes de l'aminométhanol, bien que la sublimation de l'excès d'ammoniac vers 130 K entraîne une perte de matière. L'acide reste présent sous sa forme neutre dans la couche inférieure et présente un dédoublement de sa bande de vibration du mode d'élongation  $\text{C}=\text{O}$  à  $1715$  et  $1632\text{ cm}^{-1}$  dû au changement de phase dans la glace. Néanmoins une partie de l'acide a réagi avec l'ammoniac formant  $\text{HCOO}^-\text{NH}_4^+$  dont nous distinguons les bandes dans l'épaule à  $1572\text{ cm}^{-1}$ , mais également à  $1350\text{ cm}^{-1}$  (tableau 5.10). L'aminométhanol commence à disparaître à 190 K, à la même température où les bandes de l'acide formique diminuent également.

A 250 K, nous observons une intense bande large à  $1572\text{ cm}^{-1}$  due à l'ion  $\text{HCOO}^-$ . Comme nous l'avons vu précédemment, le contre ion de  $\text{HCOO}^-$  peut être  $\text{NH}_4^+$ , mais seulement jusqu'à 260 K (dû à sa température de sublimation et à l'effet d'environnement), le contre ion est alors l'espèce indéterminée  $\text{XH}^+$ . En effet, trois bandes sont observées dans la zone  $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  alors que seulement deux appartiennent à  $\text{NH}_4^+$  (voir le tableau 5.10). Nous ne pouvons pas observer ces bandes sur le spectre de la figure 5.12 car cette espèce était formée en trop faible quantité. La bande à  $1472\text{ cm}^{-1}$  est alors attribuée à cette espèce cationique indéterminée  $\text{XH}^+$ . Entre 265 et 285 K, seules les bandes de  $\text{HCOO}^-\text{XH}^+$  à  $1572$ ,  $1472$ ,  $1365$ , et  $1347\text{ cm}^{-1}$  sont observables (tableau 5.10). A 290 K, les bandes caractéristiques de HMT commencent à apparaître, comme en témoignent les bandes situées à  $1007$  et  $1234\text{ cm}^{-1}$  et à 330 K, le HMT est formé en quantité maximale alors que les bandes IR de l'espèce intermédiaire ont disparu.

Nous pouvons remarquer que globalement les changements observés sur le spectre infrarouge sont les mêmes que ceux du mélange précédent, où nous étions partis d'un mélange homogène ( $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 : \text{HCOOH}$ ).

Les bandes IR sont néanmoins mieux définies et l'intérêt majeur de travailler en couches (séparation des intermédiaires réactionnels) est atteint. Ainsi, l'aminométhanol est bien le premier intermédiaire dans la formation du HMT puisque sans acide la réaction entre l'ammoniac et le formaldéhyde ne mène pas à la formation du HMT.

Cependant, le résidu à 330 K ne contient pas seulement du HMT comme nous pouvons le voir sur le spectre à 330 K de la figure 5.14. Des bandes IR, dans la région des modes d'élongation  $\text{C-N}$  et de déformation  $\text{CH}_2$  (à  $1210$ ,  $1094$  et  $981\text{ cm}^{-1}$ ) mais également dans la région des modes d'élongation  $\text{CH}$  (à  $2785\text{ cm}^{-1}$ ), sont observées et désignées par des étoiles sur la figure 5.14 (tableau 5.10). Ces bandes sont attribuées à un polymère de l'imine  $\text{CH}_2\text{NH}$  qui se formerait durant la réaction formant le polyméthylènimine, PMI de structure  $(-\text{CH}_2-\text{NH}-)_n$ . La méthylènimine n'est en effet pas observée durant la réaction mais est néanmoins suspectée d'être un intermédiaire dans la formation du HMT. Cette polymérisation peut être comparée à la formation du POM  $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$  à partir du formaldéhyde (Schutte et al., 1993). De plus, le même type de polymère a déjà été observé dans une glace constituée de  $\text{CH}_2\text{NH}$  et de  $\text{CN}^-$  (Danger et al., 2011). Dans ce cas là, c'est l'ion  $\text{CN}^-$  qui amorce la réaction de polymérisation

TABLEAU 5.10 – Nombres d’onde et attributions des bandes IR observées sur les spectres du mélange H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub>/HCOOH au cours du réchauffement à 10 K, 170 K, 250 K et 330 K.

T. (K)	Molécules	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Attributions	Ref.	T. (K)	Molécules	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Ref.
10	NH <sub>3</sub>	3372 s	$\nu(\text{NH})$	1	250	HCOO <sup>-</sup>	1572 s	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	5
	NH <sub>3</sub>	3284 m,b	$\nu(\text{NH})$	1		HCOO <sup>-</sup>	1365 m	$\delta_s(\text{CH})$	5
	NH <sub>3</sub>	3215 m	$\nu(\text{NH})$	1		HCOO <sup>-</sup>	1347 m	$\delta_{as}(\text{CH})$	5
	NH <sub>3</sub>	1070 vs	$\omega(\text{NH})$	1		HCOO <sup>-</sup> XH <sup>+</sup> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3300-3000	$\nu(\text{NH})$	6
	H <sub>2</sub> CO	2994 m	$\nu(\text{CH})$	2		HCOO <sup>-</sup> XH <sup>+</sup> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3000-2680 b	$\nu(\text{CH})$	6
	H <sub>2</sub> CO	2889 m	$\nu(\text{CH})$	2		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1467 m		6
	H <sub>2</sub> CO	2821 m	$\nu(\text{CH})$	2		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1427 m		
	H <sub>2</sub> CO	1717 vs	$\nu(\text{C=O})$	2		HCOO <sup>-</sup> XH <sup>+</sup>	3000-2780 b	$\nu(\text{CH})$	
	H <sub>2</sub> CO	1499 s	$\delta(\text{CH}_2)$	2		HCOO <sup>-</sup>	1572 s	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	5
	H <sub>2</sub> CO	1247 w	$\rho(\text{CH}_2)$	2		HCOO <sup>-</sup>	1365 m	$\delta_s(\text{CH})$	5
	HCOOH	3100 b	$\nu_s(\text{OH})$	3		HCOO <sup>-</sup>	1347 m	$\delta_{as}(\text{CH})$	5
	HCOOH	2950 m,b	$\nu_s(\text{CH})$	3		XH <sup>+</sup>	1472 m		
HCOOH	2750 m,b	$\nu_s(\text{OH})$	3						
HCOOH	2572 m,b	$\nu_s(\text{OH})$	3						
HCOOH	1715 s	$\nu(\text{C=O})$	3						
HCOOH	1632 s,b	$\nu(\text{C=O})$	3						
HCOOH	1210 w,b	$\nu(\text{CO})$	3						
170	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	3372 s	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$	4					
	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	2894 s	$\nu_s(\text{CH}_2)$	4					
	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1480 w,b	$\delta(\text{CH}_2), \delta(\text{OH})$	4					
	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1391 m	$\tau\omega(\text{CH}_2)$	4					
	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1250 m	$\omega(\text{CH})$	4					
	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1100 w	$\nu(\text{CN}), \nu(\text{CO})$	4					
	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1009 m,b	$\nu(\text{CN}), \nu(\text{CO})$	4					
	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	953 b	$\tau\omega(\text{CH})$	4					

Références : 1 : Kerkhof et al. (1999), 2 : Schutte et al. (1993), 3 : Bisschop et al. (2007b), 4 : Bossa et al. (2009b), 5 : Schutte et al. (1999), 6 : Muñoz Caro and Schutte (2003), 7 : Bernstein et al. (1994). Modes de vibration :  $\nu$  élongation,  $\delta$  cisaillement,  $\rho$  balancement,  $\omega$  déformation hors du plan. *as* : mode anti-symétrique, *s* : mode symétrique. Intensité : très intense (vs), intense (s), moyen (m), faible (w), très faible (ww) et large (b).  $\bar{\nu}$  = Nombre d’onde.



## 5.6. L'ÉTUDE PAR COUCHE DU MÉLANGE THERMIQUE H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> : HCOOH

de la méthylènimine.

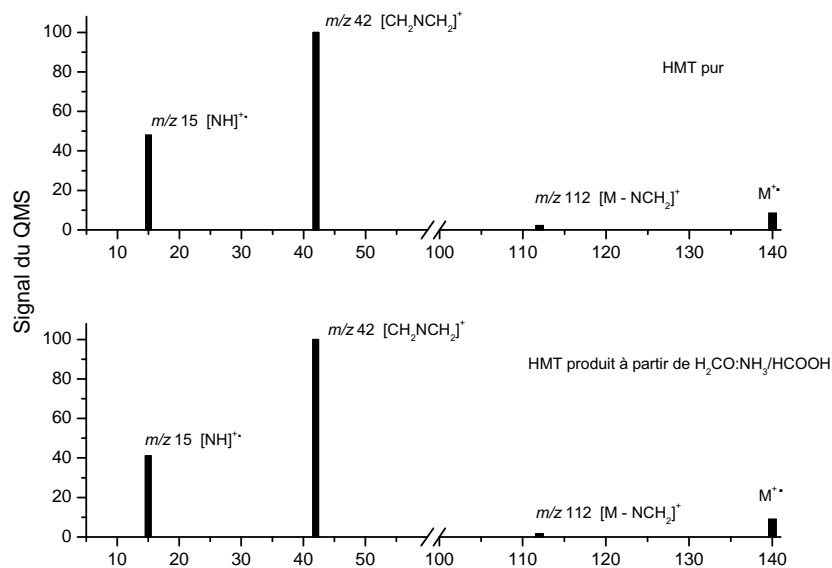


FIGURE 5.15 – Spectre de masse du HMT pur et spectre de masse du HMT produit par la réaction de H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub>/HCOOH

La réaction est également suivie par spectrométrie de masse afin de caractériser les espèces formées dans le résidu. Le spectre de masse est ainsi enregistré entre 330 K et 400 K, lors du réchauffement d'une glace H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub>/HCOOH, voir sur la figure 5.15. Le spectre de masse a été comparé avec celui du HMT commercial déposé dans les mêmes conditions expérimentales. Nous remarquons une parfaite correspondance entre les signaux du QMS, confirmant sans aucun doute la formation de la molécule de HMT dans notre mélange.

Nous confirmons également la formation de l'aminométhanol et du HMT à partir d'une glace où les couches d'aminométhanol et d'acide formique sont inversées par rapport au mélange précédent. Les quantités formées sont tout de même plus faibles puisque dans ce cas là l'acide est dans la couche supérieure, et ne peut donc pas diffuser au travers de la couche d'aminométhanol.

Le formation de l'aminométhanol à partir du mélange en couche H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub>/HCOOH, a été également étudié à l'aide de calculs quantiques. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

### Confirmation de NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH comme intermédiaire : calcul quantique

La formation de l'aminométhanol a été modélisée théoriquement par des calculs DFT dans le but de déterminer les paramètres énergétiques associés à sa formation ( $\Delta_{rel}G$ , Ea...) dans notre mélange. Les profils des surfaces d'énergie potentielle (SEP) sont montrés sur la figure 5.16 et dans le tableau 5.11 sont reportées les énergies libres ( $\Delta_{rel}G$ ) pour chaque point stationnaire calculé à T= 10 K (température initiale de l'expérience), 70 K (température à laquelle NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH commence à se former) et à 170 K (température à laquelle NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH est complètement formé).

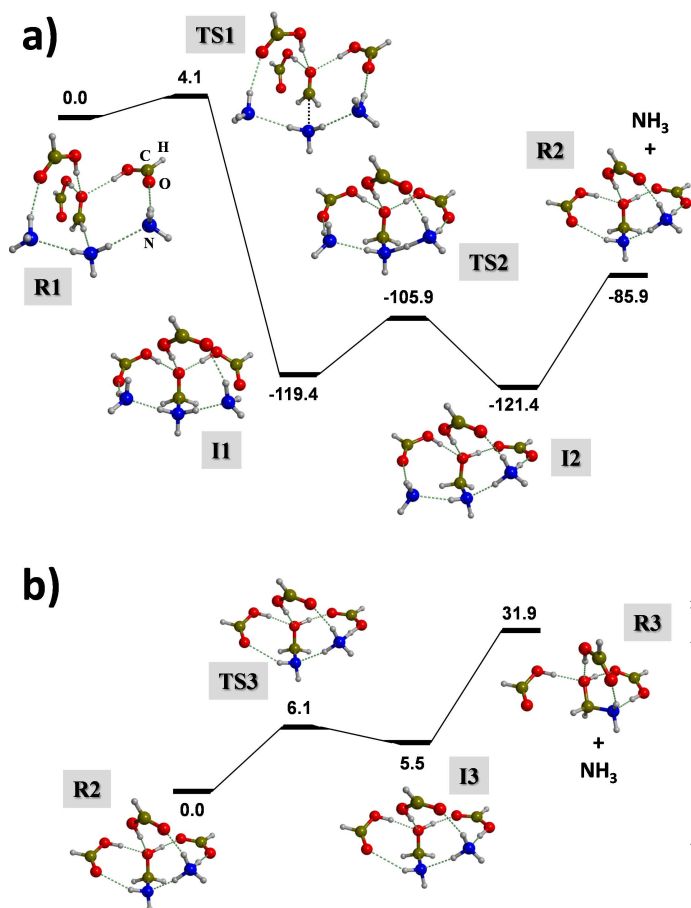


TABLEAU 5.11 – Énergies libres relatives calculées pour  $T = 10, 70$  et  $170$  K ( $\Delta_{rel}G_{10}$ ,  $\Delta_{rel}G_{70}$ ,  $\Delta_{rel}G_{170}$  respectivement) à partir du point stationnaire impliqué dans les profils d'énergies présentés sur la figure 5.16. La barrière d'énergie intrinsèque libre de l'état de transition par rapport au précédent intermédiaire est donnée entre parenthèse. Unités en  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Espèces	$\Delta_{rel}G_{10}$	$\Delta_{rel}G_{70}$	$\Delta_{rel}G_{170}$
<b>R1</b>	0.0	0.0	0.0
<b>TS1</b>	2.9	2.6	1.5
<b>I1</b>	-98.2	-94.5	-83.0
<b>TS2</b>	-95.8 (2.4)	-92.2 (2.3)	-80.3 (2.7)
<b>I2</b>	-99.5	-96.0	-85.3
<b>R2 + NH<sub>3</sub></b>	-73.1	-84.5	-100.0
<b>R2</b>	0.0	0.0	0.0
<b>TS3</b>	2.8	2.4	1.3
<b>I3</b>	1.5	0.8	-0.4
<b>R3 + NH<sub>3</sub></b>	21.4	5.0	-25.7

FIGURE 5.16 – Calcul B3LYP des surfaces d'énergie potentielle pour la réaction ammoniac-formaldéhyde vers la formation de l'aminométhanol. Unités en  $\text{kJ mol}^{-1}$ , distances entre les liaisons optimisées au point stationnaire en Angströms.

L'analogie de glace a été modélisée avec trois molécules d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), trois molécules d'acide formique ( $\text{HCOOH}$ ) et une molécule de formaldéhyde ( $\text{H}_2\text{CO}$ ). **R1** dans la figure 5.16 a) est le complexe pré-réactif dans lequel le formaldéhyde est complètement entouré de molécules d'ammoniac et d'acide formique. La réaction de couplage entre  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{CO}$  *via* l'état de transition **TS1** conduit à l'intermédiaire **I1**, qui est la forme zwitterionique de l'aminométhanol ( $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{O}^-$ ). La barrière énergétique à franchir pour former l'aminométhanol zwitterionique à 70 K, température cohérente avec l'expérience, est très faible, de l'ordre de  $2.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  (état de transition **TS1**). Cette barrière sera rapidement franchie dans les conditions du MIS, expliquant pourquoi nous observons expérimentalement l'aminométhanol dès 50 K dans le mélange  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3/\text{HCOOH}$ . Ces valeurs sont en bon accord avec l'énergie d'activation de  $4.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  trouvée expérimentalement par Bossa et al. (2009b) sans  $\text{HCOOH}$ . La température à laquelle  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  se forme peut être ainsi abaissée en présence de l'acide formique.

La forme neutre de l'aminométhanol après **I1** présentée en **I2**, peut être formée via l'état de transition **TS2**. L'ammoniac sublimant vers 130 K dans les conditions expérimentales, il doit

## 5.6. L'ÉTUDE PAR COUCHE DU MÉLANGE THERMIQUE $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 : \text{HCOOH}$

alors être éliminé de l'intermédiaire **I2** donnant alors **R2**. Dans les deux cas **I2** et **R2**, nous avons la présence dans le cluster du formiate d'ammonium ( $\text{HCOO}^-\text{NH}_4^+$ ), ce qui est en bon accord avec l'expérience. Du point de vue théorique, et compte tenu de la valeur des énergies libres reportées dans le tableau 5.11, que ce soit pour des températures de 10 ou 70 K, l'élimination de l'ammoniac semble défavorable, les espèces les plus stables restant **I1** et **I2**. Par contre à 170 K, **R2** devient clairement l'espèce la plus stable en raison du terme entropique favorable à l'élimination de  $\text{NH}_3$  (voir le tableau 5.11). Dans la figure 5.16 b), nous reportons l'évolution de **R2** avec l'élimination d'une deuxième molécule d'ammoniac. Ici, le cation  $\text{NH}_4^+$  transfère l'un de ces protons à  $\text{HCOO}^-$  pour former une espèce neutre en l'occurrence l'intermédiaire **I3**. Les barrières d'énergie pour ces réactions sont toutes très faibles (1-3  $\text{kJ mol}^{-1}$ , voir tableau 5.11) et les résultats indiquent que **I3** est iso-énergétique avec **R2**. De même que précédemment, l'élimination de l'ammoniac n'est favorable qu'à 170 K donnant **R3**.

Il est intéressant de noter que les calculs en phase gazeuse de la réaction entre le formaldéhyde et l'ammoniac seuls sans présence de molécules d'acide formique donne une barrière énergétique calculée de l'ordre de  $140 \text{ kJ mol}^{-1}$ , prouvant ici le rôle catalytique de  $\text{HCOOH}$  (voir annexe C). D'autres études théoriques ont été menées sur cette réaction en phase gazeuse montrant des barrières énergétiques de 40-60  $\text{kJ mol}^{-1}$  en présence de plusieurs molécules d'eau (Woon, 2001; Courmier et al., 2005; Rimola et al., 2010). Cette barrière peut être abaissée à 27  $\text{kJ mol}^{-1}$  si l'intermédiaire postulé est l'espèce zwitterionique de l'aminométhanol  $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{O}^-$  (Chen and Woon, 2011).

Finalement, la théorie et l'expérience sont en parfait accord pour la formation de l'aminométhanol et montrent que la réaction est rapide dans les conditions du MIS avec de faibles barrières d'activation.

Ces études confirment donc que  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  est bien le premier intermédiaire dans la formation du HMT.

### Suivi par spectrométrie de masse de la réaction $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 / \text{HCOOH}$ , l'anomalie de $m/z$ 18

D'après les précédentes études de Bernstein et al. (1995), la méthylènimine  $\text{CH}_2\text{NH}$  serait un autre intermédiaire possible dans la formation du HMT, ce que l'observation du PMI laisse également supposer. Ainsi nous avons cherché la trace d'une déshydratation de l'aminométhanol, comme le proposaient Walch et al. (2001), durant la réaction puisque  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  est la seule molécule disponible susceptible de former  $\text{CH}_2\text{NH}$ . Le suivi par spectrométrie de masse (QMS) a été effectué au cours de la réaction afin de suivre et connaître les molécules qui désorbent du manteau de glace durant le chauffage.

La figure 5.17 présente le suivi infrarouge de l'aminométhanol réalisé sur sa bande à  $1009 \text{ cm}^{-1}$  lors du réchauffement de la glace. Ce profil est comparé à celui des signaux relatifs aux masses  $m/z$  18 (relative à l'eau) et  $m/z$  46 (relative à la masse la plus intense de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , correspondant à M-1) entre 170 K et 210 K, enregistré par le QMS. La pression partielle enregistrée par le QMS à  $m/z$  18 de 170 K à 180 K atteste de la sublimation de l'eau résiduelle du mélange, puisque l'eau sublime vers 180 K dans les conditions de nos expériences.

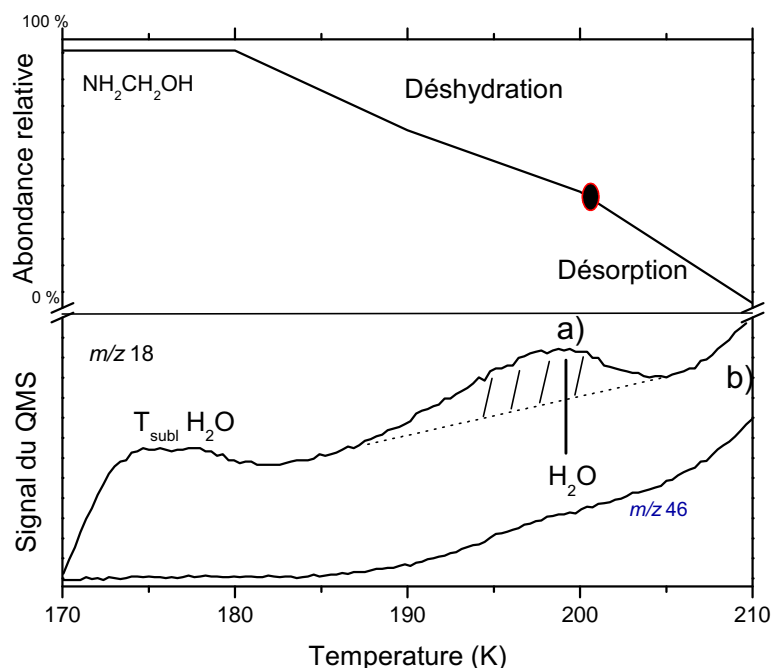


FIGURE 5.17 – Suivi des signaux relatifs aux ions 18 et 46 lors du réchauffement du mélange  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3/\text{HCOOH}$  entre 170 K et 210 K en fonction de l'abondance de l'aminométhanol mesurée par spectrométrie IR. Celle-ci a été déterminée à partir de l'absorbance intégrée de sa bande située à  $1009 \text{ cm}^{-1}$ .

La sublimation de l'aminométhanol pur expérimentalement, qui est attendue vers 210-215 K avec ces deux signatures  $m/z$  18 et 46 parfaitement corrélées, se retrouve bien sur le spectre de masse en b) sur la figure 5.17. En conséquence, le pic à  $m/z$  18 observé à 200 K, marqué a) sur la figure 5.17 ne peut pas être expliqué par la sublimation de l'aminométhanol puisque le pic à 46 n'est que très peu observé et non corrélé à celui-ci. Sur la figure 5.17, nous avons hachuré l'aire du pic en a) à  $m/z$  18 et ainsi marqué par un trait pointillé la tendance de la pression partielle à  $m/z$  18 si celle-ci avait été corrélée à  $m/z$  46. Ainsi l'observation de cette masse 18 à 200 K ne peut indiquer qu'une formation d'eau au cours de la réaction. Celle-ci désorbant immédiatement après avoir été formée car cette température (200 K) est supérieure à la température de sublimation de l'eau attendue dans nos conditions expérimentales (180 K). Nous remarquons de plus que ce pic en a) est corrélé avec la lente diminution de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  sur le spectre IR alors que le pic en b) (provenant de la sublimation de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  pur) est corrélé avec une plus rapide diminution de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Cette variation de régime est symbolisée sur la figure par un point cerclé de rouge.

Nous montrons alors que deux processus différents se passent entre 170 K et 210 K. L'un atteste de la production d'eau dans le mélange, en a) sur la figure 5.17, suggérant que l'aminométhanol réagirait avec l'acide et serait déshydraté. L'autre tendance montre la sublimation de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  pur avec les masses 18 et 46 corrélées, en b) sur la figure.

De manière à savoir si c'est l'acide formique ou le formiate d'ammonium qui est à l'origine de la déshydratation de l'aminométhanol, nous avons étudié un autre mélange par couche. Une première couche de  $\text{HCOO}^-\text{NH}_4^+$  est formée par simple chauffage d'ammoniac et d'acide

## 5.6. L'ÉTUDE PAR COUCHE DU MÉLANGE THERMIQUE $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 : \text{HCOOH}$

formique, puis après refroidissement à 10 K, nous déposons l'ammoniac et le formaldéhyde 4 : 1 dans une couche supérieure. La formation de l'aminométhanol est alors observée mais aucun produit n'est observé après 215 K, ne laissant pas de résidu à 300 K. La forme neutre de l'acide s'avère alors être la seule capable de déshydrater l'aminométhanol pour mener à la formation du HMT.

Néanmoins, n'ayant pas observé directement la méthylèneimine  $\text{CH}_2\text{NH}$  dans nos expériences, mais seulement la présence d'eau liée à la déshydratation de l'aminométhanol, nous avons entrepris des calculs quantiques.

### Déshydratation théorique de $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

La déshydratation de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  a alors été modélisée avec la méthode de calcul B3LYP et les SEP sont présentées sur la figure 5.18. Les énergies libres relatives sont calculées à  $T = 70, 200, \text{ et } 250 \text{ K}$ , et reportées dans le tableau 5.12. Ces températures sont choisies en accord avec l'expérience, 70 K lorsque l'aminométhanol est quasi formé, 200 K lors de l'observation de l'eau en spectrométrie de masse et 250 K lorsque l'aminométhanol est complètement déshydraté.

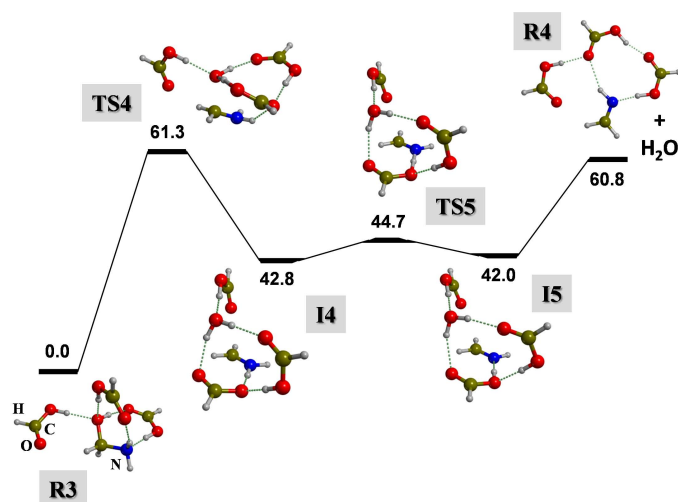


FIGURE 5.18 – Calcul B3LYP des surfaces d'énergie potentielle à 0 K pour la déshydratation de l'aminométhanol. Unités en  $\text{kJ mol}^{-1}$ , distances entre les liaisons optimisées au point stationnaire en Angströms.

TABLEAU 5.12 – Énergies libres relatives calculées pour  $T = 70, 200, 250 \text{ K}$  ( $\Delta_{rel}G_{70}, \Delta_{rel}G_{200}, \Delta_{rel}G_{250}$  respectivement) à partir du point stationnaire impliqué dans les profils d'énergies présentés sur la figure 5.18. La barrière d'énergie intrinsèque libre de l'état de transition par rapport au précédent intermédiaire est donnée en parenthèse. Unités en  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Species	$\Delta_{rel}G_{70}$	$\Delta_{rel}G_{200}$	$\Delta_{rel}G_{250}$
<b>R3</b>	0.0	0.0	0.0
<b>TS4</b>	53.3	56.6	57.9
<b>I4</b>	28.7	28.3	28.1
<b>TS5</b>	20.9 (-7.3)	20.5 (-7.8)	19.9 (-8.2)
<b>I5</b>	24.5	21.3	19.4
<b>R4 + H<sub>2</sub>O</b>	16.3	-22.6	-37.1

Le point de départ pour la déshydratation est l'espèce **R3**, qui comme nous l'avons vu précédemment sur la figure 5.16 correspond à  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  entouré de trois molécules de  $\text{HCOOH}$ . Le transfert d'un proton de  $\text{HCOOH}$  vers le groupe  $\text{OH}$  de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (**TS4**) implique la formation d'une molécule d'eau (voir **I4**) stabilisée par l'acide. La barrière d'énergie associée à **TS4** est trop élevée pour être franchie à basse température (environ  $54 \text{ kJ mol}^{-1}$  à 70 K) car le système n'a pas assez d'énergie. Cependant, à plus haute température vers 200-250 K, ces énergies peuvent être surmontées grâce à l'énergie thermique collectée par les molécules dans la glace lors du réchauffement. En conséquence l'intermédiaire **I4** formé est l'ion  $\text{HCOO}^- \text{CH}_2\text{NH}_2^+$  associé à une molécule d' $\text{H}_2\text{O}$ . Le transfert direct du proton de  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  vers  $\text{HCOO}^-$  (**TS5**)

est un processus sans barrière donnant **I5**, analogue non ionique de la structure de **I4** et plus stable de  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  à 250 K. Puisque dans nos conditions expérimentales les molécules d'eau subliment à 180 K, l'eau présente dans la structure **I5** doit être éliminée. La structure résultante de l'élimination de l'eau est **R4**.

Le calcul de la déshydratation de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  isolé, sans présence de  $\text{HCOOH}$  a été envisagé et a montré une barrière énergétique de  $220 \text{ kJ mol}^{-1}$  (voir annexe C), indiquant donc que  $\text{HCOOH}$  est crucial pour la déshydratation car il abaisse les barrières énergétiques.

Les deux approches, expérimentales et théoriques montrent que  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  se déshydrate bien en présence de  $\text{HCOOH}$  et ce vers 200 K comme ceci est observé dans le spectre de masse (figure 5.17). La barrière énergétique calculée théoriquement est relativement élevée ( $\approx 55 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) mais peut cependant être surmontée à la température de 200 K ce qui mènerait à  $\text{CH}_2\text{NH}$ , puis au HMT que nous observons à 300 K.

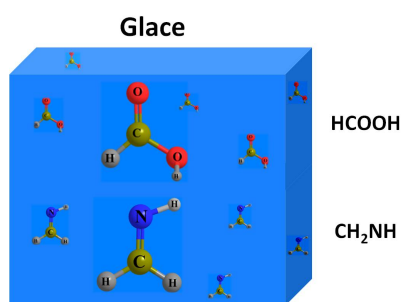
Ainsi pour vérifier que HMT est bien formé à partir de  $\text{CH}_2\text{NH}$ , nous avons étudié expérimentalement et théoriquement les réactions thermiques en partant de la méthylèneimine, que nous présentons dans la partie suivante.

### 5.6.2 Identification du deuxième intermédiaire instable : la méthylènimine

La méthylènimine,  $\text{CH}_2\text{NH}$ , n'est pas un produit commercial et au contraire de l'aminométhanol elle ne peut pas être produite *in situ* dans le cryostat au cours d'une réaction. Sa synthèse a donc été effectuée et elle est présentée dans la partie expérimentale à partir de l'aminonitrile. Le produit est conservé à basse température, idéalement 77 K (dans l'azote liquide) quand il n'est pas utilisé car à température ambiante,  $\text{CH}_2\text{NH}$  est rapidement transformé en HMT, avec production d'ammoniac et d'un polymère (Braillon et al., 1982).

$\text{CH}_2\text{NH}$  est ainsi directement injecté dans le cryostat au plus proche du porte échantillon par sublimation et recondensation sur le porte échantillon. Ce dernier est refroidi à 110 K, de manière à avoir le moins d'ammoniac possible. Une glace pure de  $\text{CH}_2\text{NH}$  est ainsi obtenue, puis refroidie à 90 K. Les bandes IR caractéristiques de la méthylènimine lors du dépôt sont bien définies, voir tableau 5.13 (Hamada et al., 1984). Le mélange est ensuite soumis à un chauffage constant avec une rampe de  $4 \text{ K min}^{-1}$ . Nous observons que la méthylènimine commence à sublimer à 120 K et a totalement disparu à 130 K sans formation de HMT. Par conséquent, nous suspectons que  $\text{CH}_2\text{NH}$  doit être activé pour former HMT en phase solide dans les conditions analogues au MIS. Sur la base de nos précédentes études, nous avons supposé que l'acide formique serait un candidat plausible pour être cet activateur.

De la même façon que pour  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , la réaction entre  $\text{CH}_2\text{NH}$  et  $\text{HCOOH}$  fut entreprise en séparant les réactifs dans deux couches différentes afin d'avoir une meilleure réactivité. Puisque  $\text{CH}_2\text{NH}$  sublime à plus basse température que  $\text{HCOOH}$  (120 K au lieu de 180 K),  $\text{CH}_2\text{NH}$  est placé dans la couche inférieure et  $\text{HCOOH}$  dans la couche supérieure, afin que  $\text{CH}_2\text{NH}$  diffuse dans tout le film de  $\text{HCOOH}$  lors du réchauffement (voir schéma 5.6).



(5.6)

Le mélange  $\text{HCOOH}/\text{CH}_2\text{NH}$  déposé à 110 K est ensuite chauffé jusqu'à 330 K, avec une rampe de  $4 \text{ K min}^{-1}$ . Les spectres infrarouge sont présentés dans la figure 5.19 et les attributions des différentes bandes de vibrations en fonction des nombres d'onde sont reportées dans le tableau 5.13.

A 110 K, le spectre IR (a) en bleu est dominé par des bandes intenses à  $1640$  et  $1715 \text{ cm}^{-1}$  qui sont caractéristiques du mode d'élongation  $\text{C}=\text{N}$  de  $\text{CH}_2\text{NH}$  (Hamada et al., 1984) et du mode d'élongation  $\text{C}=\text{O}$  de  $\text{HCOOH}$  respectivement (Bisschop et al., 2007b). Nous observons que les réactifs n'ont pas encore réagi et les bandes observées sont celles des réactifs initiaux (i.e.  $\text{HCOOH}$  et  $\text{CH}_2\text{NH}$ , voir tableau 5.13). A partir de 120 K, nous observons que  $\text{CH}_2\text{NH}$

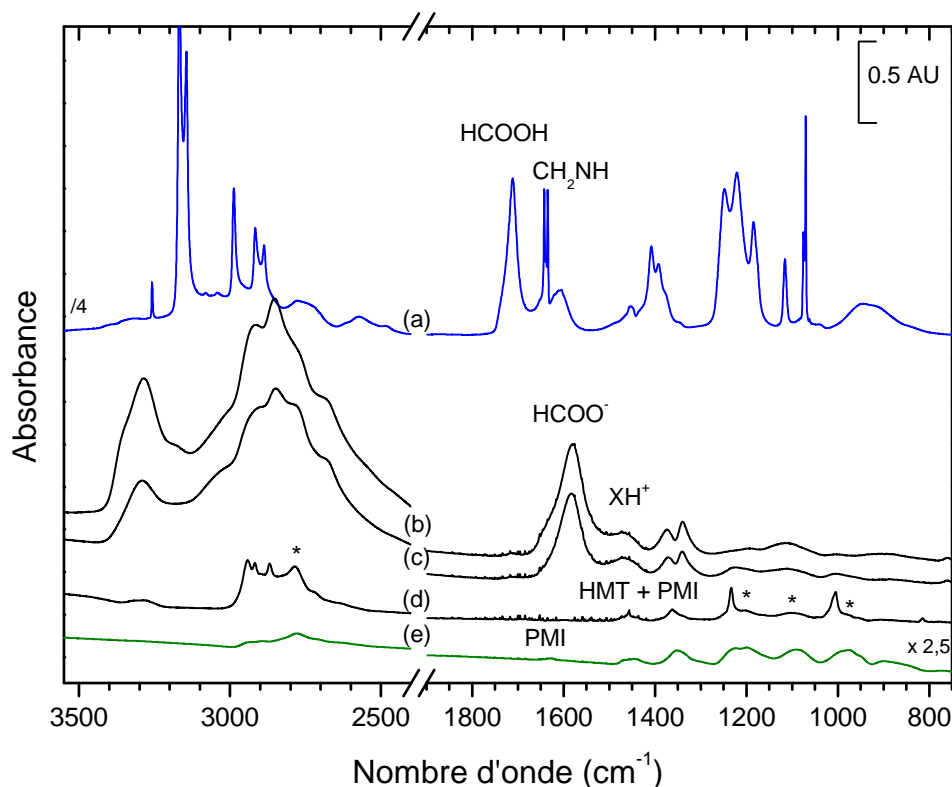


FIGURE 5.19 – Spectres infrarouge du mélange  $\text{CH}_2\text{NH}/\text{HCOOH}$  réchauffé : (a) 110 K, (b) 250 K, (c) 290, (d) 330 K. Les bandes pointées par une étoile sont attribuées au bandes du PMI, (e) spectre du PMI pur à 500 K provenant de la réaction.

commence à sublimer et donc diffuse à travers la couche d'acide formique. De nouvelles bandes apparaissent avec notamment celles relatives à l'ion formiate à  $1584\text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre infrarouge à 250 K, après désorption complète du reste de  $\text{HCOOH}$  qui n'a pas réagi, est présenté sur la figure 5.19 (b). Ce spectre est dominé par une forte contribution à  $1584\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à  $\text{HCOO}^-$ , conjointement avec des nouvelles bandes à  $3400\text{-}3130\text{ cm}^{-1}$ ,  $2925\text{-}2853\text{ cm}^{-1}$  et  $1475\text{ cm}^{-1}$ . Ces nouvelles bandes sont supposées être le résultat de la réaction de l'acide formique avec la méthylènimine donnant un sel puisque  $\text{HCOO}^-$  est observé. Nous remarquons que ces bandes sont les mêmes que celles observées sur le spectre IR du mélange  $\text{H}_2\text{CO}:\text{NH}_3/\text{HCOOH}$  à 250 K (figures 5.12 à 220 K et 5.14 à 250 K). Ce sel est donc attribué à l'espèce intermédiaire dans la formation du HMT,  $\text{HCOO}^-\text{XH}^+$ . Une autre bande large à 250 K est également observée sur le spectre IR à  $1109\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande large que nous retrouvons dans le résidu centrée à  $1094\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au polymère de la méthylènimine, le PMI qui se formerait donc bien par polymérisation de l'imine en présence d'acide formique et cela avant la formation du HMT.

Finalement, après la diminution des bandes du sel  $\text{HCOO}^-\text{XH}^+$ , nous observons à 330 K (comme précédemment sur les figures 5.12 et 5.14), les bandes caractéristiques du HMT à  $1004$  et  $1234\text{ cm}^{-1}$ , (spectre (d) de la figure 5.19). Le maximum d'absorption pour les bandes du HMT est observé à 330 K. Les bandes IR sont particulièrement bien définies même dans la région des  $\text{CH}_2$ . Cependant, les forces de bandes de la méthylènimine étant inconnues à ce jour, il ne nous a pas été possible de déterminer le rapport de branchement conduisant à HMT et au



## 5.6. L'ÉTUDE PAR COUCHE DU MÉLANGE THERMIQUE H<sub>2</sub>CO : NH<sub>3</sub> : HCOOH

---

PMI.

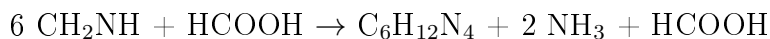
Nous observons de plus que la bande à 1109 cm<sup>-1</sup>, relative au PMI avant 290 K (figure 5.22 et 5.24) a évolué. Les épaulements situés dans le pied des bandes IR du HMT après 300 K, à 1210 et à 981 cm<sup>-1</sup> (marquées par les étoiles sur la figure 5.19) déjà observés auparavant (voir tableau 5.10) sont toujours présents et semble provenir de l'évolution de la bande à 1109 cm<sup>-1</sup> qui s'est modifiée. En continuant le réchauffement de notre mélange au delà de 330 K, nous remarquons que le PMI est un polymère particulièrement réfractaire jusqu'à 500-600 K (dépendant certainement de la longueur de la chaîne). Le HMT ayant totalement désorbé vers 400 K, le spectre "pur" du PMI à 500 K est présenté sur la figure 5.19 (e), les trois bandes larges de même intensité sont bien observées. Le spectre de masse du PMI a été enregistré lors de sa sublimation du porte échantillon entre 450 et 600 K. Il est caractérisé par l'ion  $m/z$  42 pouvant correspondre au fragment [CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, cette masse est également observée lors de la sublimation du HMT. Néanmoins, l'étude complète du spectre de masse du PMI ne nous a pas permis de conclure sur la structure exacte de ce polymère et notamment sur la nature des groupements terminaux (OH ou NH<sub>2</sub>).

Le mélange HCOOH/CH<sub>2</sub>NH conduit donc au cours du réchauffement à la formation d'un résidu à 330 K composé de HMT et de PMI. La méthylènimine est donc bien un intermédiaire dans la formation du HMT, catalysé par HCOOH. Cependant, nous ne savons toujours pas quel est le dernier intermédiaire XH<sup>+</sup> et pourquoi HMT ne se forme qu'à 290 K. La réaction HCOOH/CH<sub>2</sub>NH a alors été suivie par spectrométrie de masse afin de caractériser les intermédiaires volatils entre 250 K et 300 K.

### Suivi par spectrométrie de masse de la réaction HCOOH/CH<sub>2</sub>NH : l'anomalie de $m/z$ 17

Les spectres de masses furent enregistrés par le QMS au cours du réchauffement du mélange HCOOH/CH<sub>2</sub>NH. Entre 265 K et 320 K, les ions caractéristiques de l'ammoniac sont détectés ( $m/z$  17, 16 et 15, figure 5.20 a)) attestant d'une production de NH<sub>3</sub> dans cette gamme de température.

Cette production d'ammoniac à 290 K est comparée avec les évolutions des spectres IR au cours du réchauffement dans cette même gamme de température. En étudiant la différence entre les spectres IR à 330 K et à 260 K, nous remarquons alors que la production d'ammoniac est corrélée avec la diminution des bandes de HCOO<sup>-</sup>XH<sup>+</sup> sur le spectre IR et avec l'apparition des bandes du HMT (voir la figure 5.20 b)). Ainsi, la formation du HMT à partir de la méthylènimine peut être décrite par l'équation bilan suivante :



La formation de HMT à partir de CH<sub>2</sub>NH conduit donc à la libération de deux molécules d'ammoniac, observées alors expérimentalement à 290 K. Par ailleurs, sur le spectre de masse de la figure 5.20 a), à 300 K l'ion  $m/z$  29 est aussi observé et atteste de la sublimation de HCOOH, ce qui est alors en accord avec l'équation ci-dessus. L'acide formique joue bien un rôle de catalyseur puisqu'il est libéré à la fin de la réaction.

Finalement, même si la méthylènimine n'est pas directement observée au cours de nos expériences, les observations à partir du mélange HCOOH/CH<sub>2</sub>NH suggèrent sa formation de manière transitoire lors de la formation du HMT. La sublimation de l'ammoniac observée à 290

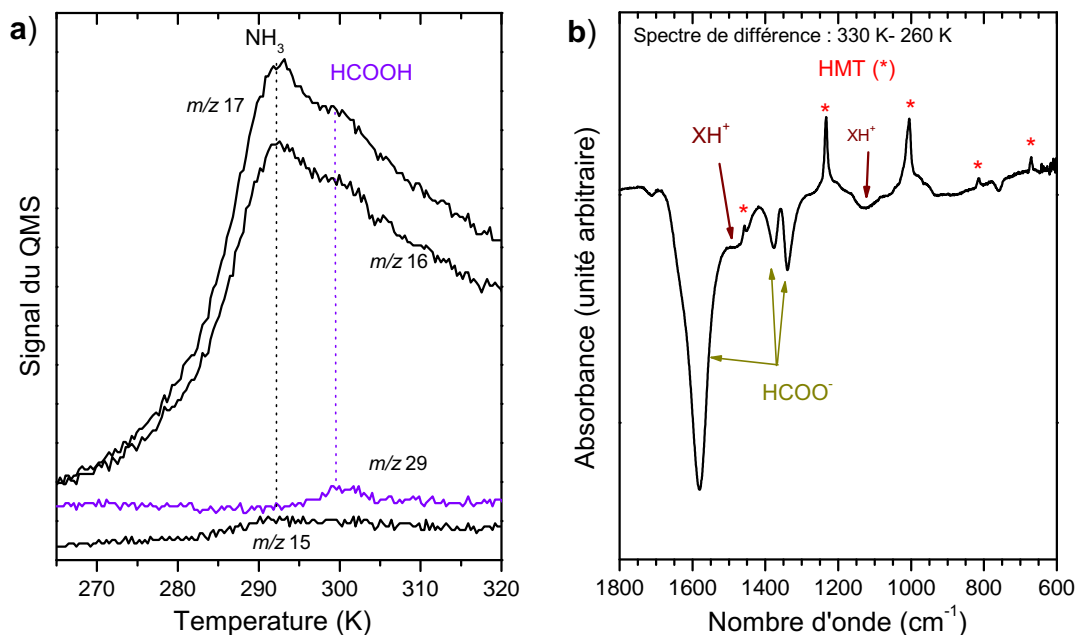


FIGURE 5.20 – a) Signal du spectre de masse pour les ions  $m/z$  17, 16, 29 et 15 durant le réchauffement de  $\text{CH}_2\text{NH}/\text{HCOOH}$  entre 265 K et 320 K. b) Spectre de la différence d'absorbance infrarouge entre 330 K (quand HMT est formé) et 260 K (quand  $\text{HCOO}^- \text{XH}^+$  commence à diminuer).

K indique que le HMT se forme à cette température à partir de l'intermédiaire  $\text{HCOO}^- \text{XH}^+$ . Ceci est en accord avec l'équation donnée précédemment et les observations faites à partir des spectres infrarouge (figure 5.19). Dans les sections suivantes nous déterminons la nature de l'espèce  $\text{HCOO}^- \text{XH}^+$  qui semble être le dernier intermédiaire menant à la formation du HMT.

TABLEAU 5.13 – Nombres d'onde et attributions des bandes IR observées sur les spectres du mélange CH<sub>2</sub>NH/HCOOH durant le chauffage, à 110 K, 250 K et 330 K.

T. (K)	Molécules	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Ref.	T. (K)	Molécules	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Ref.
110	CH <sub>2</sub> NH	3260 w		1	(110)	HCOOH	1248 s	$\nu$ (CO)	2
	CH <sub>2</sub> NH	3168 vs	$\nu$ (NH)	1		HCOOH	1220 s	$\nu$ (CO)	2
	CH <sub>2</sub> NH	3142 s	$\nu$ (CH)	1		HCOOH	942 b	$\delta$ (OH)	2
	CH <sub>2</sub> NH	2988 s	$\nu_{as}$ (CH <sub>2</sub> )	1	250	HCOO <sup>-</sup>	1584 vs	$\nu$ (C=O)	3
	CH <sub>2</sub> NH	2920 m	$\nu_s$ (CH <sub>2</sub> )	1		HCOO <sup>-</sup>	1380 s	$\delta_s$ (CH)	3
	CH <sub>2</sub> NH	2886 m	$\nu$ (CH)	1		HCOO <sup>-</sup>	1342 s	$\delta_{as}$ (CH)	3
	CH <sub>2</sub> NH	1640 s	$\nu$ (C=N)	1		XH <sup>+</sup>	1475 m,b		/
	CH <sub>2</sub> NH	1451 m	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )	1		XH <sup>+</sup> /HCOO <sup>-</sup>	3400-3130 b	$\nu$ (NH-OH)	/
	CH <sub>2</sub> NH	1408 s	$\delta$ (CNH)	/		XH <sup>+</sup> /HCOO <sup>-</sup>	2925 b-2853 b	$\nu$ (CH-OH)	/
	CH <sub>2</sub> NH	1183 s	$\rho$ (CH <sub>2</sub> )	1	330	HMT	2952 s	$\nu_{as}$ (CH <sub>2</sub> )	4
	CH <sub>2</sub> NH	1115 m	$\tau$ (NH)	1		HMT	2921 s	$\nu$ (CH <sub>2</sub> )	4
	CH <sub>2</sub> NH	1071 s	$\omega$ (CH <sub>2</sub> )	1		HMT	2873 m	$\nu_s$ (CH <sub>2</sub> )	4
	HCOOH	3200-3000 b	$\nu$ (OH)	2		HMT	1458 m	$\omega$ (CH <sub>2</sub> )	4
	HCOOH	2760 b	$\nu$ (OH)	2		HMT	1370 m	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )	4
	HCOOH	2570 b	$\nu$ (OH)	2		HMT	1234 vs	$\nu$ (CN)	4
	HCOOH	1710 s	$\nu$ (C=O)	2		HMT	1004 vs	$\nu$ (CN)	4
	HCOOH	1607 m,b	$\nu$ (C=O)	2		HMT	812 m	$\rho_s$ (CH <sub>2</sub> )	4
	HCOOH	1390 m	$\delta$ (OH-CH)	2					

Références : 1 : Hamada et al. (1984), 2 : Bisschop et al. (2007b), 3 : Schutte et al. (1999), 4 : Bernstein et al. (1994).

Modes de vibration :  $\nu$  élongation,  $\delta$  cisaillement,  $\rho$  balancement,  $\omega$  déformation hors du plan,  $\tau$  torsion. *as* : mode anti-symétrique, *s* : mode symétrique. Intensité : très intense (vs), intense (s), moyen (m), faible (w), très faible (vw) et large (b).  $\bar{\nu}$  = Nombre d'onde.

### 5.6.3 Identification du dernier intermédiaire : la triméthylènetriamine

Les résultats précédents ont montré que le HMT peut être formé à partir de l'aminométhanol ou de la méthylènimine en présence de HCOOH. Cependant des questions restent encore sans réponse quant au mécanisme de formation du HMT : i) quelle est la nature de l'intermédiaire  $XH^+$  ? ii) pourquoi  $CH_2NH$  n'est pas observé expérimentalement quand tout indique qu'il est un intermédiaire de la réaction ? Dans cette partie nous discuterons ces deux points à l'aide d'une expérience additionnelle et des calculs quantiques.

#### L'hypothèse de $HMTH^+$ invalidée

Notre première hypothèse sur la nature de  $XH^+$  a été d'envisager la forme protonée de HMT ( $HMTH^+$ ) puisque HMT a un caractère basique (néanmoins limité) et il pourrait donc former un sel avec l'acide formique. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons co-déposé sur la surface du porte échantillon à 100 K, HMT et HCOOH. Le mélange est ensuite réchauffé entre 100 K et 300 K et suivi par spectroscopie infrarouge et spectrométrie de masse. Le mélange,

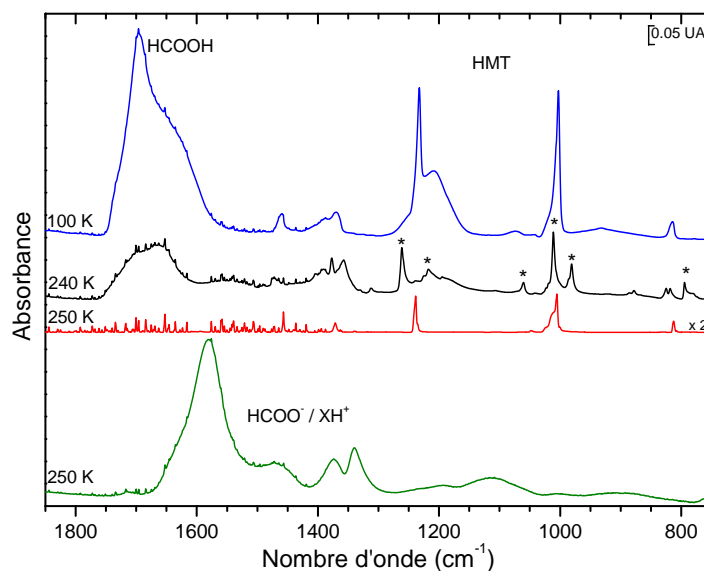


FIGURE 5.21 – Spectres infrarouge de la glace HMT :HCOOH à 100 K lors du dépôt puis à 240 K et à 250 K, comparé avec le spectre de  $HCOO^-XH^+$  à 250 K du mélange  $CH_2NH/HCOOH$ . Les astérisques sont les bandes du supposé sel  $HCOO^-HMTH^+$  obtenu.

montré sur la figure 5.21, semble évoluer vers la formation d'un sel pouvant correspondre à  $HCOO^-HMTH^+$ . Cependant, par comparaison avec notre sel  $HCOO^-XH^+$  formé dans les précédentes réactions, nous observons que les bandes IR ne correspondent pas (spectre à 240 K noir avec le spectre à 250 K vert). A 250 K, l'espèce attribuée à  $HCOO^-HMTH^+$  a sublimé et nous observons à nouveau le HMT pur, qui à son tour sublime à 260 K. Aucun résidu à 330 K n'est observé après la sublimation du HMT dans la réaction. L'hypothèse du sel  $HCOO^-HMTH^+$  en tant qu'intermédiaire est donc invalidée par cette expérience. Cette hypothèse était également invalidée par l'observation de la désorption de l'ammoniac à 290 K vue précédemment (figure 5.20), HMT ne pouvant pas être le contre ion puisqu'il n'est pas encore formé à 260 K dans le mélange  $H_2CO:NH_3/HCOOH$ .

## 5.6. L'ÉTUDE PAR COUCHE DU MÉLANGE THERMIQUE $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 : \text{HCOOH}$

Pour déterminer la nature de l'espèce  $\text{XH}^+$  nous avons donc entrepris des calculs quantiques après la déshydratation de l'aminométhanol.

### Détermination de $\text{HCOO}^- \text{XH}^+$ par les calculs quantiques

Nous avons montré précédemment que six molécules de  $\text{CH}_2\text{NH}$  sont nécessaires pour former le HMT, libérant deux molécules d'ammoniac. La condensation de deux molécules de  $\text{CH}_2\text{NH}$  a été calculée théoriquement avec la méthode B3LYP pour les molécules isolées et donne une barrière énergétique élevée de  $188 \text{ kJ mol}^{-1}$  (annexe C). En présence d'une molécule d'acide formique, cette barrière est abaissée à  $39 \text{ kJ mol}^{-1}$  (voir annexe C). Par contre, si une molécule d'imine est en interaction avec trois molécules d'acide formique (**R4**), la structure évolue vers la formation d'une paire ionique  $\text{HCOO}^- \text{CH}_2\text{NH}_2^+$  (**I6**) (voir figure 5.18), ce qui serait bien en accord avec l'expérience se déroulant en phase solide. Les SEP pour ce processus sont présentées

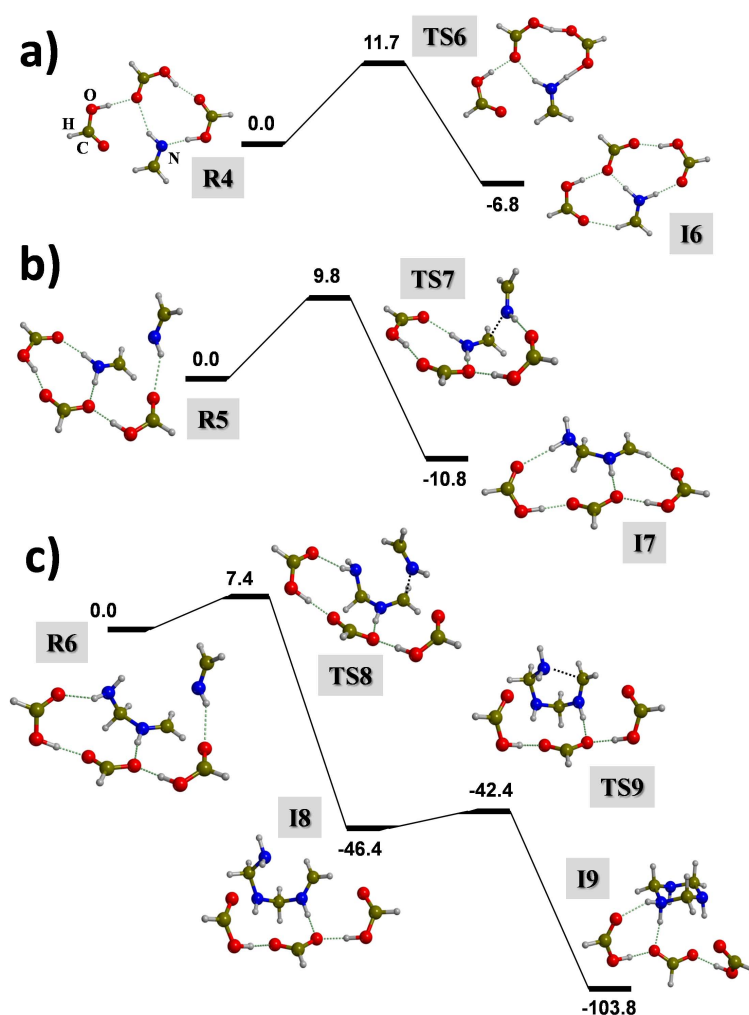


FIGURE 5.22 – Calcul B3LYP des surfaces d'énergie potentielle à 0 K pour la réactivité de  $\text{CH}_2\text{NH}$  en présence de trois molécules d'acide formique. a) transformation de  $\text{CH}_2\text{NH}$  en cation  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  ; b) et c) sont la première et la seconde addition de  $\text{CH}_2\text{NH}$  sur  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ , respectivement, menant à la formation de l'intermédiaire triméthylénetriamine (TMT). Unités en  $\text{kJ mol}^{-1}$ , distances entre les liaisons optimisées au point stationnaire en Angströms.

## CHAPITRE 5. MÉCANISME DE FORMATION DU HMT

sur la figure 5.22 et les énergies libres relatives ont été calculées à plusieurs températures.

Dans le tableau 5.14 sont reportées les énergies pour  $T = 110$  K, température à laquelle l'expérience commence,  $T = 200$  K, température à laquelle l'aminométhanol se déshydratit dans la précédente expérience menant donc à  $\text{CH}_2\text{NH}$ ,  $T = 250$  K, température à laquelle les bandes de  $\text{HCOO}^-\text{XH}^+$  sont observées,  $T = 300$  K, température à laquelle la désorption d'ammoniac est observée indiquant la formation de HMT et finalement  $T = 330$  K, quand HMT atteint une quantité maximale.

TABLEAU 5.14 – Énergies libres relatives calculées pour  $T = 110, 200, 250, 300$  and  $330$  K ( $\Delta_{rel}G_{110}, \Delta_{rel}G_{200}, \Delta_{rel}G_{250}, \Delta_{rel}G_{300}, \Delta_{rel}G_{330}$  respectivement) à partir du point stationnaire impliqué dans les profils d'énergies présentés sur la figure 5.22. La barrière d'énergie intrinsèque libre de l'état de transition par rapport au précédent intermédiaire est donnée en parenthèse. Unités en  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Espèces	$\Delta_{rel}G_{110}$	$\Delta_{rel}G_{200}$	$\Delta_{rel}G_{250}$	$\Delta_{rel}G_{300}$	$\Delta_{rel}G_{330}$
<b>R4</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>TS6</b>	6.2	10.4	13.1	15.9	17.6
<b>I6</b>	-1.8	1.8	4.0	6.2	7.5
<b>R5</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>TS7</b>	15.5	16.7	17.5	18.4	19.0
<b>I7</b>	-26.3	-23.6	-22.0	-20.3	-19.2
<b>R6</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>TS8</b>	6.4	10.3	12.8	15.4	17.1
<b>I8</b>	-23.8	-18.8	-15.6	-12.1	-10.0
<b>TS9</b>	-23.2 (0.6)	-17.0 (1.8)	-13.0 (2.6)	-8.6 (3.5)	-5.8 (4.2)
<b>I9</b>	-73.8	-67.6	-63.4	-58.8	-55.9

Les profils énergétiques théoriques présentés sur la figure 5.22 indiquent donc que le transfert de proton de  $\text{HCOOH}$  à  $\text{CH}_2\text{NH}$ , assisté par une seconde molécule de  $\text{HCOOH}$  conduisant à l'état de transition **TS6**, est un processus à très faible barrière énergétique pour n'importe quelle température (voir le tableau 5.14). La structure stable résultante est **I6** qui est pratiquement isoénergétique avec **R4** à 110 K et 200 K, voir tableau 5.14. Ainsi il semble que ces deux structures  $\text{CH}_2\text{NH}$  et  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  coexistent dans le mélange à ces températures. Cette coexistence est d'un grand intérêt puisque le cation  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  permet un couplage plus rapide avec un autre monomère de  $\text{CH}_2\text{NH}$  sous sa forme neutre, figure 5.22 b). En effet, la formation de  $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH} = \text{CH}_2]^+$ , **I7**, se déroule avec une faible barrière d'énergie, probablement due aux effets électrostatiques favorables qui stabilisent les espèces entre elles (voir le tableau 5.14). La réaction est également irréversible et spontanée puisque  $\Delta_{rel}G$  devient négatif, la réaction est alors exergonique.

**I7** peut ensuite réagir directement de la même manière avec une deuxième molécule neutre de  $\text{CH}_2\text{NH}$ , montré dans la structure **R6** de la figure 5.22 c). *Via* l'état de transition **TS8** de faible  $\Delta_{rel}G$ , une structure linéaire à trois  $\text{CH}_2\text{NH}$  est ainsi formée, **I8**. Une troisième molécule de  $\text{CH}_2\text{NH}$  peut réagir de la même manière avec **I8** augmentant encore plus la chaîne et établissant la formation du PMI, comme montré dans la figure 5.23 avec une faible barrière énergétique

## 5.6. L'ÉTUDE PAR COUCHE DU MÉLANGE THERMIQUE $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 : \text{HCOOH}$

(SEP à  $12,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), facilement surmontable à ces températures. Néanmoins, la fermeture du cycle de  $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{NH} = \text{CH}_2]^+$  semble plus favorable théoriquement à  $200 \text{ K}$ , avec une barrière d'activation plus faible de l'ordre de  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , menant alors à la formation d'un intermédiaire cyclique protoné. Cet intermédiaire **I9** (figure 5.22) s'avère être la forme protonée du triméthylénetriamine  $\text{TMTH}^+$  ( $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_3\text{H}^+$ ). La polymérisation en chaîne vers un PMI n'est donc pas exclue mais devrait être moins favorisée que la formation du TMT.

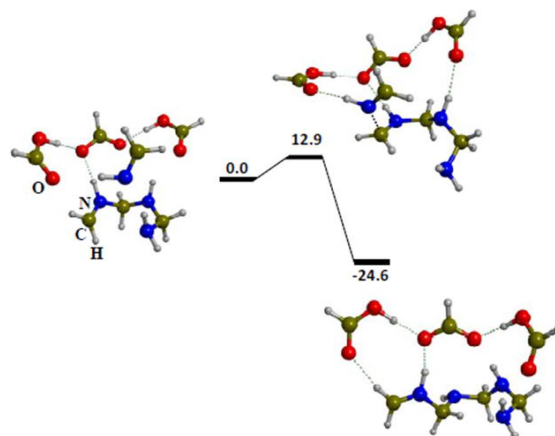


FIGURE 5.23 – Calcul B3LYP des surfaces d'énergie potentielle pour l'addition de  $\text{CH}_2\text{NH}$  sur  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{NHCH}_2^+$ . Unités en  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Les calculs théoriques des énergies libres indiquent que cette espèce stable **I9**, identifiée comme étant  $\text{TMTH}^+$  peut être facilement formée à partir de la méthylèneimine, puisque les barrières énergétiques sont toutes faibles.  $\text{TMTH}^+$  est alors un candidat plausible pour être l'intermédiaire  $\text{XH}^+$ . Son spectre IR fut alors calculé, associé avec son contre ion  $\text{HCOO}^-$  puis comparé au spectre expérimental.

Sur la figure 5.24 sont comparés le spectre IR expérimental de  $\text{HCOO}^- \text{XH}^+$  et le spectre calculé (B3LYP) de  $\text{HCOO}^- \text{TMTH}^+$ . Nous pouvons alors remarquer un bon accord entre les deux spectres IR, voir le tableau 5.15. L'absence de la bande large à  $1109 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre simulé et sa présence sur le spectre expérimental (pointée par une étoile sur le spectre IR et reportée dans le tableau 5.10) renforce l'hypothèse de la formation du PMI dans notre glace se formant en même temps que  $\text{HCOO}^- \text{XH}^+$ . Malgré un désaccord sur la bande à  $698 \text{ cm}^{-1}$  observée sur le spectre B3LYP et absente du spectre expérimentale, les deux spectres sont quasi identiques. De plus, les spectres IR des autres candidats possibles, provenant de l'addition successive de  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  sur  $\text{TMTH}^+$ , ont également été calculés et les résultats ne s'accordent pas avec l'expérience (annexe C).

L'étude de la formation du  $\text{TMTH}^+$  à partir de la méthylèneimine permet également de comprendre pourquoi la méthylèneimine ne peut pas être observée expérimentalement. En effet les faibles barrières énergétiques conduisant à  $\text{HCOO}^- \text{TMTH}^+$  à partir de  $\text{CH}_2\text{NH}$  et  $\text{HCOOH}$  montrent que  $\text{CH}_2\text{NH}$  réagit rapidement après sa formation vers un intermédiaire plus stable (figure 5.22). Ceci empêche alors son observation expérimentale.

Le passage de  $\text{HCOO}^- \text{TMTH}^+$  vers HMT, qui semble se produire vers  $290 \text{ K}$  expérimentalement est la dernière partie du mécanisme de formation du HMT. Elle est présentée dans la partie suivante.

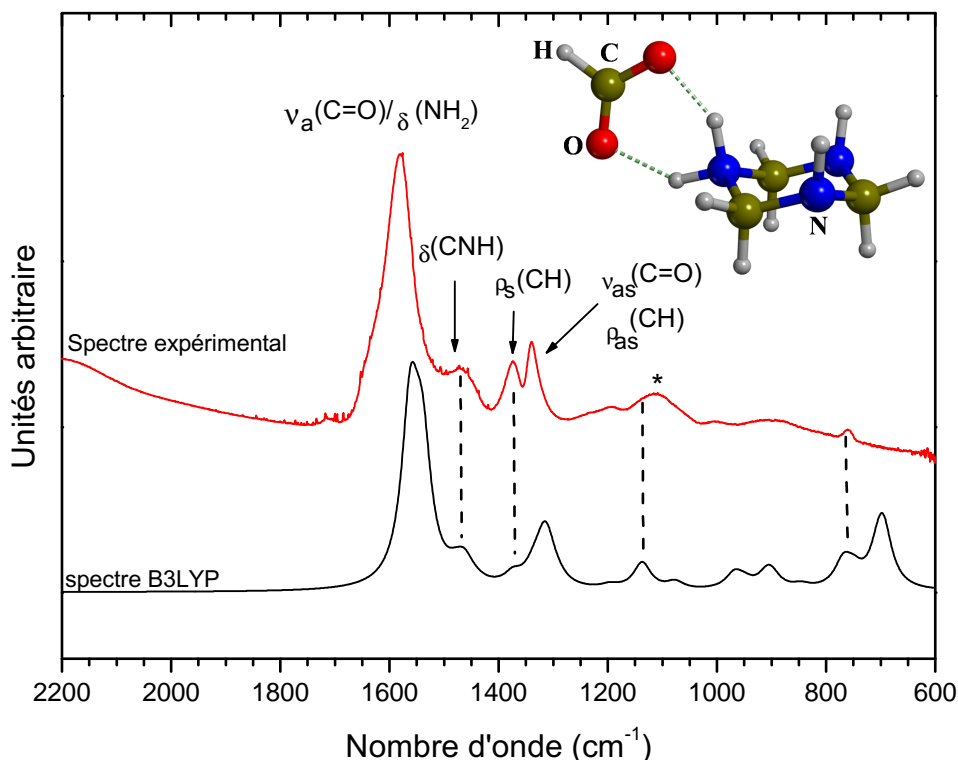


FIGURE 5.24 – Comparaison entre le spectre expérimental à 250 K de l'intermédiaire  $\text{HCOO}^- \text{XH}^+$  et le spectre calculé de  $\text{TMTH}^+ \text{HCOO}^-$  (B3LYP). La bande pointée par une étoile sur le spectre est attribuée à une bande du PMI. Les fréquences théoriques harmoniques sont corrigées par un facteur standard de 0.97 pour tenir compte de l'anharmonicité des fréquences expérimentales.

TABLEAU 5.15 – Nombres d'onde expérimentaux et calculés, et attributions des bandes infrarouge observées de l'espèce  $\text{HCOO}^- \text{TMTH}^+$ .

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )		Attribution	Espèce
Expérimental	Calculé		
1580	1558	$\nu_{as}(\text{C}=\text{O})/\delta(\text{NH}_2)$	$\text{HCOO}^-$
1473	1470	$\delta(\text{CNH})$	$\text{TMTH}^+$
1373	1370	$\rho_s(\text{CH})$	$\text{HCOO}^-$
1340	1316	$\nu_s(\text{C}=\text{O})/\rho_{as}(\text{CH})$	$\text{HCOO}^-$
1130	1135	$\nu_s(\text{H}_2\text{C} - \text{NH})$	$\text{TMTH}^+$
1109	/		PMI
	962	$\rho_s(\text{NH})/\rho_s(\text{CH}_2)$	$\text{TMTH}^+$
	905	$\nu_{as}(\text{H}_2\text{C} - \text{NH})/\rho_{as}(\text{CH}_2)$	$\text{TMTH}^+$
758	760	$\rho_s(\text{NH}_2)/\delta(\text{OCO})$	$\text{HCOO}^- / \text{TMTH}^+$
	698	$\rho_{as}(\text{NH})$	$\text{TMTH}^+$

Modes de vibration :  $\nu$  élongation,  $\delta$  cisaillement,  $\rho$  balancement,  $\omega$  déformation hors du plan.  
 $as$  : mode anti-symétrique,  $s$  : mode symétrique.



### 5.6.4 Formation théorique du HMT et PMI

$\text{HCOO}^- \text{TMT}^+$  est donc le dernier intermédiaire avant la formation du HMT. Le passage de  $\text{TMT}^+$  au HMT nécessite néanmoins la présence dans le milieu réactionnel de  $\text{CH}_2\text{NH}$ . Cette molécule n'est cependant plus présente à 290 K, qui est la température de formation du HMT. Nous avons alors supposé qu'au environ de 300 K, le sel  $\text{HCOO}^- \text{TMT}^+$  commencerait à se décomposer, ce qui impose une ouverture du cycle pour redonner par exemple  $\text{HCOO}^- [\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH} = \text{CH}_2]^+$  et  $\text{HCOO}^- [\text{CH} = \text{NH}_2]^+$ , les deux structures **I6** et **I7** vues précédemment. Les deux espèces réagiraient alors ensuite avec le  $\text{TMT}^+$  restant pour donner HMT. Autrement dit, la décomposition de  $\text{HCOO}^- \text{TMT}^+$  vers 300 K serait la source de méthylènimine nécessaire à la formation du HMT.

Les figures 5.25 et 5.26 montre les profils d'énergie pour la formation finale du HMT adoptant cette hypothèse. Le tableau 5.16 donne les énergies libres relatives associées aux différents points stationnaires, calculées à  $T = 250$  K (quand  $\text{HCOO}^- \text{TMT}^+$  est formé), à  $T = 300$  K (quand  $\text{HCOO}^- \text{TMT}^+$  diminue et que HMT commence à se former) et à  $T = 330$  K (quand HMT est complètement formé). Les SEP de la figure 5.25 correspondent à la réaction entre  $\text{HCOO}^- \text{TMT}^+$  et  $\text{HCOO}^- [\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH} = \text{CH}_2]^+$ . La figure 5.26 correspond à la réaction entre  $\text{HCOO}^- \text{TMT}^+$  et  $\text{HCOO}^- [\text{CH} = \text{NH}_2]^+$ .

La réaction de la figure 5.25 commence avec un couplage entre un atome de carbone C de l'espèce  $\text{HCOO}^- [\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH} = \text{CH}_2]^+$  et un atome d'azote N du TMT conduisant à l'état de transition **TS10**. Cet état est le plus stable en raison d'interactions électrostatiques favorables et forme un cycle à six atomes. Puis, un transfert de proton intramoléculaire sur l'intermédiaire **I10** permet de former un groupement  $\text{NH}_3$  dans l'intermédiaire **I11**. L'ammoniac étant un très bon groupe partant, la liaison  $\text{C}^+ \text{NH}_3$  en **I11** est facilement rompue conduisant à la structure **I12**. Ainsi les intermédiaires **I11** et **I12** sont directement connectés dans le profil sans état de transition. Une perte identique d'une molécule de  $\text{NH}_3$  est calculée entre **I15** et **I16** (figure 5.26). L'intermédiaire **I12** évolue ensuite vers une forme plus stable avec une fermeture de cycle donnant **I13**. **I13** peut ensuite réagir avec un autre fragment tel  $\text{HCOO}^- [\text{CH}_2 = \text{NH}_2]^+$ . La réaction montrée sur la figure 5.26 se fait donc *via* la création d'une liaison C-N conduisant à **I14**, puis transfert de proton menant à **I15** et enfin élimination de l'ammoniac par le même mécanisme que précédemment, pour aboutir à l'espèce **I16**.

La cyclisation finale est montrée dans la partie b) de la figure 5.26 et résulte dans la formation de l'ion  $\text{HCOO}^- \text{HMT}^+$  **I17**. A  $T > 300$  K, le sel  $\text{HCOO}^- \text{HMT}^+$  évolue probablement vers  $\text{HCOOH}/\text{HMT}$  avec libération de  $\text{HCOOH}$  sublimant directement dans la phase gazeuse, en accord avec sa détection expérimentale par le QMS (figure 5.20). Le HMT est alors sous sa forme neutre comme cela est observé dans nos résidus. Ceci explique également pourquoi l'ammoniac est détecté en premier par le QMS et que le  $\text{HCOOH}$  est la dernière molécule à être libérée. La plus haute barrière énergétique correspond à l'état de transition **TS14** voir la figure 5.26 partie a), et est de  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  à  $T = 300\text{-}330$  K. Cette barrière est suffisamment faible pour être franchie à ces températures. De plus, nous pouvons remarquer que  $\Delta_{rel}G_{330}$  est favorable pour cette dernière fermeture de cycle.

Ces résultats théoriques expliquent finalement pourquoi le HMT ne se forme qu'à température ambiante car la dernière étape de cyclisation possède une haute barrière énergétique. Par ailleurs l'hypothèse de décomposition de TMT vers 300 K est plausible puisque l'énergie nécessaire aux dernières étapes est plus grande que l'énergie nécessaire à l'ouverture du  $\text{TMT}^+$  et

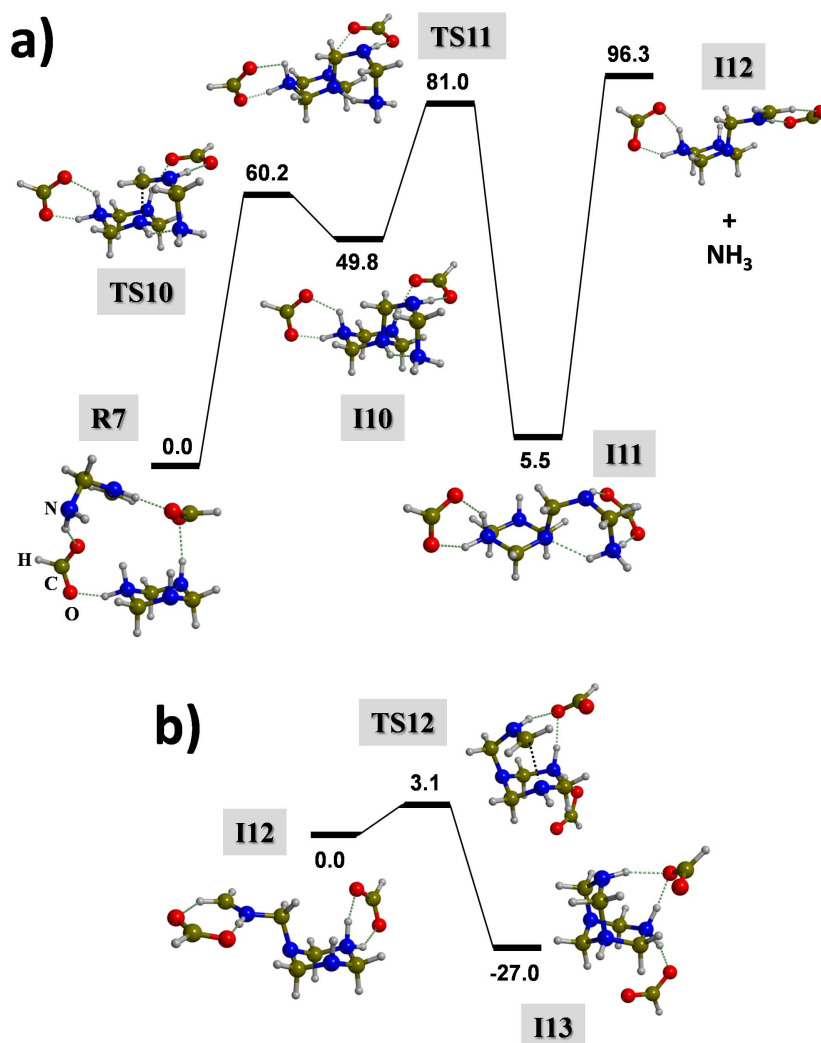


FIGURE 5.25 – Calcul B3LYP des surfaces d'énergie potentielle pour la réactivité entre a)  $\text{HCOO}^- \text{-TMTH}^+$  et  $\text{HCOO}^- \text{-[NH}_2\text{CH}_2\text{NH} = \text{CH}_2\text{]}^+$  avec élimination de  $\text{NH}_3$ ; b) fermeture du deuxième cycle. Unités en  $\text{kJ mol}^{-1}$ , distances entre les liaisons optimisées au point stationnaire en Angströms.

à la libération d'une molécule de  $\text{CH}_2\text{NH}$  (passage de **I9** à **R6**, figure 5.22).

Ces dernières étapes de cyclisation permettent également une nouvelle formation de PMI qui était déjà observé en présence de  $\text{HCOO}^- \text{-TMTH}^+$  sur le spectre IR (figure 5.24 et 5.19). En effet, la décomposition du cycle TMT en chaînes linéaires  $\text{HCOO}^- \text{-[NH}_2\text{CH}_2\text{NH} = \text{CH}_2\text{]}^+$  et  $\text{HCOO}^- \text{-[CH}_2 = \text{NH}_2\text{]}^+$ , permet l'ajout de ces chaînons sur le PMI déjà existant. Comme présenté sur la figure 5.23, le profil énergétique pour l'ajout d'un monomère sur la chaîne linéaire  $\text{HCOO}^- \text{-[NH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH} = \text{CH}_2\text{]}^+$  requiert une faible énergie d'activation à 0 K qui peut être facilement franchie à plus haute température. Or HMT se forme aux mêmes températures avec des énergies d'activations nettement supérieures. Le PMI est donc un co-produit de la réaction menant au HMT, issu de la polymérisation de l'imine et de la décomposition du  $\text{TMT}^+$  à plus haute température.

Par ailleurs la raison pour laquelle HMT reste observable à 330 K dans nos expériences alors que sa température de sublimation est de 260 K, serait liée à la présence de PMI dans le résidu.

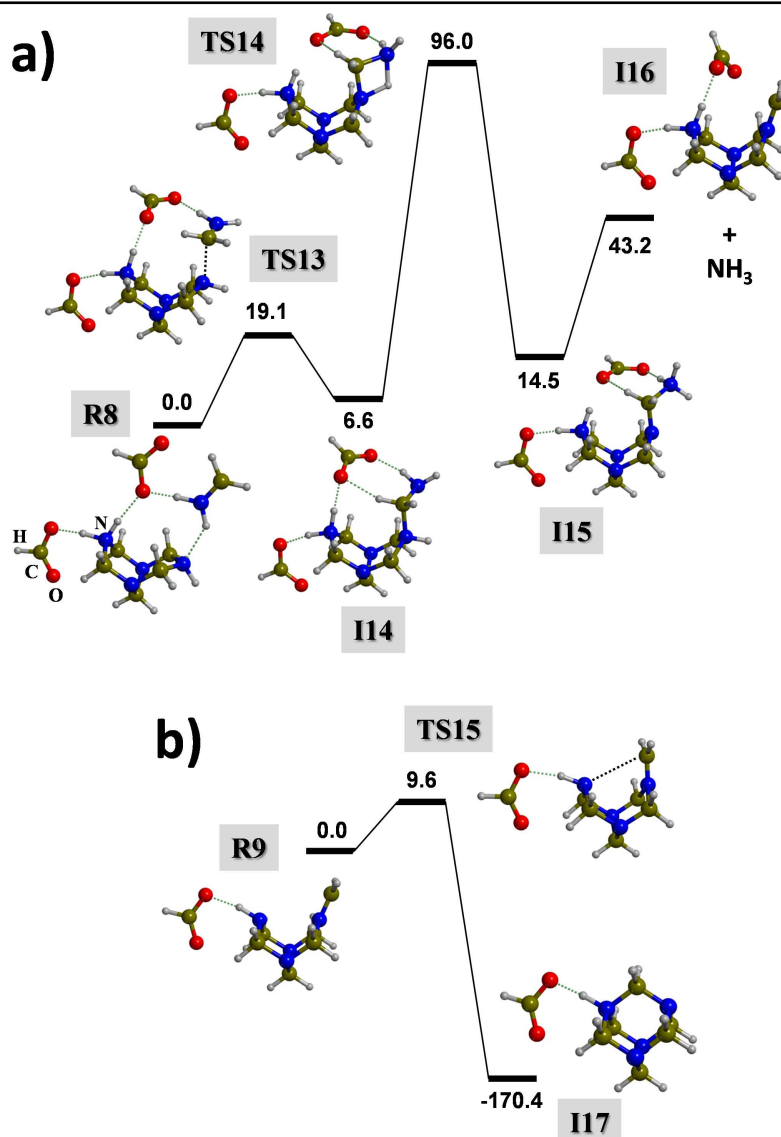


FIGURE 5.26 – Calcul B3LYP des surfaces d'énergie potentielle pour la cyclisation finale, a) de **I13** avec l'espèce  $\text{HCOO}^-[\text{CH}_2 = \text{NH}_2]^+$ , puis élimination d'une seconde molécule d'ammoniac ; b) fermeture du troisième cycle. Unités en  $\text{kJ mol}^{-1}$ , distances entre les liaisons optimisées au point stationnaire en Angströms.

En effet nous avons remarqué lors de nos études, que le temps de résidence du HMT dans le résidu (quand celui-ci continue d'être chauffé à  $4 \text{ K min}^{-1}$ ) est dépendant de la quantité de PMI formée. Nous observons que les pressions partielles des masses correspondantes au HMT enregistrées par le QMS, augmentent à partir de 330 K et restent ensuite constantes jusqu'à 400 K avant de rediminuer. La quantité et la structure du PMI qui se forme avant et pendant la formation du HMT, piégeraient alors celui-ci dans une matrice de PMI, ralentissant d'autant sa sublimation.

Finalement, le spectre de HMT calculé avec la méthode B3LYP de HMT est comparé à celui provenant du mélange expérimental  $\text{CH}_2\text{NH}/\text{HCOOH}$  mais également avec celui du HMT commercial (Aldrich). La figure 5.27 montre ces trois spectres. Nous remarquons une correspondance parfaite entre les spectres pour la zone  $1500\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ .

## CHAPITRE 5. MÉCANISME DE FORMATION DU HMT

TABLEAU 5.16 – Énergies libres relatives calculées pour  $T = 250, 300$  and  $330$  K ( $\Delta_{rel}G_{250}$ ,  $\Delta_{rel}G_{300}$ ,  $\Delta_{rel}G_{330}$  respectivement) à partir du point stationnaire impliqué dans les profils d'énergies présentés sur les figures 5.25 et 5.26. Unités en  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Espèces	$\Delta_{rel}G_{250}$	$\Delta_{rel}G_{300}$	$\Delta_{rel}G_{330}$
<b>R7</b>	0.0	0.0	0.0
<b>TS10</b>	63.9	65.2	66.1
<b>I10</b>	61.8	64.0	65.4
<b>TS11</b>	80.3	81.7	82.5
<b>I11</b>	27.0	31.3	34.1
<b>I12 + NH<sub>3</sub></b>	19.2	6.7	-0.8
<b>I12</b>	0.0	0.0	0.0
<b>TS12</b>	11.7	12.3	11.0
<b>I13</b>	-7.0	-5.9	-6.8
<b>R8</b>	0.0	0.0	0.0
<b>TS13</b>	20.9	21.1	21.3
<b>I14</b>	19.2	20.5	21.3
<b>TS14</b>	96.3	98.3	99.6
<b>I15</b>	2.6	4.9	6.3
<b>I16 + NH<sub>3</sub></b>	-37.3	-51.6	-60.1
<b>R9</b>	0.0	0.0	0.0
<b>TS15</b>	11.4	11.9	12.4
<b>I17</b>	-150.3	-148.4	-147.2

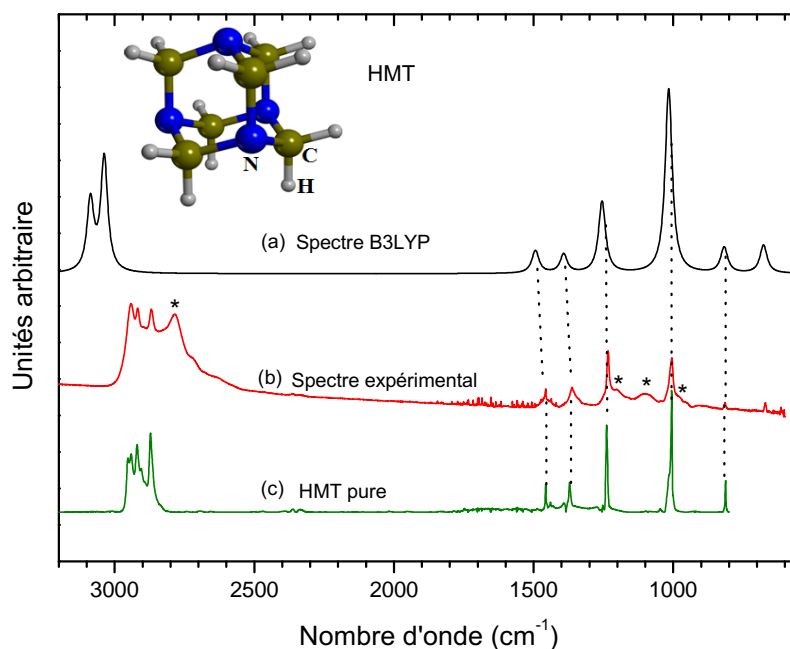


FIGURE 5.27 – Spectres infrarouge du HMT expérimental et calculé, comparés au spectre du HMT pur commercial. Les étoiles sont relatives aux bandes du PMI non simulées par le spectre B3LYP.

## 5.7 Mécanisme de formation du HMT et PMI

Grâce au couplage des études expérimentales et théoriques, nous avons pu élucider le mécanisme de formation du HMT à partir d'un analogue de glace interstellaire/cométaire contenant  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$ . Nous avons ainsi revu le mécanisme proposé par Bernstein et al. (1995) qui provenait de la formation du HMT en phase liquide, adapté à la phase solide dans les conditions du MIS.

Partant de la constatation que le formaldéhyde est le photoproduit organique le plus abondant lors de l'irradiation de la glace eau/méthanol/ammoniac, nous avons montré que l'étude du complexe  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  par irradiation mène à la formation du HMT après réchauffement. En étudiant les spectres après irradiations VUV de la glace formaldéhyde/ammoniac et avant son réchauffement, nous avons mis en évidence la formation de  $\text{HCOOH}$ .  $\text{HCOOH}$  s'avéra alors crucial pour la formation du HMT à partir du formaldéhyde et de l'ammoniac.

Le mécanisme de formation du HMT dans un analogue de glace interstellaire/cométaire peut être résumé en 4 étapes :

- i. formation de l'aminométhanol par réaction entre le formaldéhyde et l'ammoniac dès 40 K, réaction qui s'avère activée par l'acide formique ( $E_a \approx 2.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ );
- ii. déshydratation de l'aminométhanol à environ 190 K dans les conditions du laboratoire, grâce à la présence de l'acide formique ( $E_a \approx 55 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), donnant l'intermédiaire  $\text{CH}_2\text{NH}$ ;
- iii. formation directement après la déshydratation à 200 K, du dernier intermédiaire stable avant HMT, le TMT sous sa forme protonée  $\text{TMT}^+$  ( $E_a \approx 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), mais aussi du PMI (polyméthylènimine);
- iv. cyclisation finale du  $\text{TMT}^+$  vers la formation de HMT à environ 290 K ( $E_a \approx 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) et l'élimination de  $\text{NH}_3$ , nouvelle formation du co-produit PMI.

Ce mécanisme est résumé dans la figure 5.28.

La présence de l'acide formique s'est avérée indispensable durant toutes les étapes de la formation du HMT et du PMI pour :

- i. stabiliser la forme zwitterionique de l'aminométhanol  $^-\text{OCH}_2\text{NH}_3^+$  et abaisser la barrière d'activation;
- ii. catalyser la déshydratation de l'aminométhanol et former la méthylènimine;
- iii. permettre la coexistence de  $\text{CH}_2\text{NH}$  et de  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ , déterminante pour la formation de l'intermédiaire  $\text{TMT}^+$  *via* des barrières d'énergies faibles;
- iv. permettre également la polymérisation de la méthylènimine en PMI;
- v. stabiliser les espèces dans la cyclisation finale vers le HMT.

Il est finalement libéré à la fin de la réaction, prouvant son rôle de catalyseur.

Le co-produit de la réaction identifié pour la première fois est le polymère polyméthylènimine, autrement dit PMI provenant de la polymérisation de la méthylènimine. Ce polymère



## 5.8 Effet de différents acides sur la formation de HMT et/ou PMI

L'étude des mélanges de type  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 : \text{acide}$ , excluant  $\text{HCOOH}$ , est réalisée dans le but de déterminer si d'autres acides permettent également la formation du HMT. L'acide formique est en effet détecté en relativement faible quantité dans les glaces interstellaires (de l'ordre de 3-4 pourcents), mais d'autres acides tels que l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), l'acide isocyanique ( $\text{HNCO}$ ), l'acide cyanhydrique (ou cynure d'hydrogène,  $\text{HCN}$ ) ou même l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) sont suspectés pour être présents dans les glaces interstellaires et pourraient également permettre la formation du HMT. Nous avons donc testé l'influence de ces acides sur la formation du HMT et du PMI.

La figure 5.29 présente les spectres IR des résidus après réchauffement de glace bi-couche contenant l'acide (AH) dans la couche inférieure et un mélange  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3$  1 :3 dans la couche supérieure. Les spectres IR des résidus obtenus en utilisant  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HNCO}$  et  $\text{HCOOH}$  sont comparés au spectre IR du HMT pur. Les réactions avec  $\text{HCN}$  et  $\text{HCl}$  furent également réalisées mais aucun résidu ne fut observé. Les différentes caractéristiques des acides et la composition du résidu obtenu sont reportées dans le tableau 5.17.

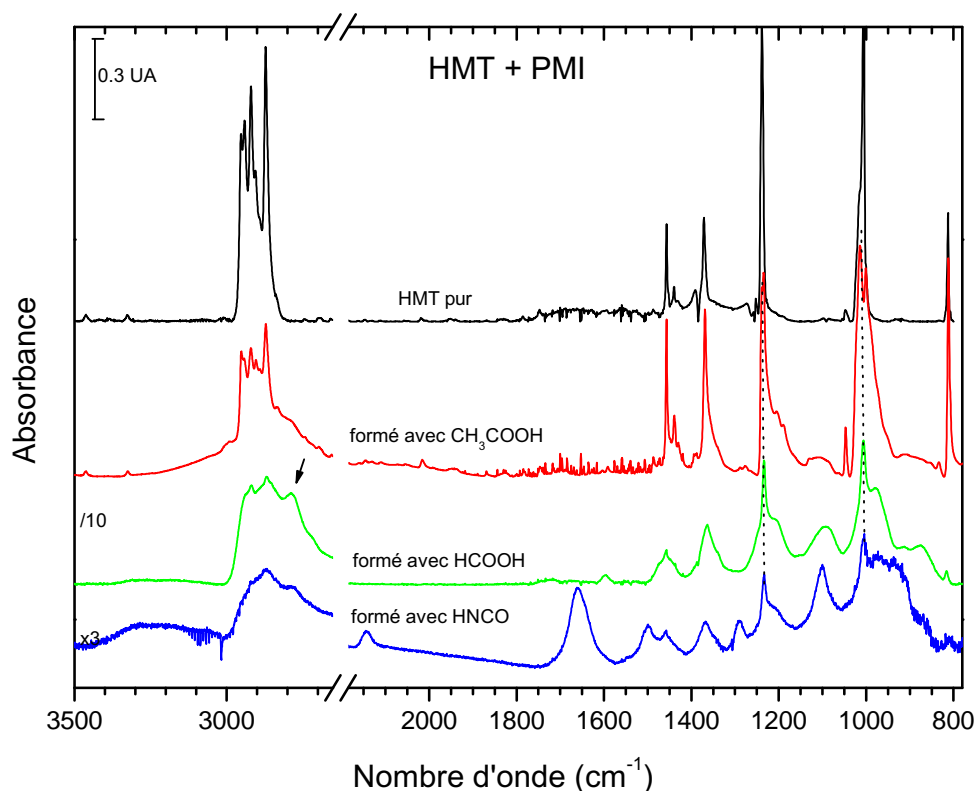


FIGURE 5.29 – Spectres IR des résidus de HMT et PMI obtenus à partir de mélanges contenant  $\text{NH}_3 : \text{H}_2\text{CO}$  dans la couche supérieure et l'acide (soit  $\text{HCOOH}$ , soit  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , soit  $\text{HNCO}$ ) dans la couche inférieure, comparé au spectre du HMT pur

Nous remarquons que la formation du HMT s'accompagne nécessairement de la formation du PMI et ce quelque soit la nature de l'acide. Ceci prouve que le mécanisme de formation

## CHAPITRE 5. MÉCANISME DE FORMATION DU HMT

TABLEAU 5.17 – Actions de différents acides sur la formation de HMT et du PMI, suivant leur acidité, le pouvoir nucléophile de l’anion et leur température de sublimation neutre ou sous forme de sel.

AH	pKa	Nucl. (A <sup>-</sup> )	T <sub>subl</sub> (K)	T <sub>subl</sub> sel (K)	HMT	PMI
HCN	9.21	très bon	140	160	non	non
CH <sub>3</sub> COOH	4.77	mauvais	210	230	oui	oui (faible)
HCOOH	3.77	moyen	180	240	oui	oui
HNCO	3.7	moyen	140	240	oui	oui
HCl	-3 à -7	très mauvais	90	320	non	non

Nucl. : pouvoir nucléophile ; T<sub>subl</sub> : température de sublimation expérimentale de l’acide pure ; T<sub>subl</sub>sel : température de sublimation expérimentale du sel A<sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> pur.

de ces espèces (PMI et HMT) n’est pas lié à la nature de l’acide et nécessite le passage par la formation de CH<sub>2</sub>NH. Néanmoins, les rapports de branchements entre ces deux espèces diffèrent selon la nature de l’acide.

Ainsi, nous pouvons remarquer plusieurs effets qui vont influencer la formation du HMT et du PMI :

- La force de l’acide est un facteur limitant. En effet le premier rôle de l’acide dans la formation du HMT est de favoriser la déshydratation de l’aminométhanol en abaissant la barrière énergétique. Par exemple, dans le cas de HCN, l’acide est bien trop faible pour abaisser suffisamment la barrière énergétique de la déshydratation de l’aminométhanol dans les températures inférieures à sa température de sublimation (140 K, tableau 5.17). Cette première étape n’étant pas réussie (déshydratation), la formation du HMT ne pourra pas se produire à partir de l’aminométhanol comme précurseur. Des études au laboratoire ont également montré que HCN ne permet pas l’activation de CH<sub>2</sub>NH, mais que le sel CN<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> réagit avec l’imine et mène à la formation d’un polymère de type PMI dans le résidu (activation de CH<sub>2</sub>NH par CN<sup>-</sup>), HMT n’étant pas observé (Danger et al., 2011).
- La température de sublimation des acides sous forme neutre est également un facteur qui peut être limitant. Dans le cas du HCl, qui est un très bon acide, la première étape qui est la déshydratation de l’aminométhanol aurait dû être possible, mais la température de sublimation de HCl est trop basse. Nous n’observons dans ce cas là que le sel Cl<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, issu de la réaction thermique entre HCl et NH<sub>3</sub>.

Entre l’acide formique HCOOH et l’acide isocyanique HNCO, la force de l’acide est comparable, tout comme le pouvoir nucléophile de l’espèce ionique, la seule différence est la température de sublimation des deux acides. La température de sublimation de HCOOH est d’environ 180 K, alors que celle de HNCO est d’environ 140 K. Lors de l’étude théorique de la déshydratation de l’aminométhanol, nous avons vu (figure 5.18 et le tableau 5.12) que cette étape est favorable pour des températures de l’ordre de 200 K. La déshydratation de l’aminométhanol par HNCO sera donc moins efficace car se produisant à 140 K et non pas à 180 K comme dans le cas de HCOOH. Ceci est confirmé par l’étude du spectre IR du résidu (figure 5.29) où le HMT est bien observé mais en quantité beaucoup



## 5.8. EFFET DE DIFFÉRENTS ACIDES SUR LA FORMATION DE HMT ET/OU PMI

---

plus faible que dans le résidu formé avec HCOOH. Nous remarquons également des bandes IR additionnelles sur le spectre : des bandes caractéristiques d'amides à  $1652\text{ cm}^{-1}$  et  $1507\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'une bande correspondant au mode d'élongation des isocyanates ( $\text{OCN}^-$ ) à  $2148\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes attestent très certainement de la terminaison du polymère due au sel  $\text{NH}_4^+\text{OCN}^-$  qui a activé l'imine.

- L'encombrement stérique joue également un effet. Le cas de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est particulièrement intéressant. Malgré une acidité plus faible que HCOOH, et un encombrement stérique plus important, sa température de sublimation est dans la bonne gamme de température pour amorcer la déshydratation de l'aminométhanol (voir tableau 5.17). En raison du fait que  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  est plus mauvais nucléophile que  $\text{HCOO}^-$ , la polymérisation de l'imine est moins favorisée que dans le cas de HCOOH et le PMI est alors formé en moindre quantité. Le HMT est par contre formé de manière plus favorable comme nous pouvons le voir sur la figure 5.29. Nous distinguons même les bandes des harmoniques à  $3460$  et  $3320\text{ cm}^{-1}$  alors que les bandes à environ  $1100$  et  $2780\text{ cm}^{-1}$  dues au PMI sont faibles. Il semblerait donc qu'il y ait une relation entre le pouvoir nucléophile de la base conjuguée de l'acide et la formation du PMI.

Finalement, nos études sur l'effet des différents acides montrent que la formation du HMT est possible avec au moins trois acides différents à partir du formaldéhyde et de l'ammoniac en phase solide.

## 5.9 Conclusion

Ce chapitre avait pour but de déterminer le mécanisme exact de formation du HMT en phase solide dans les conditions du milieu interstellaire en partant d'analogues de glace contenant les molécules  $\text{H}_2\text{CO}/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  et un acide  $\text{HCOOH}$ . Nous avons alors montré que la formation du HMT est uniquement due à une réactivité thermique entre le formaldéhyde, l'ammoniac et l'acide formique. Il fut déterminé que le premier intermédiaire est l'aminométhanol,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Le deuxième intermédiaire est la méthylèneimine,  $\text{CH}_2\text{NH}$ , provenant de la déshydratation de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  grâce à l'acide jouant un rôle de catalyseur. Le dernier intermédiaire identifié avant HMT est le tétraméthylènetétramine, TMT sous sa forme protonée. Le HMT a alors une température de formation aux alentours de 300 K dans nos conditions expérimentales. Ces températures de réaction pourront être abaissées dans les conditions du MIS, en partie dues aux échelles de temps beaucoup plus longues. Ce point sera discuté dans la partie IV. Un co-produit est observé dans nos expériences il s'agit d'un polymère, le polyméthylèneimine (PMI) qui permet notamment de piéger le HMT à des températures où il devrait normalement sublimer.

Néanmoins, dans leurs études, Bernstein et al. (1995) partaient d'un analogue de glace composé de  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3$  irradié avec des photons UV et réchauffé pour former le HMT dans le résidu. De nombreuses autres études partant de ce type de mélanges initiaux irradiés et réchauffés ont également observé du HMT dans les résidus (Briggs et al., 1992; Cottin et al., 2001a; Muñoz Caro and Schutte, 2003; Muñoz Caro et al., 2004; Bernstein et al., 1997). Nous vérifierons, dans la partie 8.1, que le même mécanisme réactionnel est à l'oeuvre pour la formation du HMT à partir de ces analogues de glace.

Finalement, nous montrons que l'effet thermique sur un analogue de glace peut mener à la formation de molécules considérées comme très complexes pour le MIS (TMT, HMT et PMI). Ces molécules complexes réfractaires sont intéressantes pour l'exobiologie car elles sont susceptibles de se former dans les disques protostellaires ou protoplanétaires pour être ensuite incorporées dans les objets d'un système planétaire (comètes, astéroïdes, et planètes). HMT et PMI peuvent être des sources importantes de molécules organiques plus complexes.

Dans le chapitre suivant, nous étudions l'influence de l'effet thermique sur des homologues supérieurs à  $\text{H}_2\text{CO}$  et  $\text{NH}_3$  constituant de nouveaux analogues de glace (partie 6).

# Les homologues supérieurs

---

Le chapitre précédent traitait le cas de la réaction thermique entre le formaldéhyde et l'ammoniac menant à la formation de l'aminométhanol (par addition nucléophile) puis en présence d'un acide au TMT et au HMT. Sur le même principe nous avons donc envisagé la réaction du formaldéhyde et de la méthylamine ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) par réaction thermique, sans et avec la présence d'acide formique (partie 6.1). Nous avons également poursuivi par l'étude de la réaction entre l'acétaldéhyde ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) et l'ammoniac en rajoutant de l'acide formique (partie 6.2). Et pour finir, nous présentons des résultats préliminaires de la réactivité thermique entre l'acétaldéhyde et la méthylamine (partie 6.3).

Deux articles ont été publiés sur ces études :

- Vinogradoff V., Duvernay F., Farabet M., Danger G., Theulé P., Borget F., Guillemin J.C. and Chiavassa T., Acetaldehyde Solid State Reactivity at Low Temperature : Formation of the Acetaldehyde Ammonia Trimer, *Journal of Physical Chemistry A*, 116 (9), pp 2225 - 2233, 2012
- Vinogradoff V., Duvernay F., Danger G., Theulé P., Borget F. and Chiavassa T., Formaldehyde and Methylamine reactivity in interstellar ice analogs, *Astronomy and Astrophysics*, 549, A40, 2013

## 6.1 La réactivité de la méthylamine avec le formaldéhyde

### Formation, observation dans le MIS et réactivité de la méthylamine

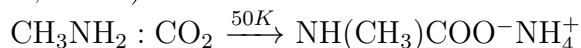
La méthylamine de formule  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  est le premier membre des amines primaires. Elle a été détectée dans le MIS en phase gazeuse par sa transition  $2_{02} \rightarrow 1_{10}$  dans la direction de Sgr B<sub>2</sub> et Ori A (Fourikis et al., 1974a). Les analyses réalisées sur les grains cométaires collectés lors de la mission Stardust indiquent la présence de cette molécule (Elsila et al., 2009). Plusieurs voies de formation en phase solide ont été envisagées expérimentalement. En 1973, Godfrey et al. supposent que sa formation se ferait par hydrogénation du radical CN à la surface des grains. Ce mécanisme a été validé expérimentalement en partant de HCN et en passant par la méthylènimine (Theule et al., 2011a) :



D'autres études proposent sa formation à partir de l'irradiation UV de mélanges contenant du méthane et de l'ammoniac (Ogura et al., 1989). Herbst (1985) propose une voie de formation en phase gazeuse à partir du cation  $\text{CH}_3^+$  par recombinaison avec  $\text{NH}_3$ .

Sa photolyse a également été étudiée et celle-ci conduit à la formation de HCN, CN et autres molécules azotées (Gardner and McNesby, 1982).

Cependant, la méthylamine sous forme solide dans les glaces interstellaires n'a pas été détectée à l'heure actuelle. Ceci pourrait être lié à sa présence en faible abondance dans ces glaces par rapport à l'eau. En effet, le manque de sensibilité de la technique infrarouge ne permet pas de déceler des espèces si elles sont dans des quantités très faibles (moins de 1% par rapport à l'eau). Par ailleurs, sa réactivité à basse température dans les glaces pourrait être aussi une cause à sa non détection (Bossa et al., 2009a, 2008b). En effet comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, le méthylamine et le dioxyde de carbone peuvent réagir thermiquement pour conduire à la formation du méthylammonium méthylacbamate (Bossa et al., 2009a).



Cette étude avait montré une très faible barrière d'activation de 3.7 kJ mol<sup>-1</sup> compatible avec les basses températures observées au sein des nuages moléculaires.

## Caractéristiques de la méthylamine

La méthylamine est une meilleure base que l'ammoniac avec un pK<sub>b</sub> de 3.36 contre 4.75 pour l'ammoniac. Elle est également un meilleur nucléophile. Son spectre infrarouge dans nos conditions expérimentales à 20 K est présenté dans la figure 6.1, et ces fréquences sont reportées dans le tableau 6.1 avec leurs attributions.

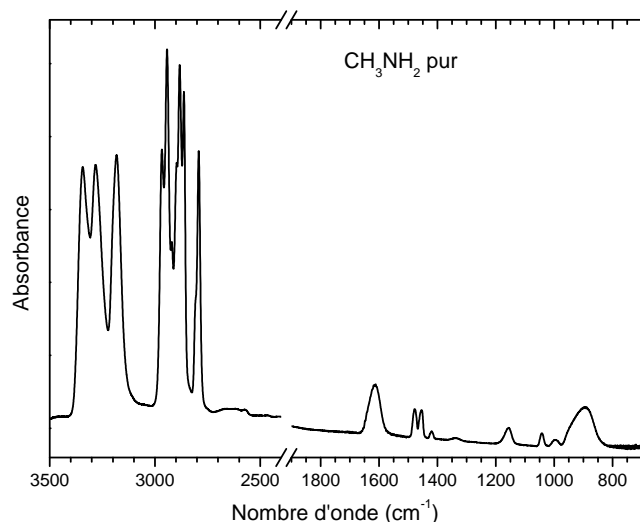


FIGURE 6.1 – Spectre infrarouge de la méthylamine pure, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> en phase solide à basse température

TABLEAU 6.1 – Attributions des principales bandes IR de CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> pur observé sur le spectre en phase solide à 20 K.

Attribution <sup>(a)</sup>	Nombre d'onde(cm <sup>-1</sup> )
$\nu(\text{NH})$	3334
$\nu(\text{NH})$	3282
$\nu(\text{NH})$	3180
$\nu(\text{CH})$	2967,2943
$\nu(\text{CH})$	2882,2864
$\nu(\text{CH})$	2792
$\delta(\text{NH}_2)$	1615
$\delta(\text{CH}_3)$	1477, 1455
$\delta(\text{CH}_3)$	1425
$\rho(\text{CH}_3)$	1157
$\nu(\text{C-N})$	1042
$\omega(\text{NH})$	997, 896

Modes de vibration : élongation ( $\nu$ ), déformation ( $\delta$ ), déformation hors du plan ( $\omega$ ), et balancement( $\rho$ ). <sup>(a)</sup> (Holtom et al., 2005)

Ses bandes caractéristiques sont celles des modes d'élongation (NH) vers 3300 cm<sup>-1</sup>, et du mode de déformation (NH) à 1615 cm<sup>-1</sup>. La méthylamine, en phase solide, déposée vers 20 K et réchauffée avec une rampe de 4 K min<sup>-1</sup> sublime vers 120 K, tout comme l'ammoniac dans nos conditions expérimentales.

### 6.1.1 Étude de l'évolution thermique d'un mélange $\text{H}_2\text{CO} : \text{CH}_3\text{NH}_2$ dans l'eau

Le réchauffement de cet analogue a été réalisé avec un excès de méthylamine et d'eau par rapport au formaldéhyde afin de limiter la formation de POM (Bossa et al., 2009b).

Les réactifs sont codéposés sur le porte échantillon à 30 K avec un ratio relatif de  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{CH}_3\text{NH}_2$  1 :0.1 :2. La figure 6.2 présente le spectre infrarouge après le dépôt de notre glace. Celui-ci est comparé aux spectres IR des produits purs d'eau (b), de formaldéhyde (c), et de méthylamine (d).

Nous remarquons que le spectre IR du dépôt est dominé par les fortes contributions des modes d'élongation OH et NH, correspondant à l'eau et à la méthylamine (voir tableau 6.1). Le formaldéhyde quant à lui est facilement caractérisé par ces deux contributions à  $1715 \text{ cm}^{-1}$  du mode d'élongation C=O et du balancement de CH à  $1497 \text{ cm}^{-1}$  (voir tableau 5.2). Les bandes infrarouge de la figure 6.2 sont donc attribuées aux réactifs initiaux, attestant de l'absence de réactivité à 30 K.

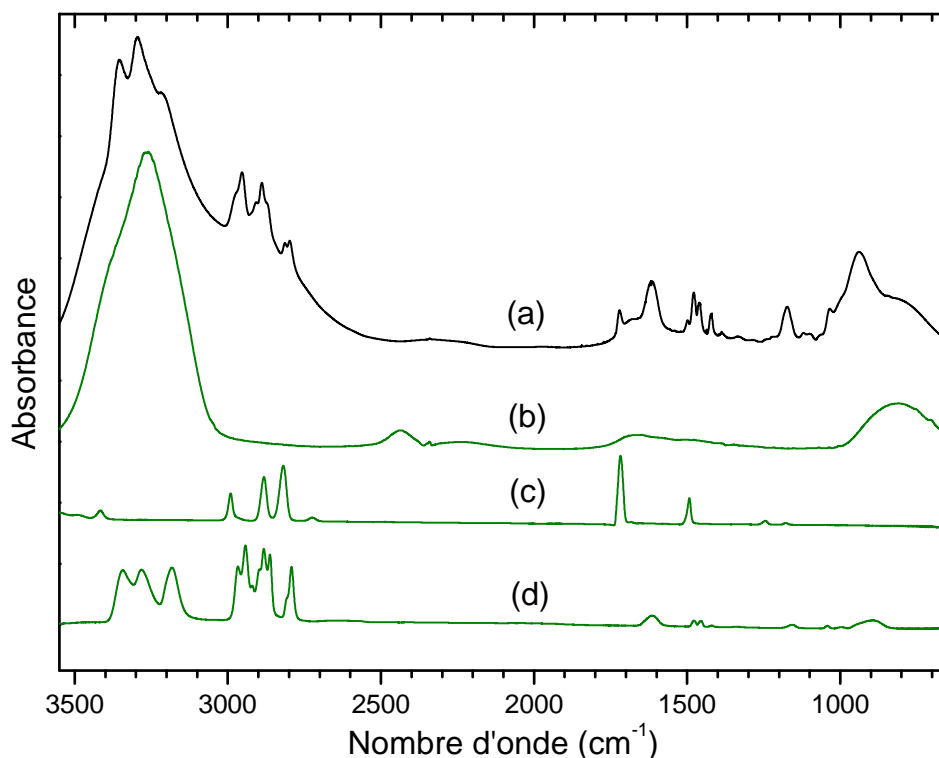


FIGURE 6.2 – Spectre infrarouge du mélange  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{CH}_3\text{NH}_2$  1 :0.1 :2 au dépôt à 30 K (a), comparés aux spectres des produits purs  $\text{H}_2\text{O}$  (b), à  $\text{H}_2\text{CO}$  (c) et  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (d)

Le mélange est ensuite réchauffé de 30 K jusqu'à 240 K en utilisant différentes rampes de température, 10, 4, 2 et  $0.5 \text{ K min}^{-1}$ . La figure 6.3 montre les spectres de la glace  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{CH}_3\text{NH}_2$  1 :0.1 :2 déposée à 30 K et réchauffée avec une rampe de  $4 \text{ K min}^{-1}$ .

A partir de 45 K, les bandes du formaldéhyde commencent à décroître et ont totalement disparu à 70 K (voir le spectre de la figure 6.3). Cette gamme de température est plus basse que celle de la sublimation du formaldéhyde pur ( $T = 110\text{-}120 \text{ K}$ ). Cette diminution s'explique

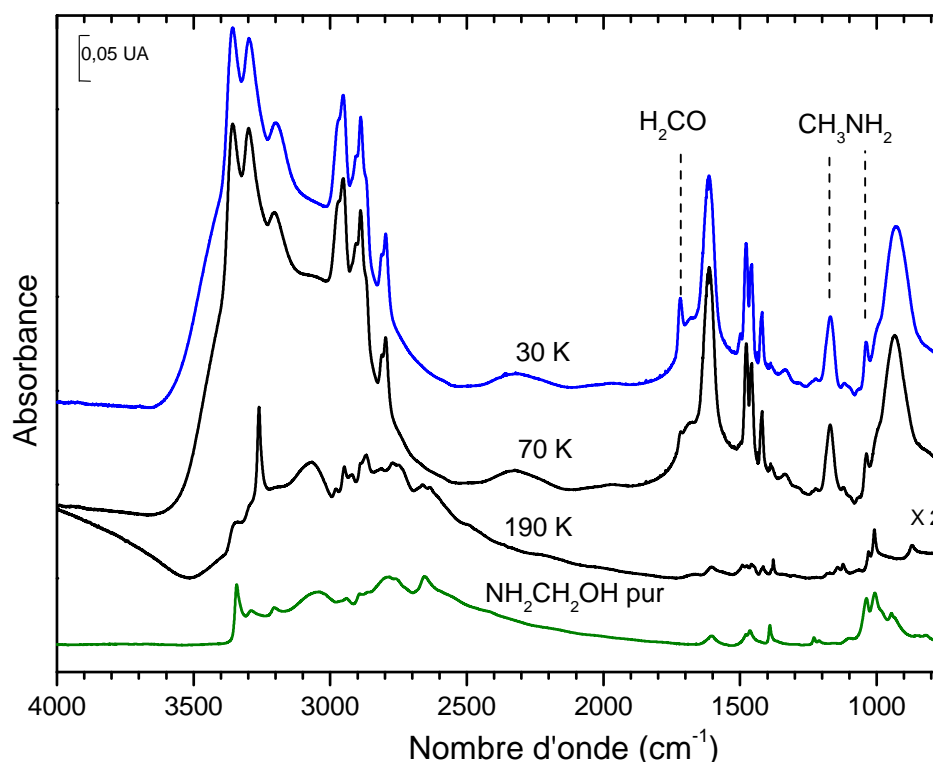


FIGURE 6.3 – Spectres infrarouge du mélange  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{CO} : \text{CH}_3\text{NH}_2$  1 :0.1 :2 au dépôt à 30 K, puis à 70 K, puis à 190 K. Le produit obtenu est comparé au spectre de l'aminométhanol,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  à 190 K(en vert).

certainement par une réaction entre le formaldéhyde et la méthylamine, mais cette dernière est en excès et masque la formation d'un éventuel produit. Vers 130 K, les bandes IR de la méthylamine diminuent en intensité et ne sont plus observables au delà de 140 K, laissant alors apparaître les bandes du produit issu de la réaction. Après sublimation de l'eau présente dans le mélange initial vers 180 K, le spectre enregistré à 190 K est alors caractéristique du produit pur issu de la réaction. Nous pouvons raisonnablement supposer que ce produit est issu de l'addition de la méthylamine (en excès) sur le formaldéhyde (en défaut) et nous n'observons pas la formation de POM. Ce produit sublime vers 210 K dans nos conditions expérimentales ne laissant alors aucun résidu sur le porte échantillon. Il est à noter que le changement de la rampe de chauffage, de  $0.4$  à  $10 \text{ K min}^{-1}$  n'affecte pas la réactivité.

Le spectre du produit issu de cette réaction est comparé avec le spectre de l'aminométhanol pur,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , afin de nous aider à sa caractérisation.

### Caractérisation du N-méthylaminométhanol

Nous avons vu que la réactivité thermique entre l'ammoniac et le formaldéhyde mène à la formation de l'aminométhanol (Bossa et al. (2009b)). Cette réaction est caractérisée par une faible barrière d'activation déterminée expérimentalement ( $4.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) correspondant à une réaction d'addition nucléophile entre  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{CO}$ .

De manière similaire, la réaction d'addition nucléophile de la méthylamine sur le

## 6.1. LA RÉACTIVITÉ DE LA MÉTHYLAMINE AVEC LE FORMALDÉHYDE

formaldéhyde devrait conduire à la formation de l'aminoalcool correspondant : le N-méthylaminométhanol,  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$ . Le spectre IR obtenu après réchauffement du mélange  $\text{H}_2\text{CO}:\text{CH}_3\text{NH}_2$  est en accord avec cette hypothèse. En effet, le spectre IR est dominé par une bande intense à  $3260\text{ cm}^{-1}$  dans la région des modes d'élongation NH, mais également par une bande intense et fine dans la région des modes d'élongation C-O/C-N à  $1009\text{ cm}^{-1}$ .

Afin de confirmer la formation du N-méthylaminométhanol, nous avons réalisé l'expérience avec l'isotopologue  $^{15}\text{N}$  de la méthylamine et comparé nos résultats avec des calculs quantiques (B3LYP 6-311G++(2d, 2p)). Il est à noter que nous avons négligé dans nos calculs les effets d'environnement et nos calculs portent donc sur la molécule isolée afin de pouvoir avoir une idée approximative du déplacement relatif à chacune des bandes associées à l'un ou l'autre de ces isotopologues. Les fréquences expérimentales et théoriques sont reportées dans le tableau 6.2, ainsi que les déplacements en fréquences correspondants entre les deux isotopologues  $^{14}\text{N}$  et  $^{15}\text{N}$ . Le spectre théorique calculé pour  $\text{CH}_3^{14}\text{NHCH}_2\text{OH}$  est comparé au spectre expérimental sur la figure 6.4.

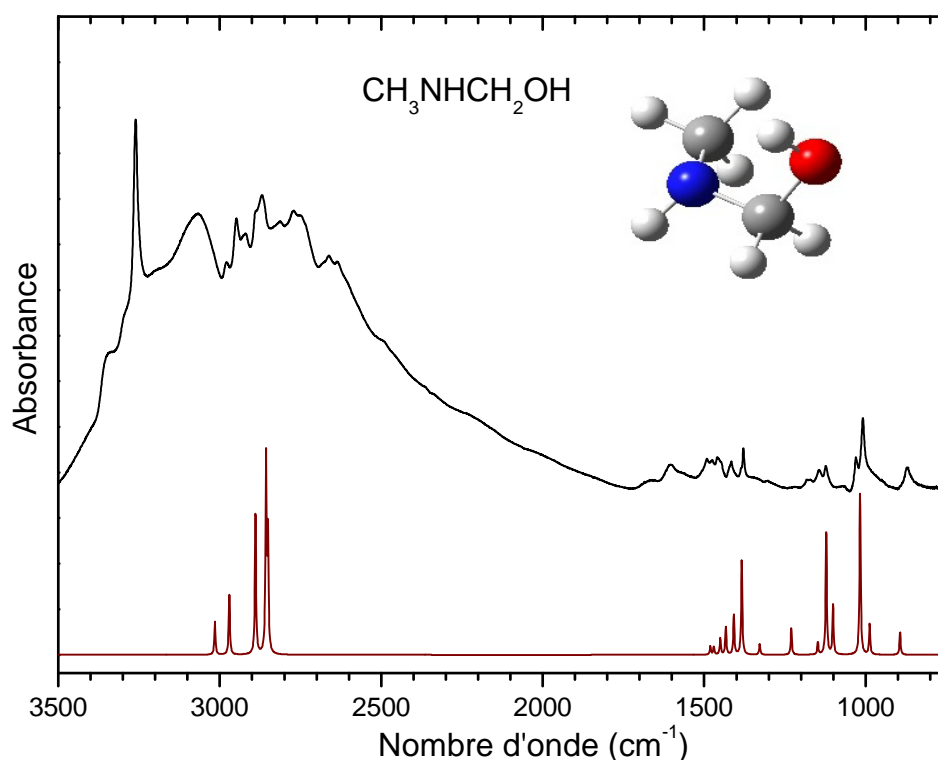


FIGURE 6.4 – Spectre infrarouge de  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$  pur, comparé au spectre B3LYP calculé correspondant à la structure donnée sur la figure.

Bien que le calcul des fréquences des modes de vibration est toujours surestimé pour les modes d'élongation O-H/N-H (calcul harmonique), nous remarquons un bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales pour le N-méthylaminométhanol, spécialement pour les fréquences plus basses que  $1600\text{ cm}^{-1}$  (voir tableau 6.2 et figure 6.4). Nous remarquons également que les déplacements en fréquence calculés entre les deux isotopologues sont en accord avec les valeurs expérimentales (tableau 6.2). Le plus grand déplacement en fréquence calculé de  $13\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode d'élongation C-N, qui est en très bon accord avec le déplacement en

TABLEAU 6.2 – Fréquences expérimentales et théoriques (B3LYP) (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et les forces de bande intégrées (en  $\text{cm} \text{ molécule}^{-1}$ ) de la molécule pure  $\text{CH}_3^{14}\text{NHCH}_2\text{OH}$  and  $\text{CH}_3^{15}\text{NHCH}_2\text{OH}$ .

Attributions	$\bar{\nu}^{14\text{N}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valeurs expérimentales		Valeurs théoriques B3LYP/6-31G**	
		Forces de bande <sup>(a)</sup> ( $\text{cm} \text{ molec}^{-1}$ )	$\Delta\nu^{(14\text{N}-15\text{N})}$ <sup>(b)</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensités (%)	$\Delta\nu^{(14\text{N}-15\text{N})}$ <sup>(b)</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu(\text{OH})$	3072	$1.7 \times 10^{-17}$	5	7	0
$\nu(\text{NH})$	3260	$1.4 \times 10^{-17}$	7	<1	8
$\nu(\text{CH})$	2981		0	10	0
$\nu(\text{CH})$	2949		-1	28	0
$\nu(\text{CH})$	2888		0	65	0
$\nu(\text{CH})$	2868		-1	100	0
$\delta(\text{CH})$	1490		0	3	0
$\delta(\text{CH})$	1475		0	3	0
$\delta(\text{CH})$	1455		0	7	1
$\delta(\text{CH}) + \delta(\text{NH})$	1445		0	11	2
$\delta(\text{CH}) + \delta(\text{NH})$	1414	$6 \times 10^{-19}$	0	17	4
$\delta(\text{OH}) + \delta(\text{CH})$	1376	$7 \times 10^{-19}$	2	42	0
$\delta(\text{OH}) + \delta(\text{CH})$	1305	$1.4 \times 10^{-19}$	0	3	0
$\rho(\text{CH})$	1225		11	10	6
$\nu(\text{C-O})$	1146	$3.5 \times 10^{-19}$	6	3	4
$\nu(\text{C-N})$	1120	$4.7 \times 10^{-19}$	11	60	13
$\nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C-O})$	1063		0	25	3
$\nu(\text{C-O})$	1031	$4.3 \times 10^{-19}$	3	77	4
$\delta(\text{OH})$	1009	$2.3 \times 10^{-18}$	1	14	1
$\nu(\text{CN})$	870	$1.6 \times 10^{-18}$	5	10	6

Modes de vibration :  $\nu$  élongation,  $\delta$  cisaillement,  $\rho$  balancement. <sup>(a)</sup> : ce travail. <sup>(b)</sup> : Déplacements isotopiques des fréquences entre les deux isotopologues  $^{14}\text{N}$  et  $^{15}\text{N}$  de  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$  ( $\Delta\nu^{(14\text{N}-15\text{N})}$ ) comparés aux déplacements calculés théoriquement avec la méthode B3LYP dans la base 6-31G\*\*. Les intensités théoriques sont normalisées.



## 6.1. LA RÉACTIVITÉ DE LA MÉTHYLAMINE AVEC LE FORMALDÉHYDE

fréquence déterminé expérimentalement de  $11 \text{ cm}^{-1}$  entre  $\text{CH}_3^{14}\text{NHCH}_2\text{OH}$  et  $\text{CH}_3^{15}\text{NHCH}_2\text{OH}$ . Nous observons la même tendance pour les autres modes de vibration.

La formation du N-méthylaminométhanol a été également confirmée grâce à son spectre de masse enregistré lors de sa désorption vers 210 K, figure 6.5.

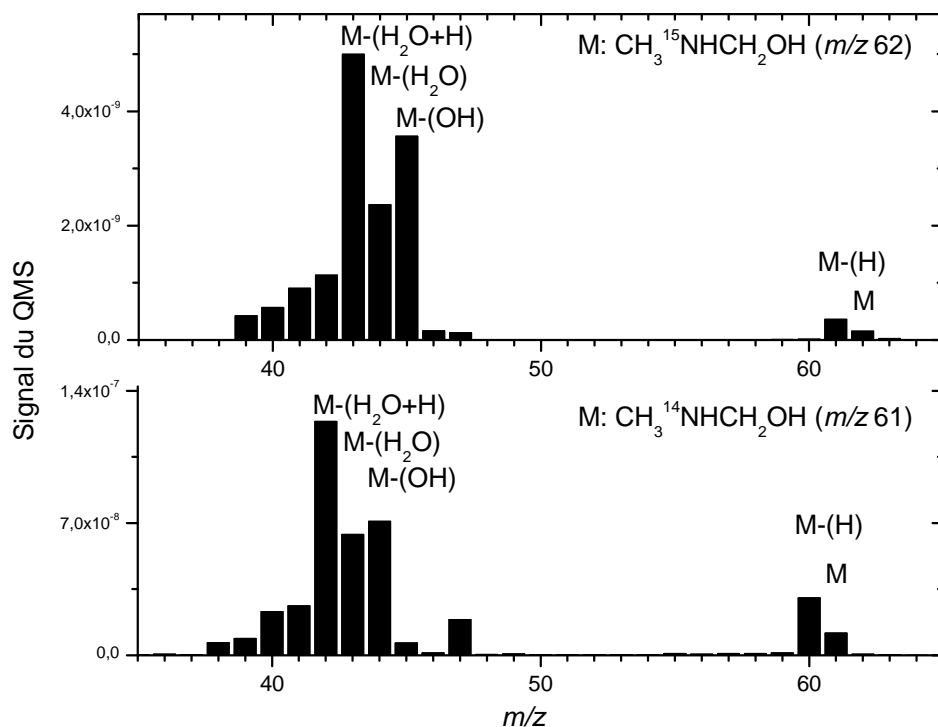


FIGURE 6.5 – Spectres de masse de  $\text{CH}_3^{14}\text{NHCH}_2\text{OH}$  et  $\text{CH}_3^{15}\text{NHCH}_2\text{OH}$  enregistrés à 210 K.

Nous voyons clairement un pic à  $m/z$  61 lors de la sublimation de  $\text{CH}_3^{14}\text{NHCH}_2\text{OH}$  à partir de 210 K. Ce pic est attribué à l'ion moléculaire de l'aminoalcool (M sur la figure 6.5). Nous observons également le pic de M-1 ( $m/z$  60), signe de la perte d'un atome d'hydrogène sur la molécule. De plus, un pic à  $m/z$  43 est observé, correspondant à la perte d'une molécule d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ , M-18) ce qui est cohérent avec une molécule contenant un groupe OH. L'ion correspondant à la perte de  $\text{OH}^{\bullet}$  est également bien visible à  $m/z$  44. Le spectre de masse de  $\text{CH}_3^{15}\text{NHCH}_2\text{OH}$  présenté sur la figure 6.5 est comparable à celui de  $\text{CH}_3^{14}\text{NHCH}_2\text{OH}$  excepté le déplacement des pics d'une unité en masse dû à la substitution isotopique. Nous confirmons bien la formation d'un alcool résultant de l'addition nucléophile de la méthylamine sur le formaldéhyde.

Nous avons ensuite déterminé les forces de bande de ce produit. En supposant que tout le formaldéhyde a été consommé et transformé en N-méthylaminométhanol les forces de bande du produit furent calculées. En effet, connaissant la quantité de N-méthylaminométhanol formé, nous pouvons calculer ses forces de bande grâce à la relation suivante :

$$N_x = \frac{2.3 \times \int A \bar{\nu} d\bar{\nu}}{2 \times \mathcal{A}_x}$$

$N_x$  correspond à la densité de colonne en molécule  $\text{cm}^{-2}$ ,  $A_x$  est la section efficace d'absorption intégrée correspondant à la force de bande en  $\text{cm} \text{molécule}^{-1}$ , et  $A\bar{\nu}$  est l'absorption intégrée entre deux fréquences en  $\text{cm}^{-1}$  (voir section expérimentale). Les forces de bande du N-méthylaminométhanol sont calculées pour 10 bandes et sont reportées dans le tableau 6.2.

### Formation du N-méthylaminométhanol dans un excès d'eau

Afin de mieux représenter une glace interstellaire et ainsi déterminer la pertinence de la formation du N-méthylaminométhanol, nous avons étudié sa réaction de formation dans un mélange avec un excès d' $\text{H}_2\text{O}$ . La figure 6.6 montre les spectres IR obtenus pour un mélange  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{H}_2\text{CO} 1 : 0.1 : 0.05$ . Sur le spectre à 30 K, en bleu, nous observons les fortes bandes des modes de vibration de l'eau, ainsi que celles de la méthylamine et du formaldéhyde. Après un réchauffement à  $4 \text{ K min}^{-1}$ , à 125 K, le formaldéhyde et la méthylamine ont été consommés, alors que les bandes du N-méthylaminométhanol sont observables déplacées d'environ  $10 \text{ cm}^{-1}$  par rapport à celles présentées dans le tableau 6.2. La position des bandes diffère un peu de celles observées dans le solide pur à cause de l'environnement riche en molécule d'eau. A 185 K, alors que l'eau sublime du mélange, nous observons une diminution des bandes de  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$ , indiquant qu'une partie du produit est entraînée lors de la sublimation de l'eau. Le spectre à 200 K (figure 6.6 d)) indique encore la présence du N-méthylaminométhanol qui ainsi que l'aminométhanol, se comporte comme une molécule plus réfractaire que l'eau.

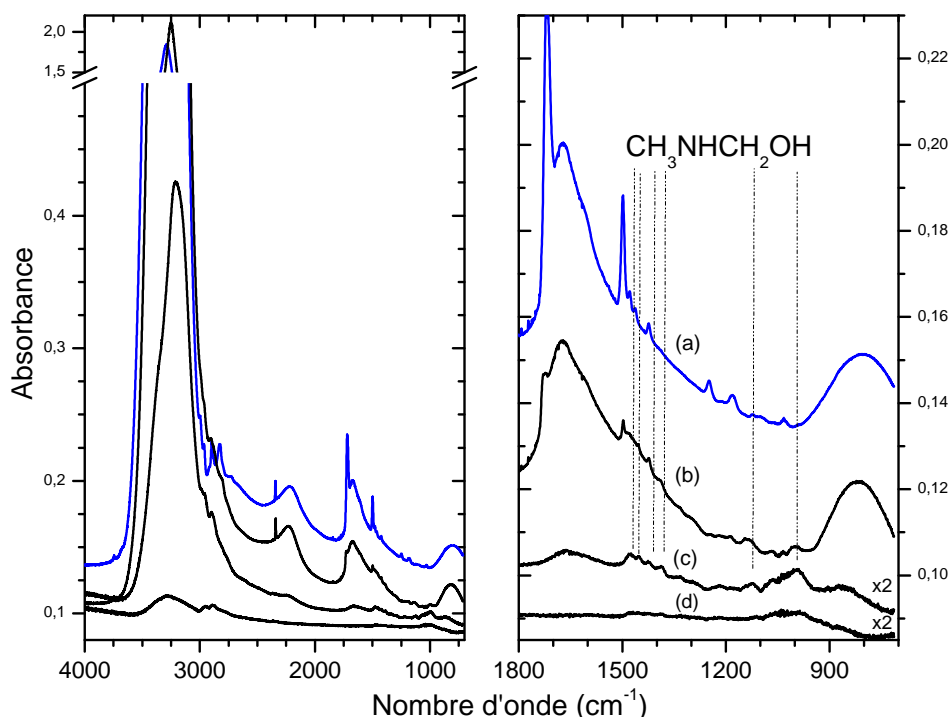


FIGURE 6.6 – Spectres infrarouge du mélange  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{H}_2\text{CO} 1 : 0.1 : 0.05$  au dépôt à 30 K (a) (en bleu), puis à 125 K (b), puis à 185 K (c), et à 200 K (d), à gauche entre 4000 et  $700 \text{ cm}^{-1}$  et à droite entre 1800 et  $700 \text{ cm}^{-1}$ .

### Vitesse de formation de CH<sub>3</sub>NHCH<sub>3</sub>OH

Nous avons étudié la vitesse de formation du N-méthylaminométhanol dans le mélange H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>CO : CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> 1 : 0.1 : 2. La méthylamine en excès assure une décroissance de pseudo ordre un pour le formaldéhyde. En première approximation, nous estimons que la quantité de méthylamine dans notre glace est constante durant le réchauffement. Durant le chauffage, nous suivons l'évolution de la bande à 1715 cm<sup>-1</sup> du formaldéhyde, grâce à la densité de colonne calculée à partir de la force de bande de 9.6 10<sup>-18</sup> cm molécule<sup>-1</sup> pour cette bande. Cette évolution thermique est montrée sur la figure 6.7.

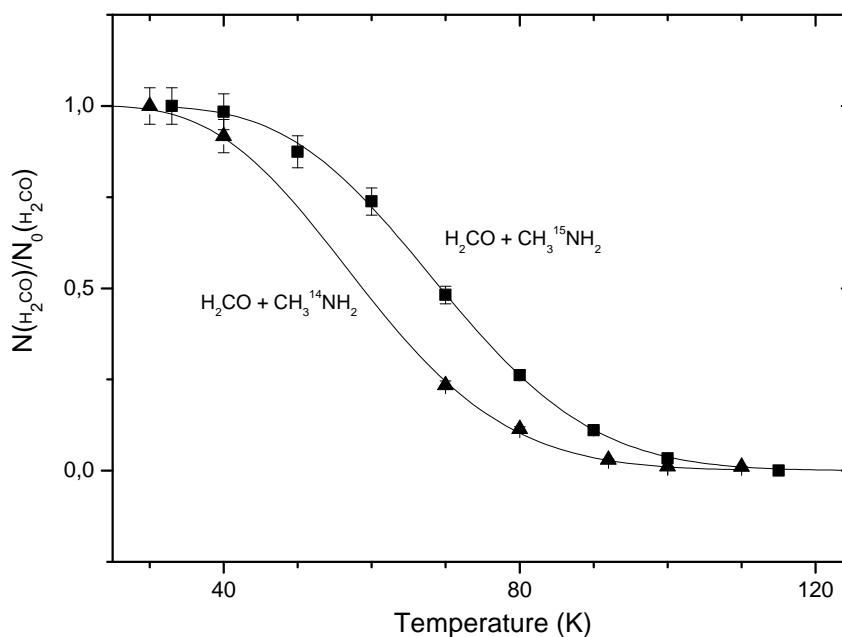


FIGURE 6.7 – Évolution thermique du formaldéhyde en fonction de la température dans une glace contenant CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub> <sup>14</sup>N (les triangles) et <sup>15</sup>N (les carrés) dans la glace H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>CO : CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> (1/0.1/2).

La décroissance dans le temps du formaldéhyde a été ajustée numériquement en utilisant les équations suivantes :

$$\frac{d[H_2CO]_t}{dt} = -k_T \cdot [H_2CO]_t$$

$$T = T_0 + \beta \cdot t \quad \text{et} \quad k_T = \nu_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

$$[H_2CO]_T = [H_2CO]_0 \cdot e^{\frac{\nu_0 \cdot (T_0 - T)}{\beta}} \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}.$$

Dans ces équations, T est la température en K,  $\nu_0$  est le facteur pré-exponentiel en s<sup>-1</sup>,  $E_a$  est l'énergie d'activation en kJ mol<sup>-1</sup> et  $\beta$  la rampe de température en K min<sup>-1</sup>. La variation du formaldéhyde est ainsi intégrée au cours du temps. Puis à l'aide de la relation  $T = T_0 + \beta t$ , le temps est substitué à la température. Les constantes de vitesse sont alors sous la forme  $k_T = \nu_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$ . Ainsi, nous obtenons une relation entre la quantité de formaldéhyde consommée et la température.

L'énergie d'activation obtenue pour la réaction avec l'isotopologue  $^{14}\text{N}$  de  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  est de  $1.1 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La constante de vitesse est alors sous la forme :  $k_{14\text{N}} = 1.5 \pm 0.1 \cdot 10^{-2} \exp(-1100 \pm 50/RT)$ . Nous remarquons alors que cette énergie d'activation est plus basse que celle obtenue pour la formation de l'aminométhanol ( $4.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (Bossa et al., 2009b). Cette différence est en accord avec le pouvoir nucléophile de la méthylamine qui est plus important que celui de l'ammoniac.

Nous avons également mesuré la constante de vitesse pour la réaction entre le formaldéhyde et la méthylamine  $^{15}\text{N}$  afin de connaître l'influence de la substitution isotopique. L'évolution thermique du formaldéhyde est montrée sur la figure 6.7. De la même manière que précédemment, à l'aide des équations, l'énergie d'activation est calculée. L'énergie d'activation est alors de  $1.80 \pm .08 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La constante de réaction est donnée par  $k_{15\text{N}} = 2.6 \pm 0.3 \cdot 10^{-2} \exp(-1800 \pm 80/RT)$ . Nous remarquons alors que la substitution isotopique modifie l'énergie d'activation, et donc la vitesse de réaction. Ceci n'est pas surprenant puisque la liaison qui va se former est une liaison C-N entre le carbone du formaldéhyde et l'azote de la méthylamine. D'autres processus tels que la diffusion des réactifs ou le transfert de proton de l'azote sur l'oxygène dans la dernière étape de formation de N-méthylaminométhanol pourraient être également sensibles à la substitution isotopique.

### Irradiation du N-méthylaminométhanol

Les glaces interstellaires sont soumises à plusieurs types de processus physiques (irradiation UV, bombardement de particules...). Nous nous sommes donc intéressés à la photolyse VUV du N-méthylaminométhanol afin de simuler sa dégradation photochimique. Nous avons tout d'abord formé le N-méthylaminométhanol comme précédemment à partir du formaldéhyde et de la méthylamine puis désorbé les réactifs initiaux en chauffant jusqu'à 180 K afin d'obtenir le produit pur. Après retour à 20 K, l'échantillon est irradié avec la lampe VUV à plasma d'hydrogène. Le flux UV de notre lampe est estimé à  $2 \cdot 10^{15} \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . La photolyse de  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$  est reportée sur la figure 6.8 en fonction du temps.

Après 120 min d'irradiation, nous observons que 60 % de  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$  est consommé. Sa décroissance, reportée sur la figure 6.8 est alors simulée avec une cinétique du premier ordre. La constante cinétique de photodissociation correspondante calculée est d'environ  $7.0 \pm 0.8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Avec notre flux de photons, nous estimons que la section efficace de photodestruction de  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$  est de  $3.0 \pm 0.4 \cdot 10^{-19} \text{ photons}^{-1} \text{ cm}^2$ . Cette section efficace peut correspondre à au moins deux processus, celui de photodissociation mais également celui de photodésorption dû aux photons UV. Cependant nous ne pouvons pas discerner la part de ces deux phénomènes dans le processus d'irradiation UV.

Les spectres IR avant et après irradiation sont présentés sur la figure 6.9. En plus des bandes IR de  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$  (voir tableau 6.2), nous observons de nouvelles bandes, telles que celles du  $\text{CO}_2$  à  $2342 \text{ cm}^{-1}$  mais surtout une bande à  $1670 \text{ cm}^{-1}$ . Cette bande pourrait correspondre à un amide. Ceci serait en accord avec l'étude de Bossa et al. (2009b) sur l'irradiation de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  conduisant à la formation de l'amide correspondant : le formamide  $\text{NH}_2\text{CHO}$ . Nous aurions obtenu ici la N-méthylformamide,  $\text{CH}_3\text{NHCHO}$  (Shin et al., 2006). Afin de caractériser cette espèce, nous avons réchauffé notre glace jusqu'à 250 K. La désorption du réactif et des photo-produits fut suivie par spectrométrie de masse. Sur la figure 6.10, les variations des

## 6.1. LA RÉACTIVITÉ DE LA MÉTHYLAMINE AVEC LE FORMALDÉHYDE

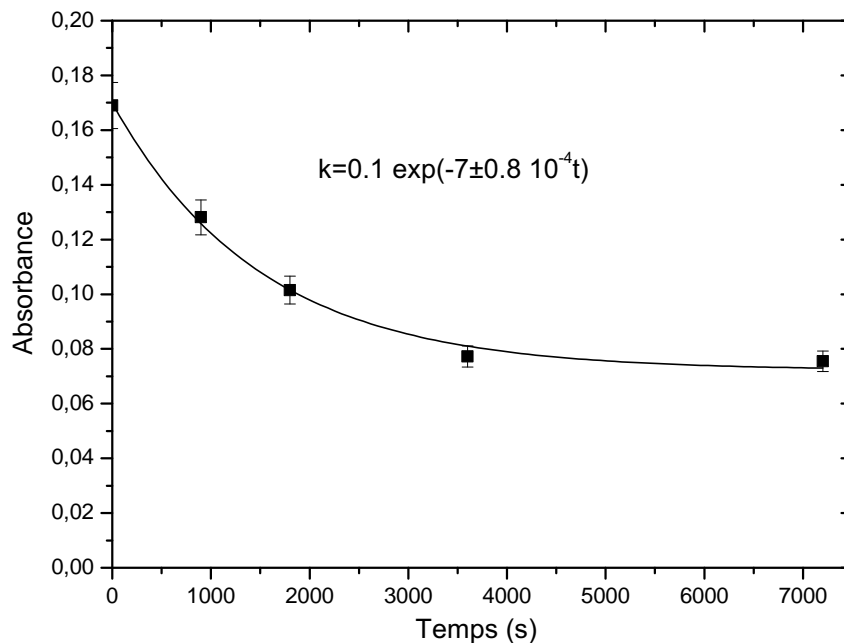
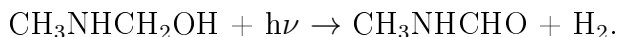


FIGURE 6.8 – Absorbance de  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$  en fonction du temps d'irradiation VUV à 20 K. Les points expérimentaux sont ajustés avec l'aide d'une loi mono-exponentielle décroissante (cinétique du premier ordre).

masses  $m/z$  61 et 59, correspondant aux ions moléculaires du N-méthylaminométhanol et du N-méthylformamide respectivement, sont reportées en fonction de la température.

A 210 K, nous observons que sans irradiation, seul le pic de la masse 61 correspondant à  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$  est présent. Après 120 min d'irradiation du  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$  et réchauffement à 220 K, un nouveau pic est observé pour  $m/z$  59, attestant de la formation du N-méthylformamide,  $\text{CH}_3\text{NHCHO}$  au cours de l'irradiation. Nous pouvons également remarquer que la température de sublimation de  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$  est modifiée d'une dizaine de kelvins en raison des changements de structure dans la glace induits par les photons VUV. A part la sublimation de notre produit de départ et des photoproduits aucun résidu n'est observé à la fin du réchauffement.

La formation du N-méthylformamide par irradiation UV peut être dû au processus de déshydrogénation induit par les photons UV donnant :



Le même mécanisme était en effet observé après photolyse UV du méthanol et de l'aminométhanol donnant respectivement le formaldéhyde et le formamide (Öberg et al., 2009b; Bossa et al., 2009b). La formation directe du N-méthylformamide est une autre preuve de la formation de N-méthylaminométhanol.

Les voies de synthèse de ces deux molécules dans des conditions proches du MIS sont ici reportées pour la première fois.

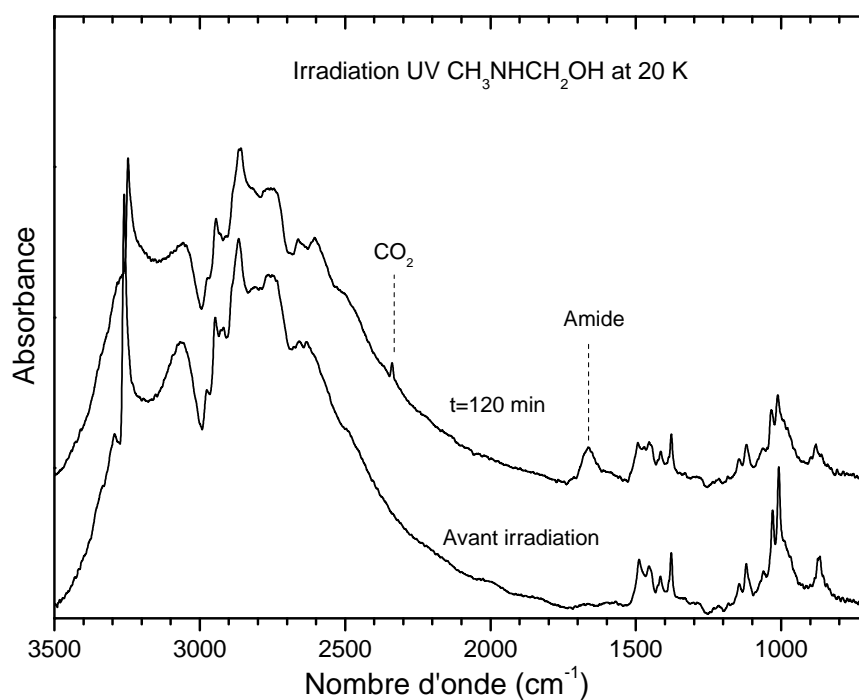


FIGURE 6.9 – Spectres IR avant et après irradiation UV de CH<sub>3</sub>NHCH<sub>2</sub>OH à 20 K

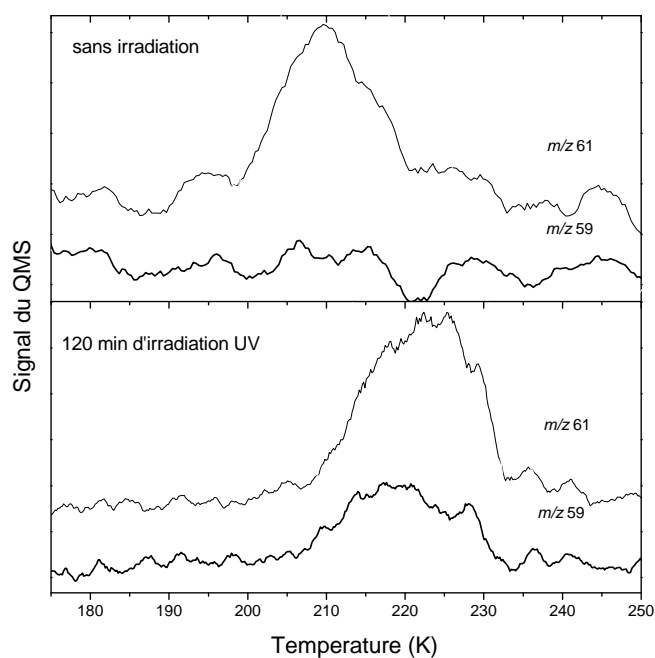
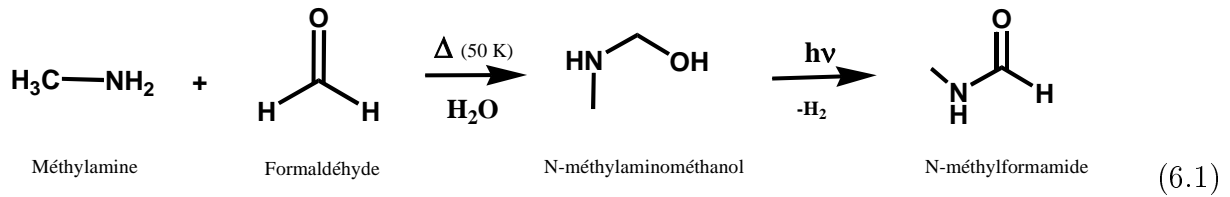


FIGURE 6.10 – Spectres de masse pour  $m/z$  61 et  $m/z$  59, sans irradiation et avec irradiation entre 175-250 K

## 6.1. LA RÉACTIVITÉ DE LA MÉTHYLAMINE AVEC LE FORMALDÉHYDE

### 6.1.2 Discussion et modèle cinétique sur la formation de N-méthylaminométhanol et du N-méthylformamide

Nous avons vu que la formation de  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$  se produit par un simple chauffage entre le formaldéhyde et la méthylamine dès 50 K, avec une énergie d'activation faible de  $1.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Cet aminoalcool est une molécule plus réfractaire que l'eau mais une grande quantité va être libérée en phase gazeuse lors de la sublimation de l'eau. Sa présence dans les régions telles que les hot cores ou hot corinos pourrait être mise en évidence grâce à la radioastronomie. L'irradiation du N-méthylaminométhanol à basse température serait compatible avec des environnements protostellaires et cométaires menant à une nouvelle molécule le N-méthylformamide. Les réactions sont présentées dans le schéma 6.1 suivant.



Afin de vérifier si  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$  peut se former dans des conditions réalistes du MIS, en terme de gamme de températures, échelle de temps, abondances des molécules et flux UV, nous avons simulé sa formation à l'aide d'un modèle numérique s'appuyant sur un système d'équations différentielles de premier ordre couplées. Ce modèle tient compte de l'évolution chimique des réactifs et des produits, la quantité d'eau étant gardée constante (le modèle a été mis au point et réalisé par Fabrice Duvernay).

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \frac{d[\text{H}_2\text{CO}]_t}{dt} = -k_1 \cdot [\text{H}_2\text{CO}]_t \cdot [\text{NH}_3]_t - k_2 \cdot [\text{H}_2\text{CO}]_t \cdot [\text{CH}_3\text{NH}_2]_t \\
 -k_3 \cdot [\text{H}_2\text{CO}]_t - k_4 \cdot [\text{H}_2\text{CO}]_t \\
 \\
 \frac{d[\text{NH}_3]_t}{dt} = -k_1 \cdot [\text{H}_2\text{CO}]_t \cdot [\text{NH}_3]_t - k_5 \cdot [\text{NH}_3]_t - k_6 \cdot [\text{NH}_3]_t \\
 \\
 \frac{d[\text{CH}_3\text{NH}_2]_t}{dt} = -k_2 \cdot [\text{H}_2\text{CO}]_t \cdot [\text{CH}_3\text{NH}_2]_t \\
 -k_7 \cdot [\text{CH}_3\text{NH}_2]_t - k_8 \cdot [\text{CH}_3\text{NH}_2]_t \\
 \\
 \frac{d[\text{HOCH}_2\text{NH}_2]_t}{dt} = k_1 \cdot [\text{H}_2\text{CO}]_t \cdot [\text{NH}_3]_t - k_9 \cdot [\text{HOCH}_2\text{NH}_2]_t \\
 -k_{10} \cdot [\text{HOCH}_2\text{NH}_2]_t \\
 \\
 \frac{d[\text{HOCH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)]_t}{dt} = k_2 \cdot [\text{H}_2\text{CO}]_t \cdot [\text{CH}_3\text{NH}_2]_t \\
 -k_{11} \cdot [\text{HOCH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)]_t - k_{12} \cdot [\text{HOCH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)]_t \\
 \\
 \frac{d[\text{CO}_2]_t}{dt} = -k_{13} \cdot [\text{CO}_2]_t \cdot [\text{CH}_3\text{NH}_2]_t - k_{14} \cdot [\text{CO}_2]_t
 \end{array} \right. \quad (6.2)$$

## CHAPITRE 6. LES HOMOLOGUES SUPÉRIEURS

Les termes de ces équations sont définis en trois classes : la formation thermique, la désorption thermique, et la photodestruction. Ce dernier terme de photodestruction inclut les processus que nous ne pouvons pas dissocier, la photo-dissociation et la photo-désorption. Les paramètres du modèle réduit de réaction sont montrés dans le tableau 6.3, et le système d'équation différentielle simplifié est donné dans l'équation 6.2. Pour une réaction thermique entre deux corps ( $k_1$ ,  $k_2$

TABLEAU 6.3 – Paramètres pour les réactions thermiques, les désorptions, et la photodestruction.

Réactions chimiques	V. réac. <sup>a</sup>	$E_a/\nu_0/\nu_0(dif)$ (kJ mol <sup>-1</sup> )/(s <sup>-1</sup> )/(s <sup>-1</sup> )	Réf.
H <sub>2</sub> CO+NH <sub>3</sub> → NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	k <sub>1</sub>	4.5/0.5 × 10 <sup>-2</sup> /3.3 × 10 <sup>-9</sup>	1
H <sub>2</sub> CO+CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> OH	k <sub>2</sub>	1.1/1.5 × 10 <sup>-2</sup> /3.3 × 10 <sup>-9</sup>	
CO <sub>2</sub> +2CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> CH <sub>3</sub> NHCOO <sup>-</sup>	k <sub>13</sub>	3.7/2 × 10 <sup>-2</sup> /3.3 × 10 <sup>-9</sup>	2
Espèces	V. dés. <sup>a</sup>	$E_d$ (kJ mol <sup>-1</sup> )/ $\nu_0$ (s <sup>-1</sup> )	Réf.
NH <sub>3</sub>	k <sub>5</sub>	50/3 × 10 <sup>12</sup>	3
H <sub>2</sub> CO	k <sub>4</sub>	30/1 × 10 <sup>13</sup>	4
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	k <sub>8</sub>	50/3 × 10 <sup>12</sup>	c
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	k <sub>9</sub>	58/3 × 10 <sup>12</sup>	1
CH <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> OH	k <sub>11</sub>	58/3 × 10 <sup>12</sup>	d
Espèces	V. photo-des. <sup>b</sup>	$\sigma$ (photon <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> )	Réf.
CH <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> OH	k <sub>12</sub>	3 × 10 <sup>-19</sup>	
NH <sub>3</sub>	k <sub>6</sub>	3.2 × 10 <sup>-20</sup>	5
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	k <sub>7</sub>	3.2 × 10 <sup>-20</sup>	c
H <sub>2</sub> CO	k <sub>3</sub>	1.0 × 10 <sup>-19</sup>	6
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	k <sub>10</sub>	4.5 × 10 <sup>-19</sup>	1
CO <sub>2</sub>	k <sub>14</sub>	3.8 × 10 <sup>-19</sup>	5

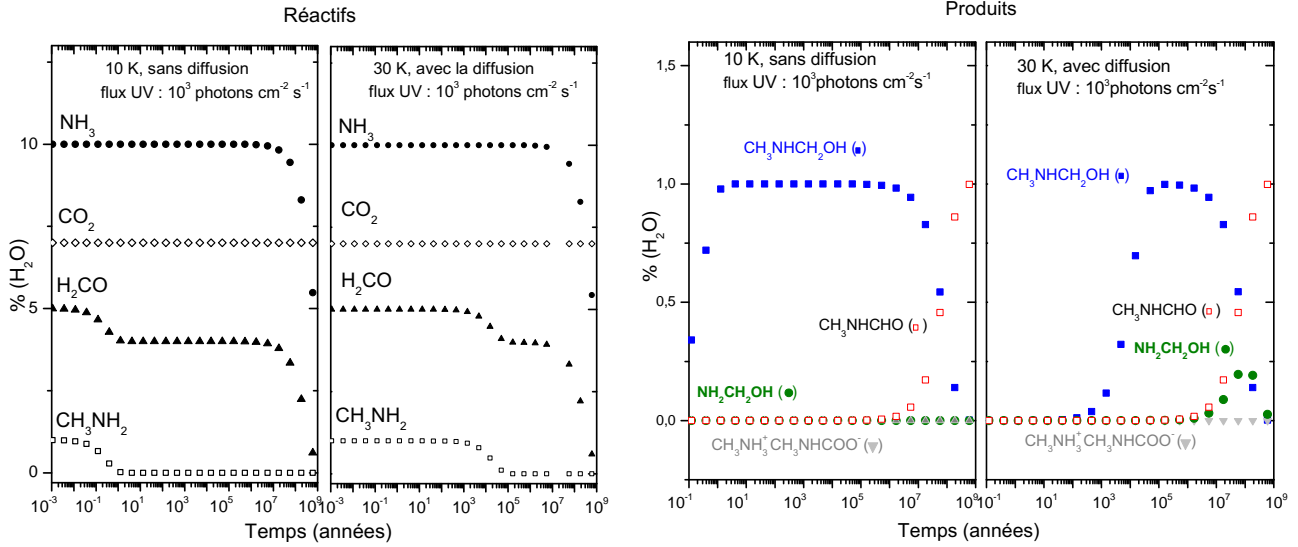
V. : vitesse de réaction (réac.) désorptions (dés.) et de photo-destruction (photo-des.).  $E_a$  : Énergie d'activation.  $E_d$  : Énergie de désorptions. Réf. : Référence. <sup>a</sup> Les constantes de vitesse sont données sous la forme  $k = \nu_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$  pour la formation et la désorption. Le facteur de diffusion ( $\nu_0(dif)$ ) est obtenu en utilisant la méthode d' Hasegawa et al. (1992). <sup>b</sup> La vitesse de photo-destruction est écrite comme  $k = \sigma f$ , ou  $\sigma$  est la section efficace de photo-destruction et  $f$  le flux interstellaire UV.

Réf. : <sup>c</sup> : nous avons supposé que la vitesse de désorption de NH<sub>3</sub> est aussi rapide que celle de CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> puisque leur comportement de désorption dans nos conditions expérimentales sont les mêmes, <sup>d</sup> : nous avons estimé de même pour NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH par rapport à CH<sub>3</sub>NHCH<sub>2</sub>OH, 1 : (Bossa et al., 2009b), 2 : (Bossa et al., 2009a), 3 : (Schutte et al., 1993), 4 : (Noble et al., 2012), 5 : (Cottin et al., 2003) , 6 : (Woodall et al., 2007).

et  $k_{13}$ ) et les désorptions thermiques ( $k_4$ ,  $k_5$ ,  $k_8$ ,  $k_9$ ,  $k_{11}$ ), la constante de vitesse est définie sous la forme  $k = \nu_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ , ou  $T$  est la température de la glace,  $\nu_0$  le facteur pré-exponentiel, et  $E_a$  l'énergie d'activation ou de désorption. Deux sortes de simulations sont envisagées. Dans un premier cas, nous choisissons de négliger les effets de diffusion dans la glace, alors que dans un second calcul ils sont pris en compte. Dans ce second calcul, nous remplaçons le facteur pré-exponentielle par un facteur de diffusion  $\nu_0(dif)$ , qui prend en compte le processus de diffusion selon la méthode développée par Hasegawa et al. (1992). Ainsi pour une réaction thermique entre deux corps, la constante de vitesse est alors définie comme étant :  $k = \nu_0(dif)$



## 6.1. LA RÉACTIVITÉ DE LA MÉTHYLAMINE AVEC LE FORMALDÉHYDE



(i) Abondances simulées de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ , et  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  dans la glace par rapport à l'eau en fonction du temps à 10 K et avec une densité de flux de  $10^3 \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  sans tenir compte de la diffusion (à gauche) et à 30 K avec la même densité de flux UV en tenant compte du processus de diffusion des espèces (à droite).

(ii) Abondances simulées de  $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{NHCHO}$ , et  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{CH}_3\text{NHCOO}^-$  dans la glace par rapport à l'eau en fonction du temps à 10 K et avec une densité de flux de  $10^3 \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  sans tenir compte de la diffusion (à gauche) et à 30 K avec la même densité de flux UV en tenant compte du processus de diffusion des espèces (à droite).

FIGURE 6.11 – Modèle cinétique pour la formation de  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$

.  $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ . La destruction des molécules par les photons UV est également prise en compte et les constantes de vitesses de photodissociation ( $k_3$ ,  $k_6$ ,  $k_7$ ,  $k_{10}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{14}$ ) sont définies comme étant  $k = \sigma f$ , ou  $\sigma$  est la section efficace de photo-destruction pour une espèce donnée et  $f$  le flux interstellaire UV dépendant de l'environnement astrophysique (Woodall et al., 2007). Nous avons donc inclus toutes les réactions thermiques à basse température connues, qui pourraient affecter la formation du N-méthylaminométhanol. Les constantes de photodissociation de toutes les molécules initiales sont aussi prises en considération. Les réactions acide base sont négligées dans notre simulation car les acides ( $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HCN}$  ou  $\text{HNCO}$ ) sont supposés être en plus faible abondance que  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , et  $\text{NH}_3$ . Toutes les réactions thermiques et de photo-destruction avec les valeurs des facteurs  $\nu_0$  et des énergies d'activation sont reportées dans le tableau 6.3.

Une glace initiale de  $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{H}_2\text{CO}/\text{CO}_2 = 100/10/1/5/7$  a été choisie en accord avec les abondances relatives des espèces observées dans les glaces interstellaires. La température et le flux UV sont gardés constant (10 K-30 K et  $10^3 \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) durant la simulation afin de rendre compte d'un environnement relatif à un nuage moléculaire dense. Les profils d'abondance calculés des réactifs et produits sont montrés sur les figures 6.11i et 6.11ii en prenant en compte la diffusion ou non.

Sans prendre en compte la diffusion des espèces, à 10 K, nous remarquons que l'abondance du dioxyde de carbone n'est pas affectée par une réactivité thermique. La diminution observée pour l'ammoniac après  $10^7$  années est due à son processus de photodégradation, sans diffusion. Au contraire, dans les mêmes conditions, le formaldéhyde et la méthylamine réagissent

rapidement en moins d'un an, comme nous le voyons sur la figure 6.11i pour former le N-méthylaminométhanol, voir la figure 6.11ii. Le maximum d'abondance (1 % par rapport à l'eau) est rapidement atteint après un an et décroît fortement après  $10^6$  ans en raison de la dégradation UV du N-méthylaminométhanol. Il est finalement complètement photolysé après  $10^8$  ans à 10 K. Dans ce cas là toute la méthylamine est consommée très rapidement dans la glace. La diminution du formaldéhyde après  $10^7$  années dans la simulation n'incluant pas les phénomènes de diffusion, est due principalement au processus de photodégradation.

Seulement dans les glaces interstellaires, les molécules sont diluées dans l'eau et la diffusion des molécules doit être prise en considération. C'est un processus important qui va ralentir les réactions thermiques entre deux molécules chimiquement réactives puisque les molécules auront besoin de diffuser dans le réseau avant de réagir. Ainsi, le paramètre de diffusion est introduit dans notre simulation en changeant le facteur pré-exponentiel ( $\nu_0$ ) en un nouveau paramètre  $\nu_0(dif) = 3.3 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$  (Hasegawa et al., 1992).

Les résultats sont montrés sur les figures 6.11i et 6.11ii à droite. Dans ce cas là, nous observons que les réactions à 10 K sont extrêmement lentes et que la température doit être augmentée pour pouvoir observer une réactivité dans des temps astrophysiques cohérents. A 30 K, nous remarquons que le formaldéhyde et la méthylamine réagissent au bout d'un temps raisonnable ( $10^3$  années) et cohérent pour un environnement simulant la phase de réchauffement conduisant à la formation d'une protoétoile. La méthylamine est ainsi complètement consommée après  $10^5$  années. Ceci implique qu'en présence du formaldéhyde et dans des objets plus chauds que 30 K, la méthylamine ne peut pas être observée. Comme précédemment le N-méthylaminométhanol formé thermiquement est photolysé et disparaît après  $10^8$  ans, donnant l'amide correspondant. Par contre, nous observons que cette fois, la diminution de l'abondance de l'ammoniac et du formaldéhyde après  $10^7$  années à 30 K, n'est pas seulement due au processus de photodestruction. En effet, la réaction thermique entre  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{CO}$  menant à la formation de l'aminométhanol devient possible avec la diffusion bien qu'une quantité très faible soit formée (0.2 % par rapport à l'eau) dans ces conditions.

D'après nos simulations, la formation du N-méthylaminométhanol à partir de la réaction entre le formaldéhyde et la méthylamine semble donc être probable dans des environnements astrophysiques lentement chauffés, comme cela peut être le cas durant la phase de formation de la protoétoile, voire même dans les comètes/astéroïdes. Ce modèle réduit permet de donner une idée du nombre d'années et des conditions d'observations pour ces molécules. Par ailleurs, il permet également de montrer la rapidité de la réaction  $\text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{H}_2\text{CO}$  pouvant expliquer pourquoi la méthylamine n'a pas encore été observée dans le MIS dans la phase solide et particulièrement dans des environnements plus chaud que 30 K. La détection de l'aminoalcool et de l'amide serait une preuve indirecte de son existence dans les glaces. Le spectre rotationnel de l'aminoalcool est inconnu à ce jour, mais celui du N-méthylformamide a déjà été enregistré expérimentalement (Fantoni and Caminati, 1996). Nous verrons dans la partie IV chapitre 8.2 comment cet aminoalcool pourrait contribuer à la bande de 5 à 8  $\mu\text{m}$  observée sur les spectres IR pris par les télescopes spatiaux.

A partir de l'étude que nous avons réalisée sur le système  $\text{NH}_3 : \text{H}_2\text{CO} : \text{HCOOH}$  donnant le HMT à haute température, nous avons envisagé la même réaction mais avec la méthylamine à la place de l'ammoniac. Dans la partie suivante, nous présentons les résultats relatifs au réchauffement de mélanges contenant  $\text{H}_2\text{CO} : \text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{HCOOH}$  et déterminons les différentes réactions mises en jeu.

6.1.3 Formation du Sel  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \text{HCOO}^-$ 

Avant d'étudier la réaction à trois corps, nous avons besoin d'étudier les systèmes deux à deux. Nous venons de voir que la réaction de la méthylamine en excès en présence du formaldéhyde, menait à la formation du N-méthylaminométhanol. La méthylamine étant une base, nous avons étudié sa réactivité en présence de l'acide formique  $\text{HCOOH}$ .

La figure 6.12 montre le spectre de la glace  $\text{CH}_3\text{NH}_2:\text{HCOOH}$ , codéposé à partir à 20 K sur le porte échantillon. Sur le spectre IR enregistré après le dépôt, nous retrouvons les bandes

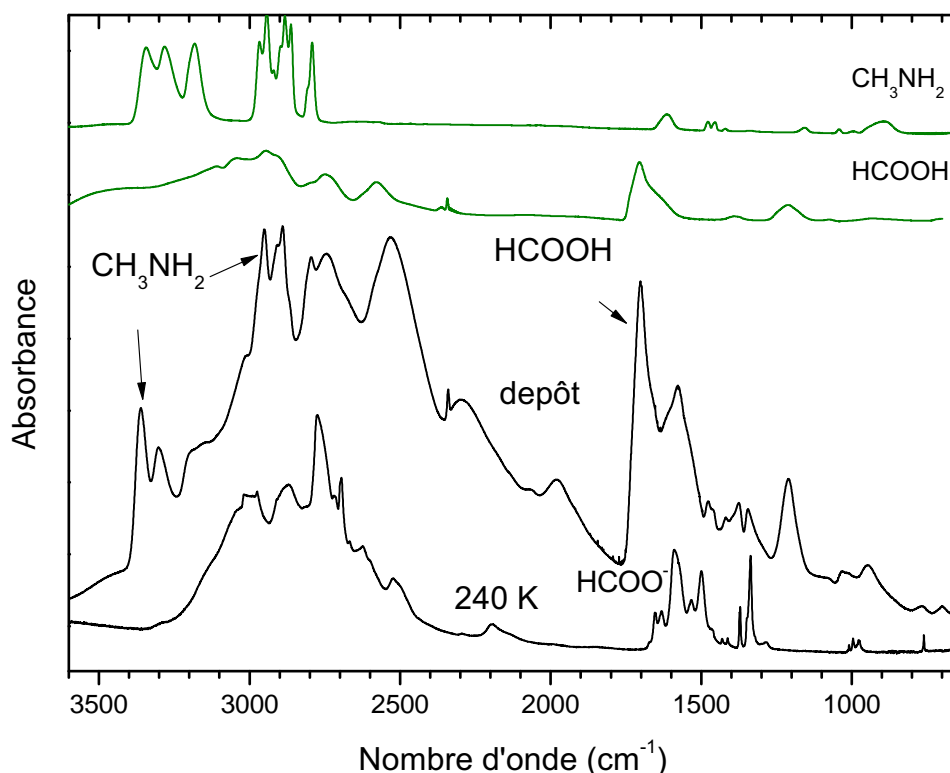


FIGURE 6.12 – Spectres infrarouge du mélange  $\text{CH}_3\text{NH}_2:\text{HCOOH}$  déposé à 20 K puis réchauffé à 240 K.

caractéristiques de la méthylamine et de l'acide formique, comme en témoigne les deux spectres des espèces pures. Des nouvelles bandes sont également observées sur le spectre du dépôt à 1370 et à 1340  $\text{cm}^{-1}$  ainsi qu'une bande large à 1573  $\text{cm}^{-1}$ . Nous ne pouvons donc pas exclure une réactivité entre les espèces dès le dépôt.

Après réchauffement de la glace à  $4 \text{ K min}^{-1}$ , nous observons la sublimation d'une partie de la méthylamine à environ 120 K puis celle de l'acide formique à 180 K ainsi que la formation d'un nouveau produit. En effet à 240 K, il reste sur le porte échantillon une espèce caractérisée par de fortes contributions à 2774, 1590, 1499 et 1377  $\text{cm}^{-1}$ . La bande à 1590  $\text{cm}^{-1}$  correspondrait au mode d'élongation  $\text{COO}^-$  appartenant alors à l'espèce ionique  $\text{HCOO}^-$ . Si, tout comme l'ammoniac, nous avons la formation d'un sel avec l'acide, le contre ion devrait être  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ . Sur le spectre infrarouge, nous voyons une bande large au delà de 3000  $\text{cm}^{-1}$ , vers 3020-3050  $\text{cm}^{-1}$  pouvant correspondre au mode d'élongation de  $\text{NH}_3^+$  de l'ion  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  et nous voyons des bandes additionnelles dans la zone 1700-1300  $\text{cm}^{-1}$  pouvant correspondre aux modes déformation N-H et C-H de  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ .

## CHAPITRE 6. LES HOMOLOGUES SUPÉRIEURS

TABLEAU 6.4 – Fréquences et attributions de  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \text{HCOO}^-$  à 240 K provenant de la réaction  $\text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{HCOOH}$  par réchauffement thermique

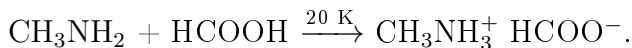
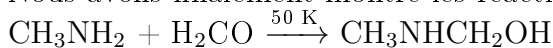
Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	ion	Réf.
3233-3015	$\nu(\text{NH}_3)$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	
2971	$\nu(\text{NH}_3)$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	(Bossa et al., 2008b)
2907/2872	$\nu(\text{CH})$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	(Bossa et al., 2008b)
2779	$\nu(\text{CH})$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	(Bossa et al., 2008b)
2698	$\nu(\text{CH})$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	(Bossa et al., 2008b)
2624	$\nu(\text{CH})$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	(Bossa et al., 2008b)
2521	$\nu(\text{CH})$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	(Bossa et al., 2008b)
2193		$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	(Bossa et al., 2008b)
1653	$\delta(\text{NH}_3)$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	(Bossa et al., 2008b)
1632	$\delta(\text{NH}_3)$		
1588	$\nu \text{ COO}^-$	$\text{HCOO}^-$	(Schutte et al., 1999)
1532		$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	
1498	$\delta(\text{NH})$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	(Bossa et al., 2008b)
1464	$\delta(\text{CH}_3)$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	(Bossa et al., 2008b)
1432		$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	
1412		$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	(Bossa et al., 2008b)
1371	$\delta(\text{CH})$	$\text{HCOO}^-$	(Schutte et al., 1999)
1336	$\nu (\text{COO}^-)$	$\text{HCOO}^-$	(Schutte et al., 1999)
996	$\nu (\text{CN})$		(Bossa et al., 2008b)
974	$\rho(\text{CH}_3)$		(Bossa et al., 2008b)
762		$\text{HCOO}^-$	(Schutte et al., 1999)

Modes de vibration  $\nu$  élongation,  $\delta$  cisaillement,  $\rho$  balancement.

L'ion  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  a été caractérisé par Bossa et al. (2008b) lors de la réaction thermique de la méthylamine et du dioxyde de carbone formant le sel méthylammonium méthylcarbamate  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \text{CH}_3\text{NHCOO}^-$ . Sur la base des bandes IR que nous observons, nous pouvons raisonnablement affirmer que la réaction de  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  et  $\text{HCOOH}$  mène à la formation du sel  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \text{HCOO}^-$ . Les nombres d'onde de l'espèce sont reportés dans le tableau 6.4 ainsi que leurs attributions. Ce sel sublime à 250 K dans nos conditions, ce qui est cohérent avec les températures de sublimation de  $\text{HCOO}^- \text{NH}_4^+$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \text{CH}_3\text{NHCOO}^-$ . Aucun résidu n'est observé au delà de ces températures.

La réaction de l'acide formique avec la méthylamine mène donc bien à la formation d'un sel réfractaire susceptible de redonner de la méthylamine en phase gazeuse lors de sa sublimation. Cette seconde réaction de la méthylamine avec un acide, dès 20 K, pourrait également être une raison à sa non détection dans les glaces interstellaires.

Nous avons finalement montré les réactions suivantes :

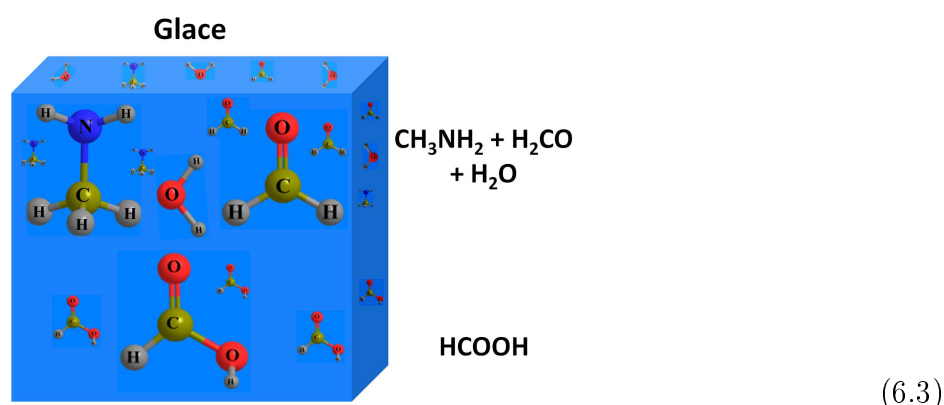


Sachant que la réaction thermique entre le formaldéhyde et l'acide formique ne donne aucun produit, la section suivante présente la réaction thermique  $\text{H}_2\text{CO} : \text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{HCOOH}$ .

## 6.1. LA RÉACTIVITÉ DE LA MÉTHYLAMINE AVEC LE FORMALDÉHYDE

### 6.1.4 Réaction thermique du mélange $\text{HCOOH} : \text{H}_2\text{CO} : \text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{H}_2\text{O}$

La réaction a été réalisée en couche, comme précédemment pour la réaction  $\text{HCOOH} : \text{NH}_3 : \text{H}_2\text{CO}$ , de manière à avoir un contrôle de la réactivité et une meilleure caractérisation des intermédiaires réactionnels. L'acide formique est d'abord déposé sur le porte échantillon (couche inférieure). Puis, afin d'éviter la formation du sel  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \text{HCOO}^-$  ou du POM en phase gazeuse, la méthylamine est injectée en excès dans une première rampe, et dans une deuxième rampe le formaldéhyde et l'eau (en excès) sont mélangés sous forme gazeuse. Les réactifs sont alors co-déposés sur le porte échantillon à 20 K avec un ratio  $\text{HCOOH} : \text{H}_2\text{CO} : \text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{H}_2\text{O}$  1 : 1 : 4 : 4. La glace peut alors être représentée par le schéma suivant.



Sur la figure 6.13 à gauche est présenté le spectre du mélange déposé à 20 K. Nous remarquons que les bandes caractéristiques des différents réactifs sont relativement bien observables dans la matrice d'eau (voir le tableau 6.1 pour les fréquences de la méthylamine et le tableau 5.2 pour les fréquences du formaldéhyde).

Le mélange est ensuite réchauffé avec une rampe de  $4 \text{ K min}^{-1}$  et suivi par spectrométrie IR et par spectrométrie de masse. Au cours du réchauffement à  $4 \text{ K min}^{-1}$  de notre glace, nous voyons apparaître les bandes du N-méthylaminométhanol,  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$ . Ces bandes IR sont à 180 K en excellent accord avec le spectre du N-méthylaminométhanol dans l'eau (figure 6.13 à droite). Des bandes additionnelles sont également observées sur le spectre à 180 K correspondant à la formation d'un peu de formiate de méthylammonium ( $\text{CH}_3\text{NH}_2^+ \text{HCOO}^-$ ). A partir de 200 K, les bandes caractéristiques de  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$  ne sont plus observables et il reste sur la fenêtre une nouvelle espèce ainsi que le formiate de méthylammonium à 240 K (voir figure 6.13). Ces nouvelles bandes sont localisées à 1704, 1649, 1560, 1463, 1441, 1284, 1252, 1111,  $1076 \text{ cm}^{-1}$ . La quantité de cette nouvelle espèce diminue dès 245 K, en même temps que  $\text{CH}_3\text{NH}_2^+ \text{HCOO}^-$ , réagissant ou sublimant laissant finalement un résidu sur le porte échantillon à 310 K dont le spectre est présenté sur la figure 6.13.

Si nous nous appuyons sur les résultats obtenus pour l'étude du réchauffement de l'analogue  $\text{HCOOH} : \text{NH}_3 : \text{H}_2\text{CO}$  nous pourrions envisager ici l'existence d'une nouvelle molécule réfractaire issue de la réaction entre  $\text{HCOOH}$  et une imine, la N-méthyl-méthylèneimine ( $\text{CH}_3\text{-N}=\text{CH}_2$ ) provenant de la déshydratation de l'aminoalcool. Cette déshydratation n'a malheureusement pas pu être confirmée en raison de la présence d'eau dans le mélange initial. De

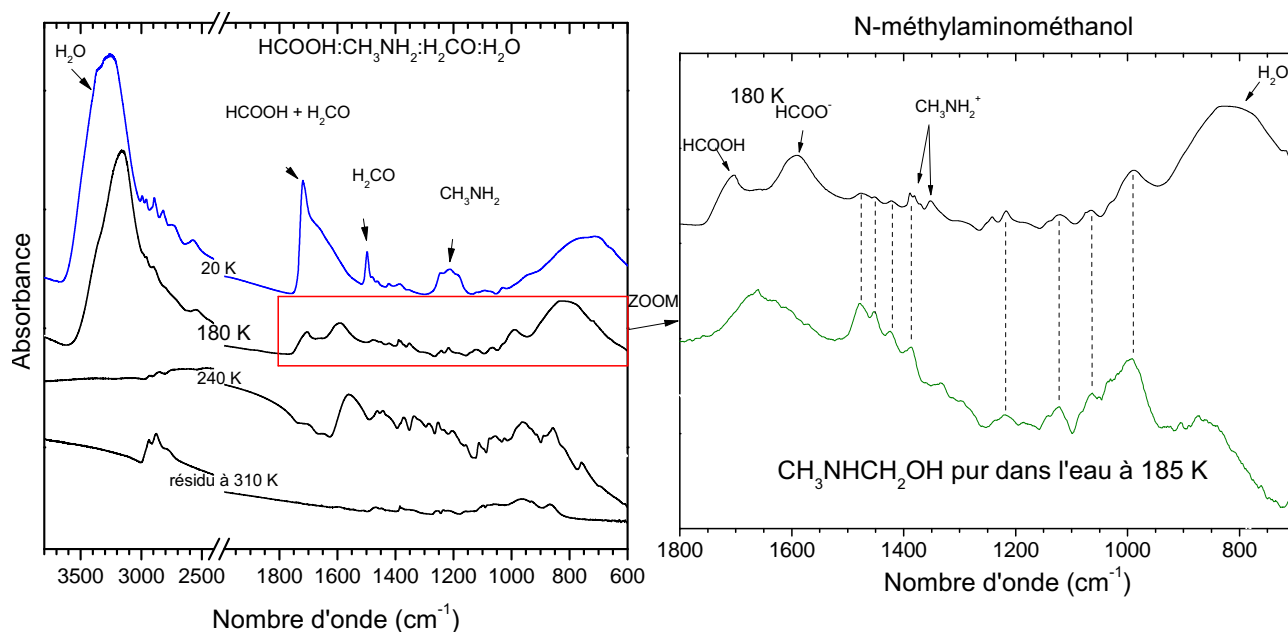
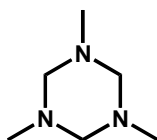


FIGURE 6.13 – Spectres IR du mélange HCOOH :H<sub>2</sub>CO : CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O au dépôt à 20 K, puis après chauffage à 180 K, 240 K et 310 K. Le spectre à 180 K a été élargi entre 1800 -700 cm<sup>-1</sup> et comparé avec le spectre de CH<sub>3</sub>NHCH<sub>2</sub>OH formé dans l'eau à 185 K.

plus, aucune trace de N-méthyl-méthylèneimine n'est observée dans nos spectres par comparaison avec son spectre IR reporté dans la littérature (Hinze and Curl, 1964), ce qui atteste sans doute de sa réactivité (comme nous l'avons vu précédemment pour la méthylèneimine). La N-méthyl-méthylèneimine est en effet connue depuis 1960 pour trimériser menant à la formation du 1,3,5-triméthylhexahydro-1,3,5-triazine C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> (Hinze and Curl, 1964; Gowenlock and Thomas, 1966), dont la structure est représentée ci-après.



Afin de vérifier l'hypothèse de la déshydratation du N-méthylaminométhanol menant à l'imine puis au trimère, nous avons caractérisé spectroscopiquement ce trimère en phase solide à basse température dans une glace pure et en mélange avec l'acide formique.

### Le Formaldéhyde Méthylamine trimère (FMT)

Le trimère de la N-méthyl-méthylèneimine est un produit commercial du nom de 1,3,5-triméthylhexahydro-1,3,5-triazine C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>, que nous nommerons dans la suite du manuscrit le formaldéhyde-méthylamine trimère, FMT, pour plus de facilité et de distinction avec le TMT. Dans des conditions normales de pression et température, ce composé se présente sous forme de poudre blanche (Aldrich). Nous avons ainsi déposé directement le FMT sur notre porte échantillon à 20 K (figure 6.14). Les bandes infrarouge du FMT sont très fines et très nombreuses dans la zone 1800-800 cm<sup>-1</sup> correspondant aux modes de déformation des C-H

## 6.1. LA RÉACTIVITÉ DE LA MÉTHYLAMINE AVEC LE FORMALDÉHYDE

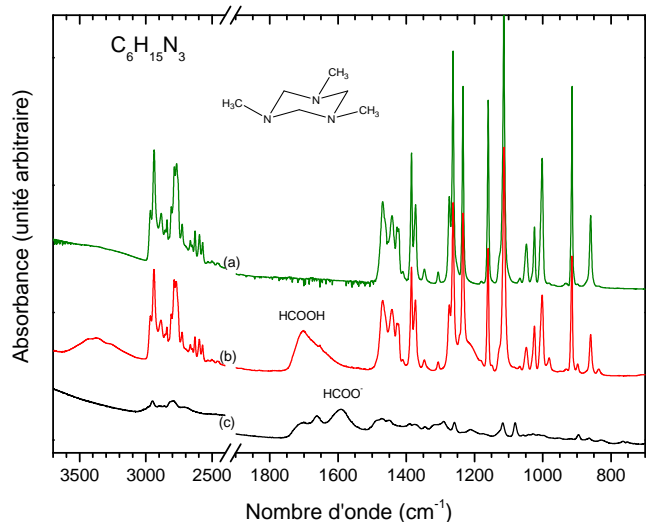


FIGURE 6.14 – Spectres Infrarouge du formaldéhyde-méthylamine trimère (FMT) pur à 20 K (a), du mélange FMT+HCOOH à 20 K (b) et du réchauffement à 230 K (c).

TABLEAU 6.5 – Fréquences et attributions du FMT pur

Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	Attributions
2938	$\nu$ (CH)
2790	$\nu$ (CH)
2769	$\nu$ (CH)
1467	$\delta$ (CH)
1385	$\delta$ (CH)
1264	$\delta$ (CH)
1235	$\delta$ (CH)
1161	$\delta$ (CH)
1116	$\nu$ (C-N)
1002	$\rho$ (CH)
916	$\delta_{o.o.p.}$ (CH)
861	$\rho$ (CH)

Modes de vibration :  $\nu$  élongation,  $\delta$  cisaillement,  $\delta_{o.o.p.}$  déformation hors du plan.

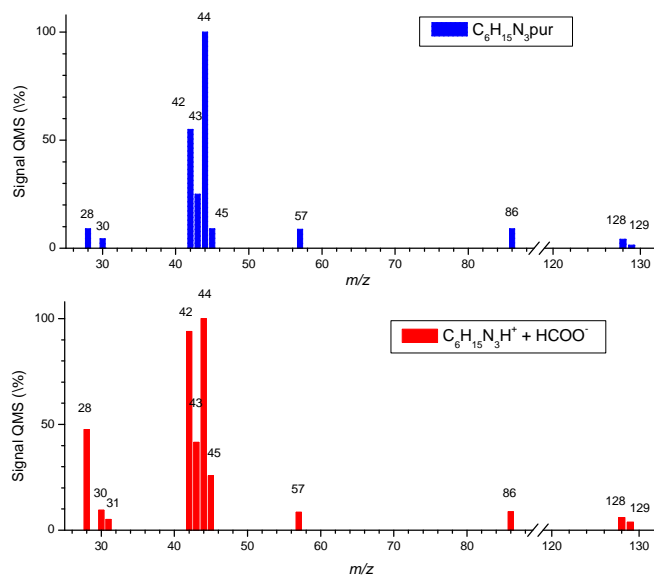


FIGURE 6.15 – Spectres de masse du FMT pur (bleu) et du FMTH<sup>+</sup>HCOO<sup>-</sup> (rouge) formé dans la réaction FMT+HCOOH.

(tableau 6.5). Après réchauffement à 4 K min<sup>-1</sup> du FMT pur, nous observons la sublimation de notre espèce à 205 K. Devant être probablement sous sa forme protonée dans notre mélange à partir de HCOOH :H<sub>2</sub>CO : CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O, nous avons alors co-déposé le trimère et l'acide formique (spectre (b) figure 6.14).

Lors du réchauffement du mélange C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> : HCOOH (1 :1) à 4 K min<sup>-1</sup> nous observons de nouvelles bandes qui apparaissent dès 150 K. Nous obtenons un sel que nous pouvons raison-

nablement attribuer à  $C_6H_{15}N_3H^+HCOO^-$ . Ce sel est caractérisé par spectroscopie infrarouge à 230 K (voir figure 6.14) et par spectrométrie de masse lors de sa désorption à 250 K. Son spectre de masse est comparé au spectre de masse du FMT pur, voir figure 6.15. Les deux spectres sont quasiment identiques attestant de la décomposition du sel lors de sa sublimation en libérant les espèces neutres FMT et HCOOH. Le pic de fragmentation le plus intense du FMT pur correspond à  $m/z$  44. Le pic de masse de l'ion moléculaire à  $m/z$  129, correspond au radical cation  $[FMT]^+\bullet$ . Les différences observées sur les masses inférieures à  $m/z$  50 sont dues à la présence dans le mélange de HCOOH, en particulier pour les  $m/z$  28, 44 et 45. Il est à noter que pour certains pics, leur intensité relative n'est pas totalement comparable d'un spectre à l'autre, sans que nous puissions donner une raison à ces changements.

Le trimère FMT se conduit donc bien comme une base en présence de l'acide formique formant le sel correspondant. Cet effet est cohérent avec nos études précédentes sur le  $TMTH^+HCOO^-$ . Mais  $FMTH^+HCOO^-$  est-il le produit de la réaction  $HCOOH : H_2CO : CH_3NH_2 : H_2O$  ?

### Caractérisation du produit de la réaction $HCOOH : H_2CO : CH_3NH_2 : H_2O$

La figure 6.16 de droite, reporte la comparaison du spectre IR de  $C_6H_{15}N_3H^+HCOO^-$  obtenu à partir de la réaction de  $C_6H_{15}N_3 : HCOOH$ , et le spectre de l'espèce obtenue à partir de la réaction thermique de  $HCOOH : H_2CO : CH_3NH_2 : H_2O$  à 240 K.

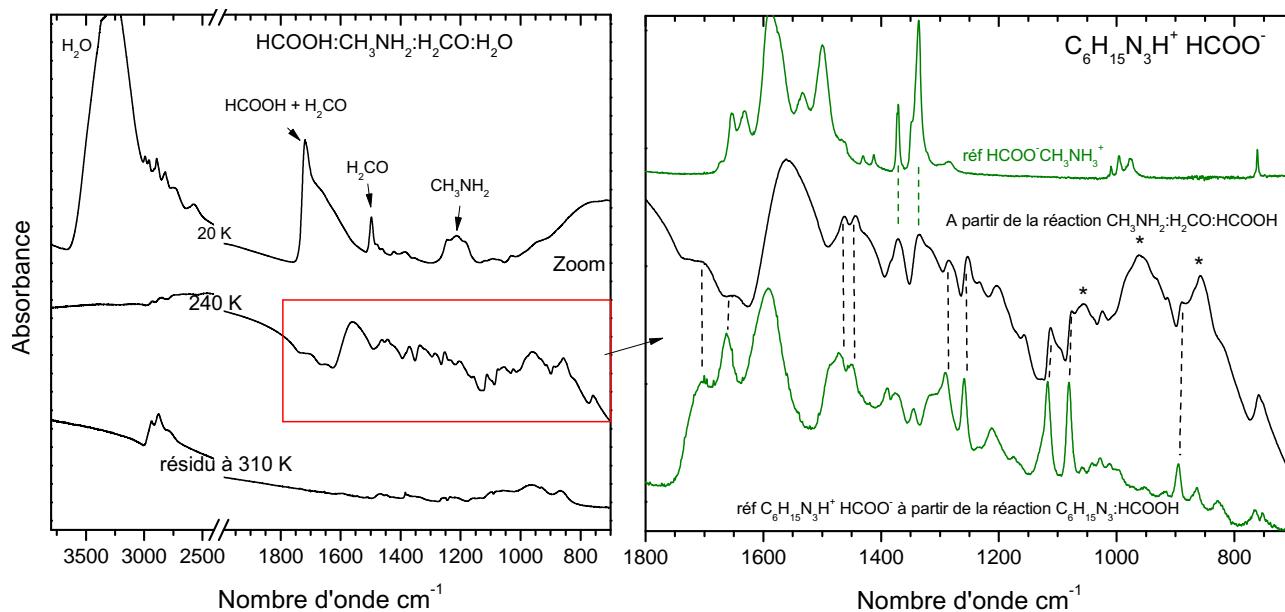


FIGURE 6.16 – Spectres IR d'une glace contenant  $HCOOH : H_2CO : CH_3NH_2 : H_2O$  à gauche, déposée à 20 K puis réchauffée à 240 K et à 310 K. A droite sont reportés les spectres du trimère protoné  $C_6H_{15}N_3H^+HCOO^-$  ( $FMTH^+HCOO^-$ ) et de celui de la glace  $C_6H_{15}N_3 : HCOOH$  réchauffée à 240 K, comparés avec le spectre du sel  $HCOO^-CH_3NH_3^+$ . Les étoiles correspondent aux bandes du résidu observées à 310 K.

Nous observons que les bandes caractéristiques de  $C_6H_{15}N_3H^+HCOO^-$  sont bien observables sur le spectre à 240 K, voir le tableau 6.6. La bande large du mode d'élongation du carbonyle



## 6.1. LA RÉACTIVITÉ DE LA MÉTHYLAMINE AVEC LE FORMALDÉHYDE

$\text{HCOO}^-$  centrée à  $1560\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre à  $240\text{ K}$ , peut être la contribution de plusieurs espèces. En effet, les deux bandes à  $1370$  et  $1334\text{ cm}^{-1}$  n'appartiennent pas à  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{H}^+\text{HCOO}^-$  mais au sel de la méthylamine, le formiate de méthylammonium, dont le spectre pur est en vert sur la figure. Les bandes à  $1587$ ,  $1532$  et  $1499\text{ cm}^{-1}$  peuvent alors contribuer à la composition de cette bande large centrée à  $1560\text{ cm}^{-1}$ . Et une quatrième bande composante de cette bande large serait le mode d'élongation du carbonyle normalement à  $1591\text{ cm}^{-1}$  pour l'espèce  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{H}^+\text{HCOO}^-$  seule. Afin de confirmer la formation du FMT protoné au cours du réchauf-

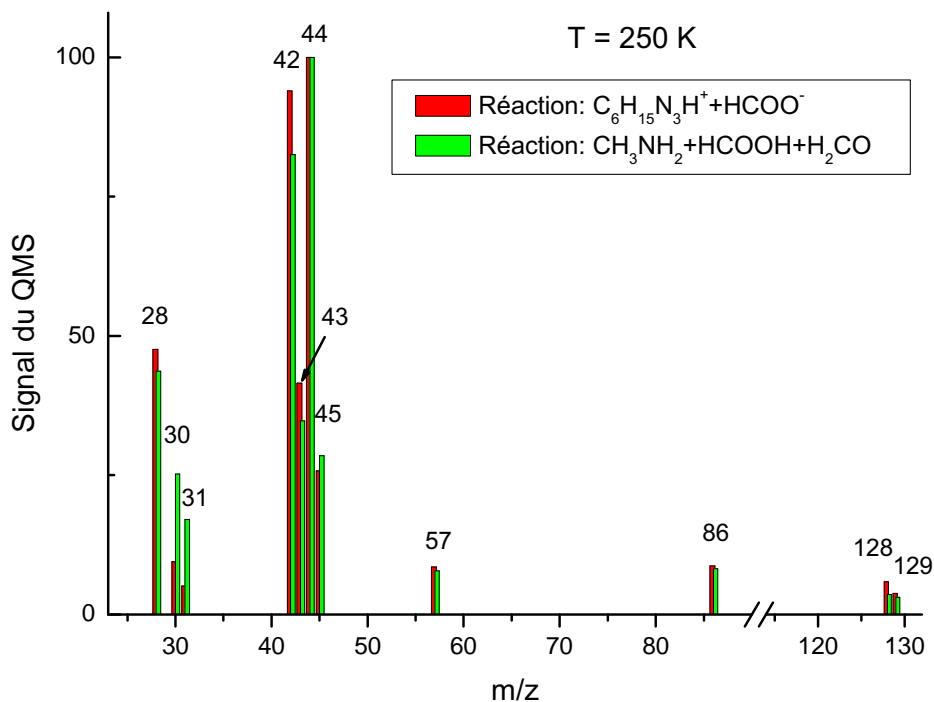


FIGURE 6.17 – Spectre de masse du trimère protoné  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{H}^+\text{HCOO}^-$  (vert) formé dans la réaction à partir du mélange  $\text{HCOOH}:\text{H}_2\text{CO}:\text{CH}_3\text{NH}_2:\text{H}_2\text{O}$  réchauffé, comparé avec celui de la réaction  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3:\text{HCOOH}$  (rouge).

fement du mélange  $\text{HCOOH}:\text{H}_2\text{CO}:\text{CH}_3\text{NH}_2:\text{H}_2\text{O}$ , nous avons enregistré le spectre de masse de l'espèce qui a sublimé à  $250\text{ K}$ . La figure 6.17 présente la comparaison du spectre de masse relatif au sel  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{H}^+\text{HCOO}^-$  (de la réaction  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3:\text{HCOOH}$ ) en rouge et le spectre de masse de l'espèce qui sublime à  $250\text{ K}$  du mélange initial  $\text{HCOOH}:\text{H}_2\text{CO}:\text{CH}_3\text{NH}_2:\text{H}_2\text{O}$ , en vert. Nous voyons que les masses et leurs intensités sont tout à fait comparables entre les deux expériences. Le pic le plus intense étant le fragment  $m/z = 44$  comme précédemment (figure 6.15). Les masses  $m/z = 30$  et  $31$  en rouge diffèrent néanmoins par rapport à la référence en vert. En effet dans notre spectre infrarouge figure 6.16, nous avons déterminé que  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{H}^+\text{HCOO}^-$  était également en présence de  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{HCOO}^-$ . Or, la température de sublimation du formiate de méthylammonium est similaire à celle du  $\text{FMT}^+\text{HCOO}^-$ . Les masses  $m/z = 30$  et  $31$  sont alors relatives à la méthylamine provenant de la sublimation du formiate de méthylammonium.

Le FMT protoné est donc un produit issu du réchauffement d'une glace contenant  $\text{HCOOH}:\text{H}_2\text{CO}:\text{CH}_3\text{NH}_2:\text{H}_2\text{O}$  et ses intermédiaires sont certainement  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$  et  $\text{CH}_3\text{-NH=CH}_2$ , ce dernier n'étant pas observé au cours de cette évolution thermique.

Cependant, sur le spectre infrarouge de la figure 6.16, des bandes additionnelles à  $1058$ ,  $962$

## CHAPITRE 6. LES HOMOLOGUES SUPÉRIEURS

et  $856\text{ cm}^{-1}$  sont observables à 240 K et restent observables dans le résidu final. Ces bandes peuvent être liées à la polymérisation de l'imine initiée par l'acide formique qui se trouve dans le mélange menant à un polymère de la N-méthyl-méthylènimine. Les bandes larges à 1058, 962, et  $856\text{ cm}^{-1}$  sont en effet cohérentes avec les modes d'élongation C-C, et C-N et rappellent les bandes IR du polymère de  $\text{CH}_2\text{NH}$ , le PMI. Le résidu pourrait donc être composé de polyméthyl-méthylènimine, appelé PMMI de structure possible  $[-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-]_n$ .

Le FMT est donc une molécule plus réfractaire que l'eau, stabilisé par l'acide formique restant sous forme de sel dans l'analogie de glace après sublimation de l'eau. Nous n'avons par contre pas déterminé à quel moment précis le N-méthylaminométhanol a bien pu se déshydrater, dû à la présence d'eau dans notre glace initiale. Le co-produit de la réaction serait donc un polymère, le PMMI attestant de la formation de la N-méthyl-méthylènimine de façon transitoire que nous n'avons ni observé sur le spectre infrarouge, ni sur le spectre de masse.

TABLEAU 6.6 – Bandes infrarouge à 250 K des espèces formées au cours du réchauffement du mélange  $\text{HCOOH}:\text{H}_2\text{CO}:\text{CH}_3\text{NH}_2:\text{H}_2\text{O}$ , comparées aux bandes infrarouge du trimère protoné  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{H}^+\text{HCOO}^-$  formé à partir du mélange  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3:\text{HCOOH}$  entre  $1800$  et  $700\text{ cm}^{-1}$  (le reste du spectre de la réaction  $\text{HCOOH}:\text{H}_2\text{CO}:\text{CH}_3\text{NH}_2:\text{H}_2\text{O}$  n'est pas exploitable dû à une déviation de la ligne de base).

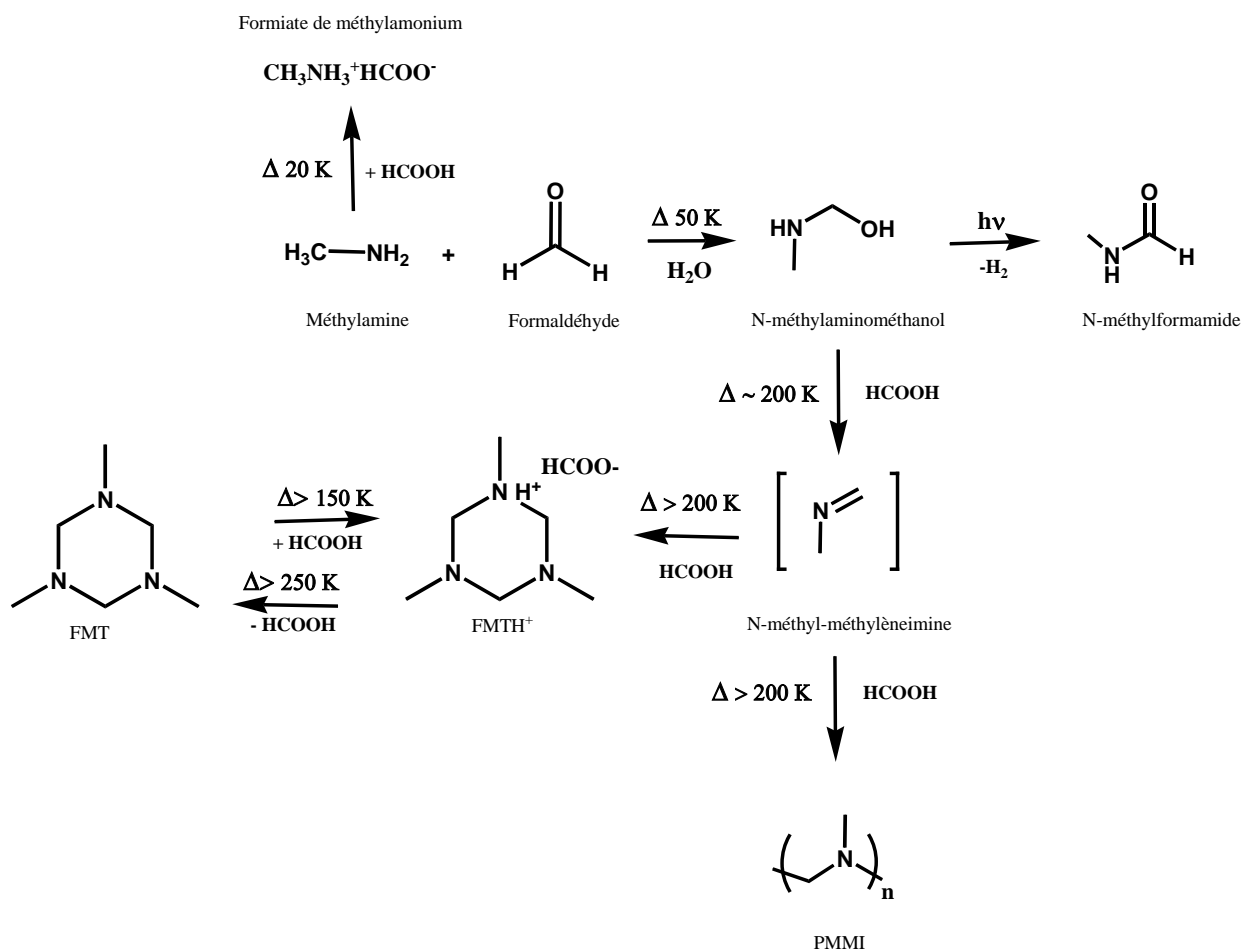
Fréquences		Attributions		Espèce
$\text{HCOOH}:\text{H}_2\text{CO}:\text{CH}_3\text{NH}_2:\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3:\text{HCOOH}$			
1704	1702	$\delta(\text{NH})$	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{H}^+\text{HCOO}^-$	
1649	1661	$\delta(\text{NH})$	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{H}^+\text{HCOO}^-$	
1560 (b)	- 1591	$\nu(\text{COO}^-)/\delta(\text{NH})$	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{H}^+\text{HCOO}^-$	
1463	1472	$\delta(\text{NH})$	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{H}^+\text{HCOO}^-$	
1441	1461	$\delta(\text{NH})$	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{H}^+\text{HCOO}^-$	
1370		$\delta(\text{CH})$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{HCOO}^-$	
1334		$\nu(\text{COO}^-)$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{HCOO}^-$	
1284	1290	$\nu(\text{COO}^-)$	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{H}^+\text{HCOO}^-$	
1252	1259	$\nu(\text{COO}^-)$	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{H}^+\text{HCOO}^-$	
1204	1211		$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{H}^+\text{HCOO}^-$	
1111	1116	$\nu(\text{C-N})$	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{H}^+\text{HCOO}^-$	
1076	1081	$\nu(\text{C-N})$	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{H}^+\text{HCOO}^-$	
1057			PMMI	
1023	1026		$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{H}^+\text{HCOO}^-$	
959 (b)		$\nu(\text{C-N})$	PMMI	
885	894	$\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{H}^+\text{HCOO}^-$	
858		$\delta(\text{CH})$	PMMI	
700		$\delta(\text{CH})$	PMMI	

Modes de vibration  $\nu$  élongation,  $\delta$  cisaillement,  $\rho$  balancement,  $\delta_{o.o.p.}$  déformation hors du plan, (b) bande large.

## 6.1. LA RÉACTIVITÉ DE LA MÉTHYLAMINE AVEC LE FORMALDÉHYDE

### 6.1.5 Conclusion

La réactivité de la méthylamine avec le formaldéhyde est similaire à celle de l'ammoniac avec le formaldéhyde, la méthylamine induit néanmoins une réactivité plus importante. Dans un excès de méthylamine en présence du formaldéhyde, nous avons mis en évidence la formation du N-méthylaminométhanol. Cet alcool, par action des photons UV se dégrade et forme le N-méthylformamide. Par réaction avec l'acide formique, nous avons montré que le N-méthylaminométhanol se déshydratait pour mener à la formation du trimère de la N-méthyl-méthylèneimine, le FMT. La N-méthyl-méthylèneimine n'est pas observée au cours du réchauffement (tout comme la méthylèneimine n'avait pas été observée) sans doute en raison de la rapidité de formation du FMT et des faibles barrières énergétiques à franchir. Le co-produit de cette réaction correspondrait à un polymère de l'imine, le PMMI. Le schéma réactionnel conduisant à la formation de ces produits est présenté ci-dessous.



(6.4)

La non-détection de la méthylamine dans les glaces interstellaires pourrait donc être expliquée d'une part par sa faible abondance mais aussi par sa forte réactivité vis à vis du HCOOH, du H<sub>2</sub>CO et du CO<sub>2</sub> (Bossa et al., 2009a).

Il serait très intéressant de rechercher ces espèces et particulièrement le N-méthylaminométhanol ainsi que le N-méthylformamide. En effet, le N-méthylaminométhanol ayant une très faible barrière d'activation de formation, il pourrait se former dans les glaces des

nuages moléculaires. Ainsi lors de l'évolution du nuage moléculaire vers la formation d'un disque proto-stellaire, le N-méthylaminométhanol pourra être délivré en phase gazeuse et enrichir la région des hot-corinos ou bien réagir dans la glace sous l'effet de la température. Il peut être également une source, sous l'effet de photons VUV, de N-méthylformamide qui à son tour pourra plus tard être relargué dans la phase gazeuse. La N-méthyl-méthylènimine ( $\text{CH}_3\text{NCH}_2$ ) pourrait également être recherchée puisque son spectre micro-onde est connu (Sastry and Curl Jr, 1964) et que la méthylènimine ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ) a déjà été détectée en phase gazeuse (Godfrey et al., 1973). La détection de telles molécules serait la preuve indirecte de la présence de la méthylamine dans les glaces IS, qui par ailleurs a déjà été détectée dans les grains cométaires collectés lors de la mission Stardust (Glavin et al., 2008). D'autre part, le FMT qui est une molécule réfractaire, devrait également être recherché, particulièrement dans les environnements cométaires. Les instruments à bord du module Philae de la sonde Rosetta pourraient détecter ce composé.

Néanmoins, des questions quant au mécanisme précis de formation du FMT demeurent : à quelle température l'aminoalcool est-il déshydraté ? et quelle est la barrière énergétique nécessaire ? quelles sont les barrières énergétiques pour former ces produits ? Des calculs quantiques supplémentaires seraient nécessaires pour répondre à ces questions.

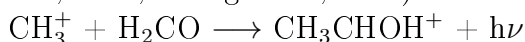
Dans la partie suivante nous nous intéressons au cas de la réactivité de l'homologue supérieur du formaldéhyde, l'acétaldéhyde (lui aussi détecté dans les glaces interstellaires), en présence d'ammoniac et d'acide formique.

## 6.2 La réactivité de l'acétaldéhyde avec l'ammoniac

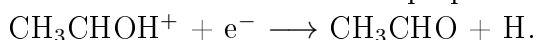
### 6.2.1 Observation et formation de l'acétaldéhyde

L'acétaldéhyde a été détecté pour la première fois en 1973 dans le grand nuage de Sagittarius B2 (SgrB2) en phase gazeuse (Gottlieb, 1973; Fourikis et al., 1974b). Il a depuis été détecté dans des nuages froids en phase gazeuse, et particulièrement dans TMC-1 dont la température est d'environ 10 K contrairement au nuage de SgrB2 où la température peut varier de 40 K à 300 K suivant les régions (Goldsmith et al., 1990). L'acétaldéhyde a également été détecté en phase solide dans les glaces interstellaires et particulièrement dans les environnements où la matière a été processée (Schutte et al., 1999; Gibb et al., 2004). Son abondance dans la composition des glaces est de 1 à 10% par rapport à l'eau, suivant les environnements (Gibb et al., 2004).

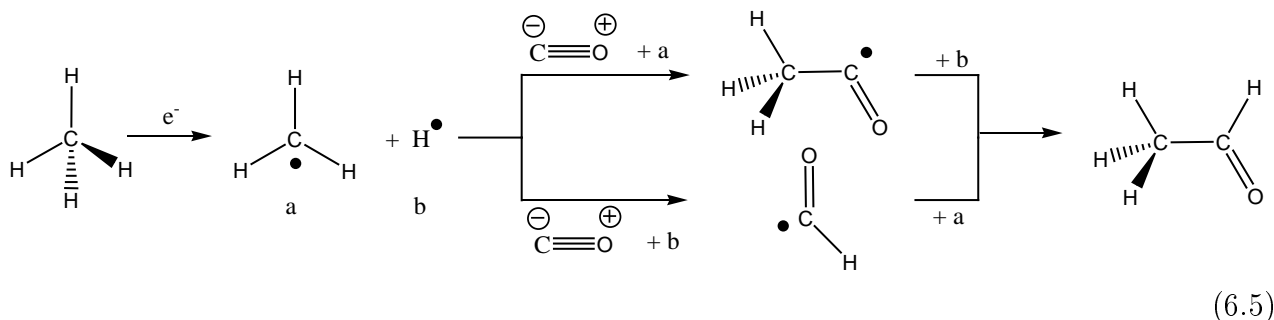
Plusieurs voies de formation à partir de recombinaisons radical-molécule ont été proposées pour expliquer son mécanisme de formation en phase gazeuse. Ces réactions conduisent dans une première étape à la formation de l'espèce protonée, dont voici deux exemples (Smith and Adams, 1977; Leung et al., 1984) :



suivie dans une deuxième étape par un processus de recombinaison dissociative :



Cependant, en prenant en compte toutes les voies possibles de réactions en phase gazeuse pour former l'acétaldéhyde, les modèles n'arrivent pas à reproduire les abondances observées de l'acétaldéhyde dans les coeurs chauds. Cette abondance est d'environ  $10^{-9}$  molécules par rapport à l'hydrogène, alors que l'abondance de l'acétaldéhyde dans les nuages froids est de  $10^{-10}$  molécules par rapport à l'hydrogène (TMC-1) et est très bien reproduite par les modèles. La différence proviendrait donc des molécules d'acétaldéhyde formées en phase solide, sublimant en phase gazeuse lors de l'augmentation de la température comme dans les coeurs chauds. Ainsi, Bennett et al. (2005) ont étudié la réactivité du CO avec  $\text{CH}_4$  irradié par des électrons de quelques KeV, mimant l'impact des rayons cosmiques. Ils démontrent alors un mécanisme radicalaire menant à la formation de l'acétaldéhyde, selon le schéma réactionnel suivant.



La réaction a été calculée avec une faible barrière énergétique, cohérente avec un environnement froid et soumis aux rayons cosmiques comme cela est le cas dans les nuages moléculaires.

## 6.2.2 Caractéristiques et réactivité de l'acétaldéhyde

L'acétaldéhyde est l'homologue supérieur du formaldéhyde. Sa réactivité par rapport au formaldéhyde est néanmoins inférieure en phase solide en raison de la gêne stérique induite par le groupement méthyle. La figure 6.18 montre le spectre IR de l'acétaldéhyde à basse température en phase solide. La bande caractéristique est celle des modes d'élongation C=O beaucoup plus intense que celle du formaldéhyde. Les fréquences de vibration de CH<sub>3</sub>CHO sont reportées dans le tableau 6.7 ainsi que leurs attributions (Wexler, 1967).

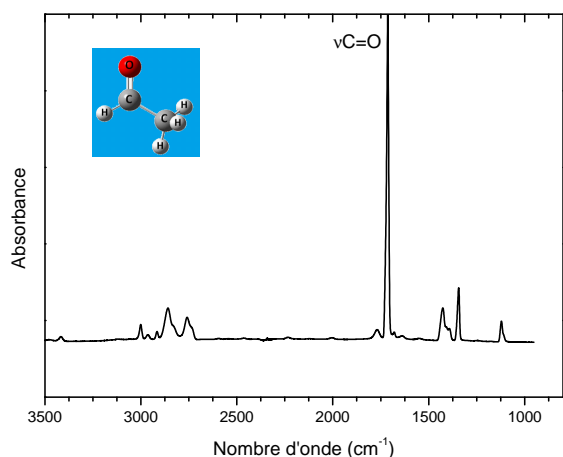


FIGURE 6.18 – Spectre infrarouge de l'acétaldéhyde pur, CH<sub>3</sub>CHO en phase solide à 20 K.

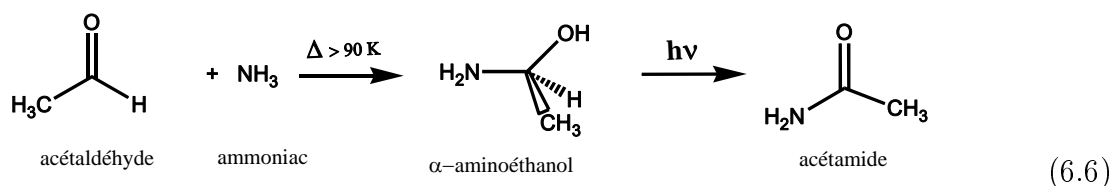
TABLEAU 6.7 – Fréquences infrarouge de CH<sub>3</sub>CHO pur en phase solide à 20 K.

Attributions	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )
$\nu(\text{CH})$	3001
$\nu(\text{CH})$	2958
$\nu(\text{CH})$	2915
$\nu(\text{CH})$	2860-2764
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1715
$\delta(\text{CH})$	1426
$\delta(\text{CH})$	1348
$\nu(\text{C}-\text{C})$	1123

Wexler (1967). Modes de vibration  $\nu$  élongations,  $\delta$  cisaillement.

Lors d'un dépôt à 20 K d'une glace d'acétaldéhyde puis réchauffement à 4 K min<sup>-1</sup> dans nos conditions expérimentales, nous observons que celui-ci sublime vers 130 K.

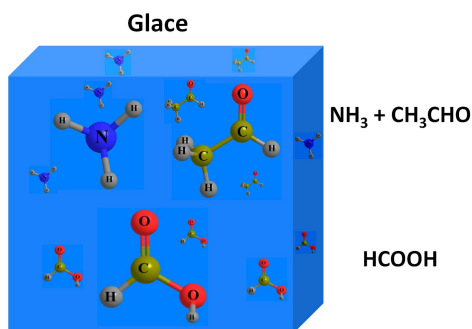
La réaction thermique entre l'acétaldéhyde et l'ammoniac a été réalisée au laboratoire, avec un excès d'ammoniac. Duvernay et al. (2010) ont montré que la réaction menait à la formation d'un aminoalcool, par réaction d'addition nucléophile de l'ammoniac sur l'acétaldéhyde. La formation de l' $\alpha$ -aminoéthanol (NH<sub>3</sub>CH(CH<sub>3</sub>)OH) est observée dès 90 K dans les conditions du laboratoire avec une énergie d'activation d'environ 30 kJ mol<sup>-1</sup>. Cette molécule a une particularité très intéressante, elle est chirale. C'est la première molécule chirale à être formée en laboratoire à partir d'analogues de grains interstellaires par un processus purement thermique. La formation de molécules chirales est primordiale pour la chimie prébiotique puisque les molécules que l'on considère comme les briques de la vie (les acides aminés et les sucres) sont toutes chirales (excepté la glycine). L' $\alpha$ -aminoéthanol ainsi formé est par contre dans un mélange racémique. La photolyse de l' $\alpha$ -aminoéthanol a également été étudiée et montre la formation de l'acétamide (CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>) selon le schéma suivant.



Nous nous sommes alors intéressés à l'évolution thermique de l'analogue de glace contenant CH<sub>3</sub>CHO : NH<sub>3</sub> et HCOOH.

6.2.3 Réaction thermique du mélange  $\text{CH}_3\text{CHO} : \text{NH}_3 / \text{HCOOH}$ 

Comme précédemment pour les études de système à trois corps, nous avons procédé par une approche en bi-couche pour éviter une réaction préalable entre l'acide et l'ammoniac et pour mettre en évidence tous les intermédiaires réactionnels. L'acide est déposé en premier sur le porte échantillon à 25 K, puis l'acétaldéhyde et l'ammoniac sont co-déposés au dessus avec un ratio 1/3. La glace est schématisée sur le schéma suivant.



(6.7)

La réaction entre l'acide formique et l'ammoniac est ainsi évitée, ne formant pas  $\text{HCOO}^- \text{NH}_4^+$  (Schutte et al., 1999) au dépôt comme nous l'observons sur la figure 6.19. L'ammoniac en excès est caractérisé par les fortes bandes observées à  $3370$  et  $1067 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques de son mode d'élongation NH et du balancement NH respectivement. L'acide formique

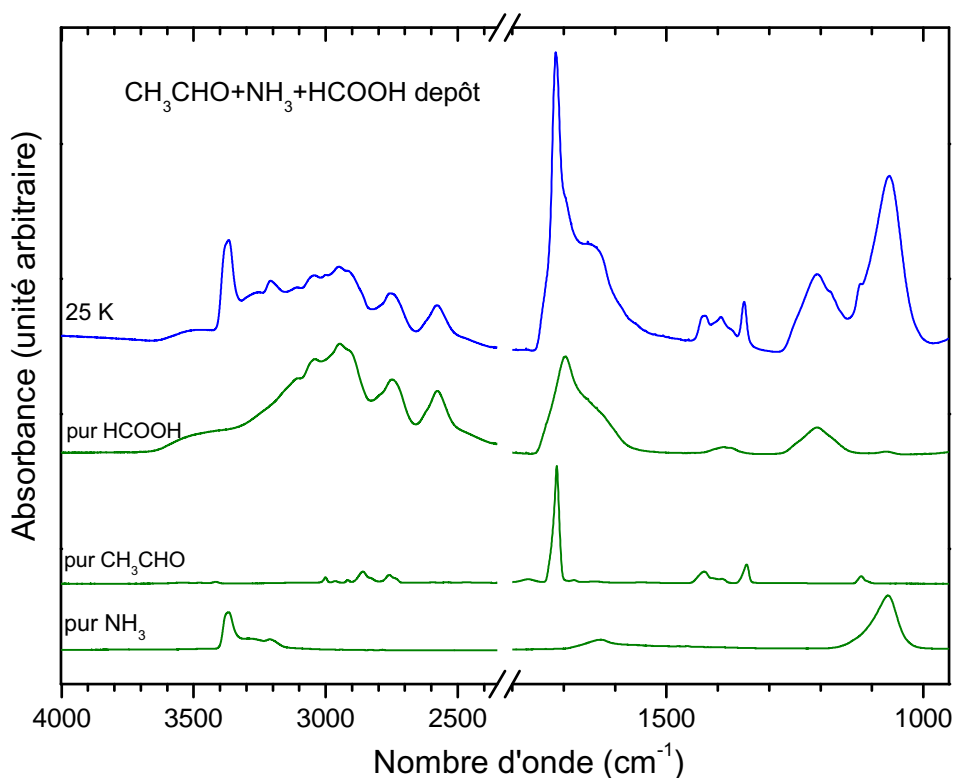


FIGURE 6.19 – Spectres infrarouge au dépôt à 25 K d'un mélange  $\text{CH}_3\text{CHO} : \text{NH}_3 / \text{HCOOH}$ , comparé au spectre pur d'acide formique, d'acétaldéhyde et d'ammoniac

et l'acétaldéhyde contribuent à la forte bande à  $1710 \text{ cm}^{-1}$  correspondant aux modes de vibra-

tion d'élongation C=O. L'acide formique contribue également à l'épaulement de cette bande vers  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre à  $25\text{ K}$  est la superposition des spectres IR des réactifs indiquant l'absence de réactivité. Les fréquences de vibration observées sur le spectre sont reportées dans le tableau 6.8 en fonction de chaque espèce.

La glace est ensuite chauffée à  $4\text{ K min}^{-1}$  jusqu'à  $300\text{ K}$ . A partir de  $80\text{ K}$ , nous observons la disparition des bandes de l'acétaldéhyde, puis vers  $130\text{ K}$  la totalité de l'ammoniac a sublimé. Le spectre à  $150\text{ K}$ , présenté sur la figure 6.20 est alors différent de celui du dépôt. Les bandes caractéristiques de l'acide formique apparaissent dédoublées à cette température (tableau 6.8) en raison d'un changement de phase dans la glace, phénomène que nous avons déjà observé lors de l'étude du système  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3/\text{HCOOH}$ .

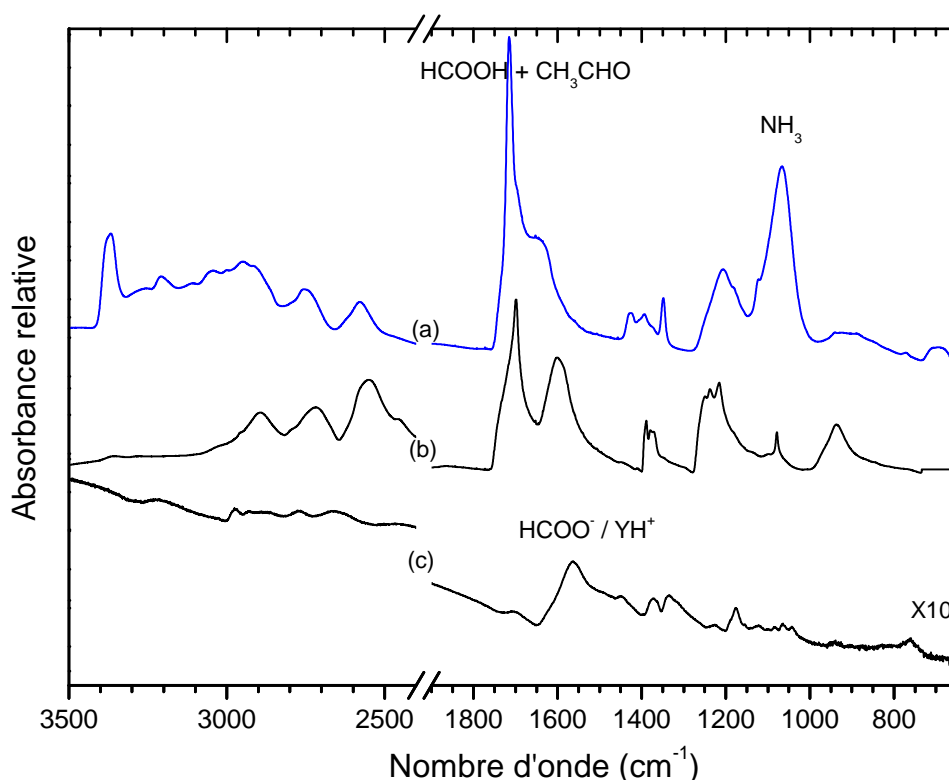


FIGURE 6.20 – Spectres IR relatifs au réchauffement de la glace  $\text{CH}_3\text{CHO} : \text{NH}_3/\text{HCOOH}$ , (a)  $25\text{ K}$ , (b)  $150\text{ K}$  et (c)  $260\text{ K}$ .

Après  $160\text{ K}$ , l'acide dans la couche inférieure commence à diffuser à travers la couche supérieure et nous voyons alors apparaître les bandes caractéristiques d'un sel comprenant  $\text{HCOO}^-$  associé à une espèce pour l'instant indéterminée (notée  $\text{HCOO}^- \text{YH}^+$  sur la figure 6.20). Au delà de  $270\text{ K}$ , nous n'observons que la désorption de cette espèce ionique. Aucun résidu n'est observé à  $300\text{ K}$ .

A partir l'étude de nos deux précédents systèmes, nous pouvons raisonnablement supposer que la réactivité entre l'acétaldéhyde, l'ammoniac et l'acide conduit au même type d'intermédiaires et de produits que pour les réactions thermiques  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3/\text{HCOOH}$  et  $\text{H}_2\text{CO} : \text{CH}_3\text{NH}_2/\text{HCOOH}$ . Ainsi, nous supposons avoir formé un trimère protoné, avec des méthyles sur le carbone, observé en IR sur le spectre à  $250\text{ K}$ , et nous allons le démontrer en



recherchant les intermédiaires. Le premier intermédiaire est l' $\alpha$ -aminoéthanol, caractérisé par Duvernay et al. (2010).

### 6.2.3.a Formation de l' $\alpha$ -aminoéthanol

Sur le spectre enregistré à 150 K, en plus des bandes de l'acide formique, nous observons en effet de nouvelles bandes (marquées par des étoiles sur la figure 6.21). Sachant que la réaction thermique entre l'acétaldéhyde et l'ammoniac, mène dès 80 K à la formation de l' $\alpha$ -aminoéthanol,  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)\text{CHOH}$ , nous avons comparé le spectre IR à 150 K issu du réchauffement du mélange  $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{NH}_3/\text{HCOOH}$  avec le spectre de l' $\alpha$ -aminoéthanol pur à 150 K et  $\text{HCOOH}$  pur à 140 K, voir figure 6.21.

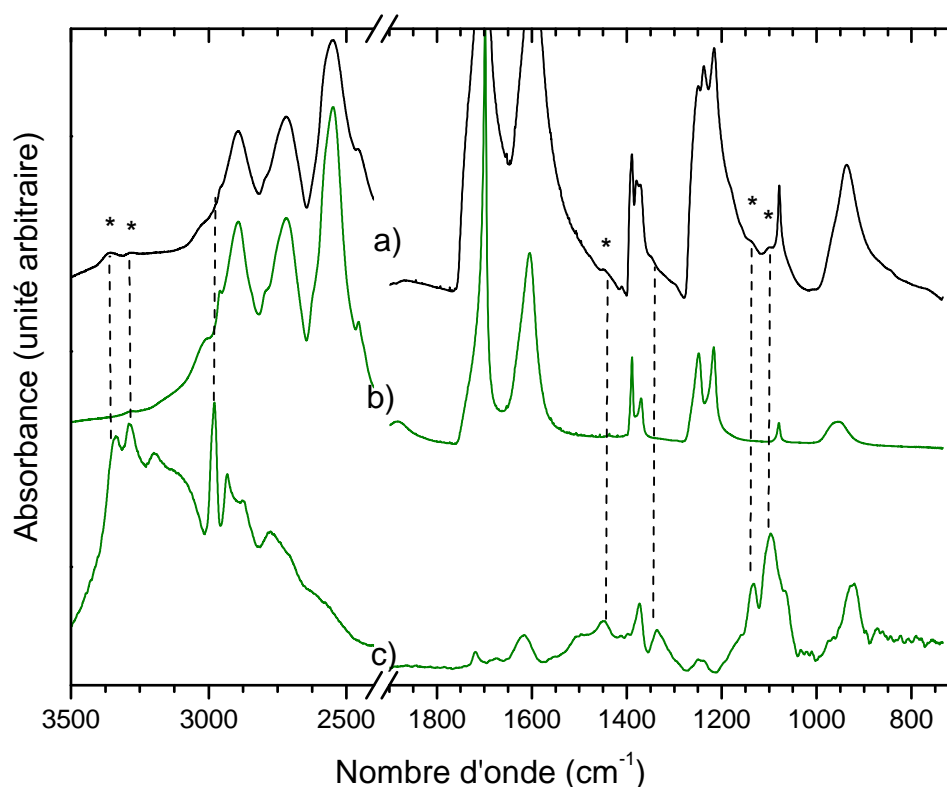


FIGURE 6.21 – Spectre IR a) du mélange  $\text{HCOOH} / \text{NH}_3:\text{CH}_3\text{CHO}$  déposé à 25 K et réchauffé jusqu'à 150 K, comparé au spectre IR b)  $\text{HCOOH}$  pur chauffé à 140 K, et au spectre c) de  $\alpha$ -aminoéthanol pur à 150 K issu de la réaction entre  $\text{CH}_3\text{CHO}$  et  $\text{NH}_3$ . Les étoiles du spectre a) montrent l' $\alpha$ -aminoéthanol dans le mélange.

Les bandes principales de  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)\text{CHOH}$  sont bien observées dans le spectre du mélange initial réchauffé et enregistré à 150 K (traits pointillés, et voir aussi le tableau 6.8). Les bandes à 2980, 930, et 1370  $\text{cm}^{-1}$  ne sont par contre pas visibles car elles sont masquées par celles de l'acide formique. Néanmoins, même si les bandes paraissent faibles par rapport à l'acide formique, elle sont sans ambiguïté attribuées à la formation thermique de l' $\alpha$ -aminoéthanol dans la couche supérieure du mélange  $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{NH}_3/\text{HCOOH}$ . Ainsi à 150 K, la glace est composée d'une couche inférieure d'acide formique n'ayant pas encore réagi, et d'une couche supérieure d' $\alpha$ -aminoéthanol. Nous remarquons par ailleurs que le sel  $\text{HCOO}^-\text{NH}_4^+$  n'est pas

TABLEAU 6.8 – Fréquences et attributions des bandes IR observées sur le spectre du mélange  $\text{NH}_3 : \text{CH}_3\text{CHO}/\text{HCOOH}$  déposé à 25 K puis réchauffé à 150 K.

Attribution	Nombre d'onde( $\text{cm}^{-1}$ )		Réf.
	HCOOH / $\text{NH}_3 : \text{CH}_3\text{CHO}$ à 25 K	à 150 K	
<b><math>\text{NH}_3</math></b>			
$\nu(\text{NH})$	3370		(Bertin et al., 2009)
$\nu(\text{NH})$	3210		(Bertin et al., 2009)
$\delta(\text{NH})$	1631		(Bertin et al., 2009)
$\omega(\text{NH})$	1067		(Bertin et al., 2009)
<b>Acétaldéhyde</b>			
$\nu(\text{CH})$	3001		(Wexler, 1967)
$\nu(\text{CH})$	2958		(Wexler, 1967)
$\nu(\text{CH})$	2915		(Wexler, 1967)
$\nu(\text{CH})$	2860-2764		(Wexler, 1967)
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1715		(Wexler, 1967)
$\delta(\text{CH})$	1426		(Wexler, 1967)
$\delta(\text{CH})$	1348		(Wexler, 1967)
$\nu(\text{C}-\text{C})$	1123		(Wexler, 1967)
<b>Acide formique</b>			
$\nu(\text{CH})$	/	2893	(Bisschop et al., 2007a)
$\nu(\text{OH})$	2758	2717	(Bisschop et al., 2007a)
$\nu(\text{OH})$	2572	2547	(Bisschop et al., 2007a)
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1700	1697-1595	(Bisschop et al., 2007a)
$\delta(\text{OH}) + \delta(\text{CH})$	1379	1391-1376	(Bisschop et al., 2007a)
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1206	1227	(Bisschop et al., 2007a)
$\delta_{o.o.p.}(\text{OH})$	/	954	(Bisschop et al., 2007a)
$\delta_{o.o.p.}(\text{OCO})$	/	707	(Bisschop et al., 2007a)
<b><math>\alpha</math>-aminoéthanol</b>			
$\nu(\text{NH})$	/	3354	(Duvernay et al., 2010)
$\nu(\text{NH})$	/	3276	(Duvernay et al., 2010)
$\delta(\text{CH})$	/	1447	(Duvernay et al., 2010)
$\nu(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{N})$	/	1134	(Duvernay et al., 2010)
$\nu(\text{C}-\text{N}) + \nu(\text{C}-\text{C})$	/	1098	(Duvernay et al., 2010)

Modes de vibration : élongation ( $\nu$ ), cisaillement( $\delta$ ), déformation ( $\delta$ ), déformation hors du plan ( $\omega_{o.o.p.}$ ).

visible dans le spectre à 150 K montrant ici l'utilité de la réactivité en couche. Finalement à 150 K nous avons obtenu une glace bi-couche constituée de  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)\text{CHOH}/\text{HCOOH}$ .

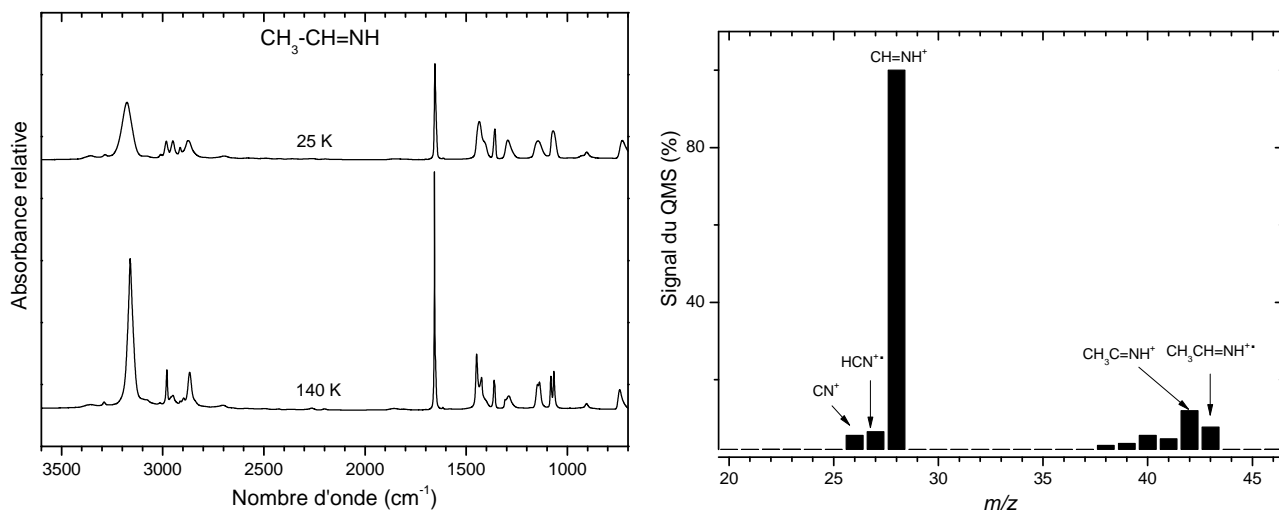
Toujours dans le but de caractériser le produit formé à 260 K à partir du mélange  $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{NH}_3/\text{HCOOH}$  réchauffé, nous avons supposé comme précédemment que l'aminoalcool se déshydraterait en présence de l'acide et formerait l'imine correspondante : l'éthanimine  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$ .

### 6.2.3.b L'éthanimine $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$

L'éthanimine n'est pas stable à température ambiante, et sa synthèse organique a été effectuée à partir du 2-aminopropionitrile selon le protocole de Guillemain and Denis (1988). L'éthanimine, tout comme la méthylènimine, doit être maintenue à 77 K. Le tube dans lequel est synthétisé l'éthanimine est directement connecté au cryostat. Lors du dépôt, il est lentement réchauffé dans le but de faire sublimer  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$  et de permettre sa condensation sur le porte échantillon refroidi à 25 K.

#### $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$ pur

Sur la figure 6.22i est présenté le spectre IR à basse température de  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$  pur déposé à 25 K. Le spectre présente de fortes bandes localisées à  $3174$  et  $1654\text{ cm}^{-1}$  attribuées aux modes de vibration de l'élongation NH et C=N, respectivement. Toutes les bandes observées sur le spectre sont reportées dans le tableau 6.9 avec leurs attributions. Les attributions vibrationnelles ont été effectuées grâce aux précédentes études IR sur ce composé en phase gazeuse (Stolkin et al., 1977; Hashiguchi et al., 1984). En plus, un calcul B3LYP a été effectué pour faciliter l'attribution des bandes vibrationnelles (tableau 6.9). La glace d'éthanimine est ensuite



(i) Spectres IR de l'éthanimine pure à 50 K et réchauffée à 140 K

(ii) Spectre de masse de l'éthanimine enregistré à 175 K avec le QMS

FIGURE 6.22 – Spectres IR et spectre de masse de l'éthanimine à basse température.

réchauffée à  $4\text{ K min}^{-1}$  et nous observons à 140 K, spectre (b) de la figure 6.22i, la cristallisation du composé. L'éthanimine pure sublime à environ 170 K.

## CHAPITRE 6. LES HOMOLOGUES SUPÉRIEURS

Le réchauffement de l'éthanimine a également été suivi par spectrométrie de masse. La figure 6.22ii présente le spectre de masse de l'espèce enregistré lors de sa désorption à 175 K. Le pic le plus intense est observé à  $m/z$  28, correspondant à la perte de  $\text{CH}_3$  (l'ion moléculaire est à  $m/z$  43). Les attributions des pics les plus intenses sont données sur la figure 6.22ii. Au delà de 200 K, l'éthanimine n'est plus observée ni en masse ni en infrarouge, et aucun résidu issu par exemple de sa polymérisation n'est observé sur la fenêtre de dépôt.

TABLEAU 6.9 – Fréquences IR et attributions des bandes IR de l'éthanimine en phase solide ( $\text{CH}_3\text{CHNH}$ ) à 25 K et à 140 K comparés aux fréquences en phase gazeuse et au spectre calculé par la méthode B3LYP.

Attribution	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	$\text{CH}_3\text{CHNH}$ à 25 K	$\text{CH}_3\text{CHNH}$ à 140 K	$\text{CH}_3\text{CHNH}_g$	B3LYP/6-31G** <sup>(a)</sup>
$\nu(\text{NH})$	3175 (s)	3159(s)	3264 (vw)	3297 (7)
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2983 (m)	2983 (m)	2990 (m)	3027 (16)
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2949 (m)	2949 (w)	2954 (m)	2969 (26)
$\nu_s(\text{CH}_3)$				2917 (17)
$\nu(\text{CH})$	2872 (m)	2866(m)	2885 (m)	2883 (100)
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1654 (s)	1656(s)	1652 (s)	1675 (97)
$\delta(\text{CH}_3)$	1435 (m)	1447-1422 (m)	1438 (s)	1432 (12)
$\delta(\text{CH}_3)$				1424 (16)
$\delta(\text{HCN})$	1358 (m)	1358 (m)	1358 (s)	1389 (32)
$\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$				1342 (13)
$\delta(\text{HCC})$	1289 (m)	1294 (m)	1252 (s)	1231 (53)
$\delta_{o.o.p.}(\text{C}=\text{N})$	1142 (m)	1149-1138 (m)	1160 (w)	1084 (12)
$\delta_{o.o.p.}(\text{NH})$				1037 (17)
$\delta(\text{CNH})$	1070 (m)	1079-1065 (m)	1045 (s)	1021 (25)
$\nu(\text{CC})$	906 (w)	906 (w)	920 (w)	890 (12)
$\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$	723 (w)	738 (w)	668 (s)	655 (66)
$\rho(\text{CH}_3)$				470 (23)

Modes de vibration : élongation ( $\nu$ ), cisaillement ( $\delta$ ), déformation hors du plan ( $\delta_{o.o.p.}$ ), balancement ( $\rho$ ), mode anti-symétrique (as), mode symétrique (s). Intensités expérimentales et calculés données entre parenthèse. Fort (s), moyen (m), faible (w).<sup>(a)</sup> Les fréquences harmonique sont pondérées par un facteur de correction de 0.96.

L'éthanimine pure est néanmoins connue pour polymériser en 2,4,6-triméthyl-1,3,5-héxahydrotriazine ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$ ) de nom trivial acétaldéhyde-ammonia trimère (AAT), à des températures supérieures à 200 K (Guillemin and Denis, 1988; Hull et al., 1973). Nous avons donc envisagé la polymérisation de l'éthanimine avec l'acide formique.

### $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$ et $\text{HCOOH}$

L'éthanimine et l'acide formique sont déposés séparément en bi-couche pour éviter une réaction en phase gazeuse. L'éthanimine est déposée la première puisqu'elle a la température de sublimation la plus basse. Puis  $\text{HCOOH}$  est déposé par dessus. La bi-couche est réalisée à 115 K. Le spectre IR est alors enregistré et montré sur la figure 6.23 a). Aucune réaction n'est observée lors du dépôt.

## 6.2. LA RÉACTIVITÉ DE L'ACÉTALDÉHYDE AVEC L'AMMONIAC

Le mélange est ensuite lentement réchauffé, avec une rampe de  $4 \text{ K min}^{-1}$  de  $115 \text{ K}$  à  $330 \text{ K}$ . Autour de  $180 \text{ K}$ , l'éthanimine commence à sublimer, traversant alors la couche d'acide formique pour conduire à la formation d'un nouveau produit qui est observé à  $190 \text{ K}$  (figure 6.23 spectre b)). Ces bandes sont localisées dans la région des modes d'élongation NH à  $3346$  et  $3260 \text{ cm}^{-1}$  et également dans la région des modes de vibration d'élongation C=N à  $1659 \text{ cm}^{-1}$  (voir tableau 6.10) et elles augmentent tant que l'éthanimine n'a pas complètement sublimé (figure 6.23 c), d), e), les lignes en pointillés). Les fréquences observées pourraient être relative à l'iminium  $\text{CH}_3\text{CH} = \text{NH}_2^+$  formé par la réaction acide-base entre  $\text{CH}_3\text{CH} = \text{NH}$  et  $\text{HCOOH}$ . Nous avons calculé son spectre IR avec la méthode B3LYP/6-31G\*\* afin de le comparer au spectre expérimental de  $\text{CH}_3\text{CH} = \text{NH}_2^+$ . Les fréquences observées et calculées sont reportées dans le tableau 6.10. Nous observons alors un bon accord entre les valeurs qui nous permet de confirmer que le sel  $\text{CH}_3\text{CH} = \text{NH}_2^+\text{HCOO}^-$  est bien formé au cours de l'évolution thermique de ce mélange.

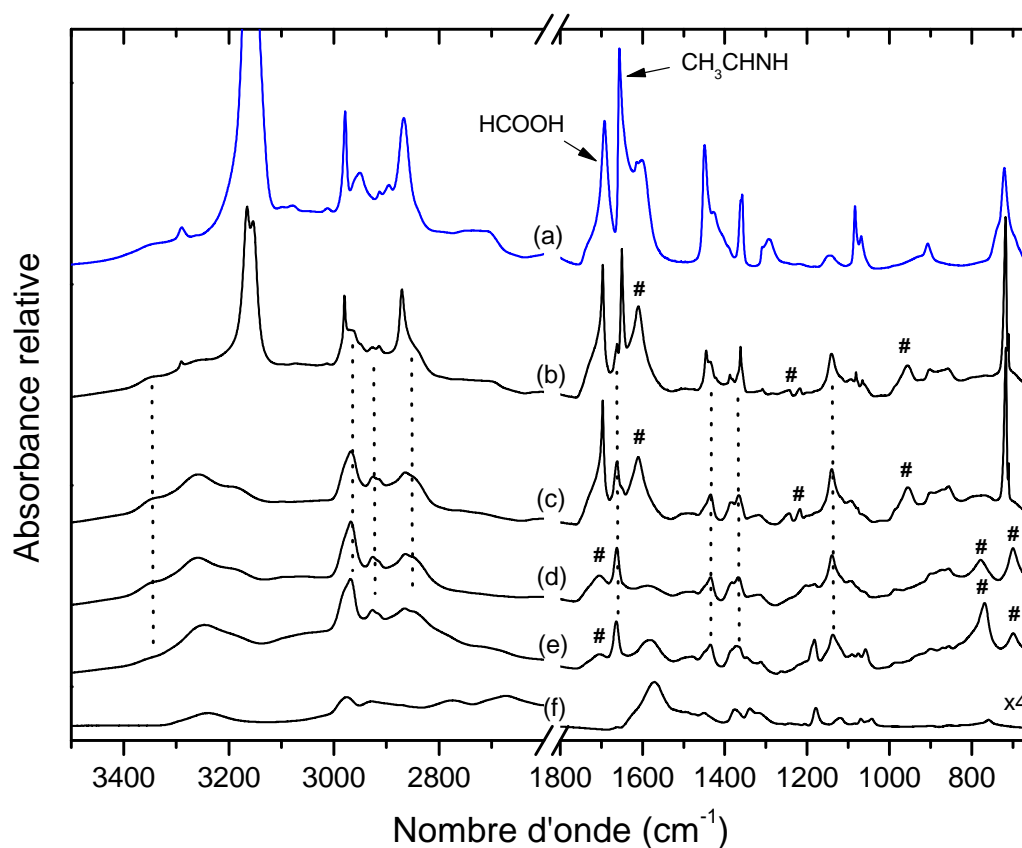


FIGURE 6.23 – Spectres IR de la réaction en couche  $\text{CH}_3\text{CHNH}:\text{HCOOH}$  à  $115 \text{ K}$  (a),  $190 \text{ K}$  (b),  $200 \text{ K}$  (c),  $215 \text{ K}$  (d),  $230 \text{ K}$  (e) et  $272 \text{ K}$  (f). Les lignes pointillées suivent les bandes les plus intenses attribuées à  $\text{CH}_3\text{CHNH}_2^+\text{HCOO}^-$ . Les dièses réfèrent aux bandes de l'acide formique qui évoluent au cours du réchauffement.

A partir de  $235 \text{ K}$ , les bandes de l'iminium commencent à diminuer. Parallèlement de nouvelles bandes localisées à  $1574$ ,  $1181$ ,  $1057 \text{ cm}^{-1}$  apparaissent dues à la formation d'une nouvelle espèce. A  $270 \text{ K}$ , il ne reste sur le porte échantillon que cette espèce. Nous remarquons alors que ce spectre (f) de la figure 6.23 ressemble au spectre obtenu à  $260 \text{ K}$  lors de la réaction entre

## CHAPITRE 6. LES HOMOLOGUES SUPÉRIEURS

TABLEAU 6.10 – Fréquences des bandes infrarouge du mélange  $\text{CH}_3\text{CHNH}:\text{HCOOH}$  chauffé à 200 K formant  $\text{HCOO}^-\text{CH}_3\text{CHNH}_2^+$

Attribution	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	$\text{HCOO}^-\text{CH}_3\text{CHNH}_2^+$	B3LYP/6-31G** <sup>(a)</sup>
$\nu(\text{NH})$	3346 (s)	3469 (92)
$\nu(\text{NH})$	3260 (s)	3362 (100)
$\nu(\text{CH})$	/	3061 (3)
$\nu(\text{CH})$	/	3034 (1)
$\nu(\text{CH})$	2967 (s)	2966 (8)
$\nu(\text{CH})$	2921 (s)	2941 (20)
$\nu(\text{CH})$	2853 (s)	
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1659 (m)	1654 (100)
$\delta(\text{NH})+\nu(\text{COO}^-)$	1580 (m)	1547 (14)
$\delta(\text{CH})$	1434 (m)	1408 (11)
$\delta(\text{CH})$	1434 (m)	1392 (14)
$\delta(\text{CH})$	1363 (m)	1373 (11)
$\delta(\text{CH})$	1308 (w)	1326 (40)
$\delta(\text{CH})$	1135 (m)	1208 (7)
$\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$	/	978 (10)
$\nu(\text{C}-\text{C})$	871 (m)	892 (11)

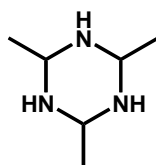
Modes de vibration : élongation ( $\nu$ ), cisaillement ( $\delta$ ), déformation hors du plan ( $\delta_{o.o.p.}$ ). Les intensités sont données entre parenthèses : forte (s), moyenne (m), faible (w). <sup>(a)</sup> Les fréquences harmoniques sont pondérées par un facteur de correction de 0.96.

$\text{CH}_3\text{CHO}:\text{NH}_3/\text{HCOOH}$ , figure 6.20 c).

Puisque nous avons observé la formation de l'iminium, et que l'éthanimine est connue pour polymériser en AAT, le produit obtenu pourrait correspondre à  $\text{AATH}^+\text{HCOO}^-$ , ce qui serait en accord avec nos études précédentes. Nous avons alors étudié la réactivité de ce trimère  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$  seul et avec l'acide formique afin de confirmer la nature de l'espèce formée dans les deux glaces  $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{NH}_3/\text{HCOOH}$  et  $\text{CH}_3\text{CHNH}:\text{HCOOH}$  réchauffées à 270 K.

### 6.2.3.c Acétaldéhyde-ammomiac trimère AAT

L'acétaldéhyde ammoniac trimère (2,4,6-triméthyl-1,3,5-héxahydrotriazine,  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$ , isomère du FMT) est un produit commercial stabilisé avec trois molécules d'eau à température ambiante. Cette molécule est facilement formée à température ambiante à partir de la réaction entre l'acétaldéhyde et l'ammoniac (Novak, 1960). Le AAT a la structure suivante :



La formation du 2,4,6-triméthyl-1,3,5-héxahydrotriazine ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$ ) à partir de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  et  $\text{NH}_3$  a été étudiée par Hull et al. (1973) par spectroscopie RMN (résonance magnétique

## 6.2. LA RÉACTIVITÉ DE L'ACÉTALDÉHYDE AVEC L'AMMONIAC

nucléaire). Ils ont proposé un schéma de réaction basé sur l'addition de  $\text{RNH}_2$  sur un groupe-carbonyle pour former l'aminoalcool correspondant. Ils ont également tenté d'identifier les intermédiaires mais ni l' $\alpha$ -aminoéthanol ni l'éthanimine ne furent observés ou isolés. La réaction à température ambiante est en effet trop rapide pour permettre la caractérisation des intermédiaires.

### AAT pur

Le spectre de AAT est présenté dans la figure 6.24 sous sa forme hydratée avec trois molécules d'eau. Le spectre IR de la molécule avait été étudié par Novak (1960) mais ses attributions vibrationnelles étaient incomplètes. Nous avons alors calculé son spectre IR théoriquement avec la méthode B3LYP et affiner les attributions des bandes IR. La géométrie de la molécule utilisée pour le calcul fut celle déterminée par Hull et al. (1973) avec les groupements méthyles en position équatoriale et les hydrogènes en position axiale donnant une symétrie  $\text{C}_{3v}$ . Nos calculs ne portent néanmoins que sur une molécule isolée et ne tiennent donc pas compte de l'environnement comme c'est le cas dans le solide.

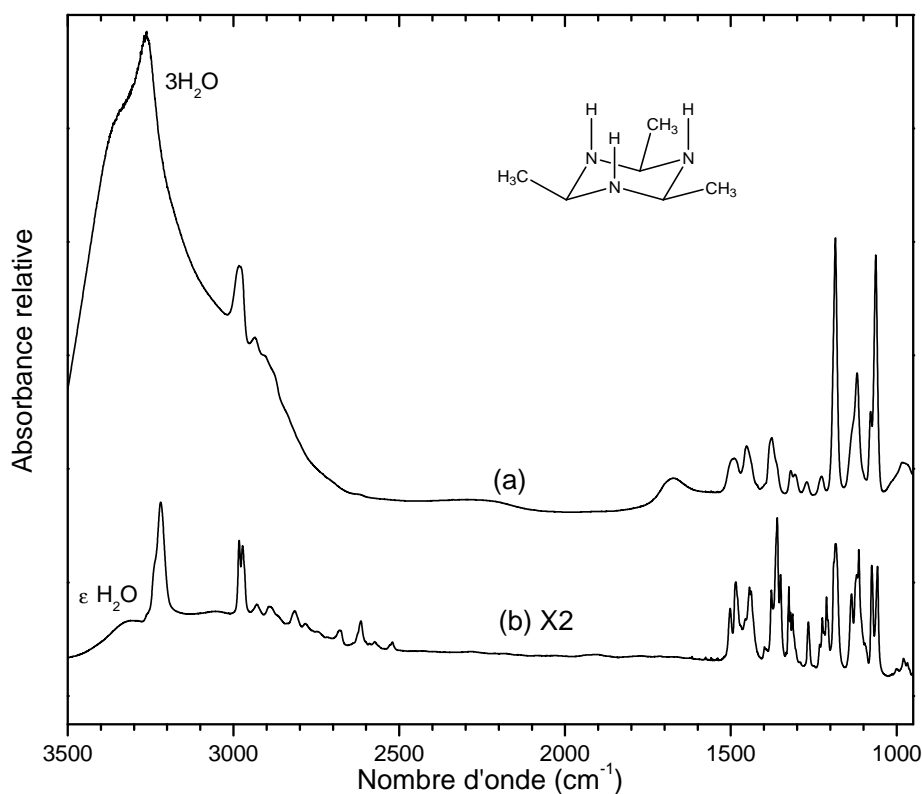


FIGURE 6.24 – Spectre IR à basse température de l'acétaldéhyde-ammonia trimère, 3 H<sub>2</sub>O, enregistré à 115 K, puis chauffé jusqu'à 220 K donnant sa forme déshydratée (avec une petite fraction d'eau).

AAT est déposé à 115 K sur le porte échantillon afin d'éviter de condenser des impuretés et notamment l'ammoniac. Les fréquences observées à 115 K sont reportées dans le tableau 6.11. Dans la région des modes d'élongation NH et OH (figure 6.24), nous observons des bandes larges relatives à la fois aux modes de vibration d'élongation NH et d'élongation OH de l'eau.

Le cisaillement OH de l'eau est également observé à  $1674\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes les plus intenses de l'espèce hydratée sont observées à  $1184$  et  $1064\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux modes de vibration d'élongation C-N.

La glace de AAT est ensuite chauffée jusqu'à  $220\text{ K}$  pour obtenir sa forme quasi pure, après sublimation des molécules d'eau. Le spectre du trimère a alors beaucoup changé. Dominée par une bande intense à  $3218\text{ cm}^{-1}$  (élongation NH), la région entre  $1600$ - $1000\text{ cm}^{-1}$  est par contre devenue plus compliquée à interpréter. Cependant grâce aux calculs de fréquences réalisés pour la molécule par la méthode B3LYP, ces bandes ont pu être attribuées (voir tableau 6.11). Par ailleurs certaines bandes du spectre à  $220\text{ K}$  n'ont pas pu être attribuées et pourraient correspondre à des harmoniques ou des bandes de combinaison. Le trimère sublime à  $230\text{ K}$  dans nos conditions expérimentales.

Le spectre de masse de AAT est également enregistré lors de sa sublimation à  $230\text{ K}$  (figure 6.26 a). L'ion moléculaire est observé à  $m/z$  129. Les pics caractéristiques de la molécule sont à  $m/z$  115 et 86. Néanmoins, le pic en M+1 à  $m/z$  130 est relativement intense par rapport à l'ion moléculaire. Selon la masse molaire de AAT, l'intensité du pic M+1 ne devrait pas excéder 8% de  $m/z$  129 alors que 50 % du pic  $m/z$  129 est observé. Cette variation pourrait être due à une réaction ion-molécule dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse.

Finalement AAT sublime à  $230\text{ K}$  et ne peut donc pas être l'espèce observée à  $260\text{ K}$  et à  $272\text{ K}$  dans les réactions précédentes ( $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{NH}_3/\text{HCOOH}$  et  $\text{HCOOH}/\text{CH}_3\text{CHNH}$ ). Cependant cette espèce présente la signature de l'espèce ionique  $\text{HCOO}^-$ , et le trimère pourrait alors être sous sa forme protonée avec l'acide formique tout comme TMT ou FMT. Nous avons donc réalisé la réaction de AAT avec l'acide formique.

### Réaction AAT :HCOOH

La réaction fut réalisée en couche avec HCOOH dessous déposé à  $25\text{ K}$  et AAT par dessus à  $100\text{ K}$ , du fait de leur température de sublimation respective. Le mélange est ensuite réchauffé jusqu'à  $300\text{ K}$ .

La figure 6.25 présente les spectres, à  $140\text{ K}$  et à  $260\text{ K}$  comparés aux spectres purs de AAT et HCOOH à  $140\text{ K}$ . Avant  $140\text{ K}$ , aucune réaction n'est observée et le spectre à  $140\text{ K}$  est identique au spectre du dépôt (figure 6.25 a). HCOOH commence à sublimer vers  $160\text{ K}$  et le spectre IR change, indiquant une réaction thermique entre les deux composés. Autour de  $180$ - $200\text{ K}$ , les trois molécules d'eau complexées à AAT subliment, et il est alors sous sa forme déshydratée. Nous observons toujours HCOOH mais également les bandes IR d'une nouvelle espèce. A  $260\text{ K}$ , les réactifs initiaux ont totalement sublimé et nous observons sur le spectre IR le produit issu de la réaction AAT :HCOOH (figure 6.25b)). La nature du composé est déterminée par spectrométrie IR (expérimentale et théorique) ainsi que par spectroscopie de masse. Sur le spectre IR à  $260\text{ K}$ , des bandes caractéristiques à  $1571$  et  $1342\text{ cm}^{-1}$  sont observées et correspondent aux modes de vibration d'élongation symétriques et antisymétriques C-O de l'ion  $\text{HCOO}^-$ . Comme nous l'avons vu pour FMT, ceci indique l'existence d'une réaction acide-base, ici entre AAT et HCOOH. Le calcul B3LYP réalisé sur l'ion  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{H}^+$  (AAT) donne des fréquences en bon accord avec les fréquences expérimentales comme montré dans le tableau 6.11. Le produit serait donc bien le sel  $\text{HCOO}^-\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{H}^+$  autrement écrit  $\text{AATH}^+\text{HCOO}^-$ .

Cette attribution est confirmée par l'analyse de son spectre de masse (figure 6.26) comparé



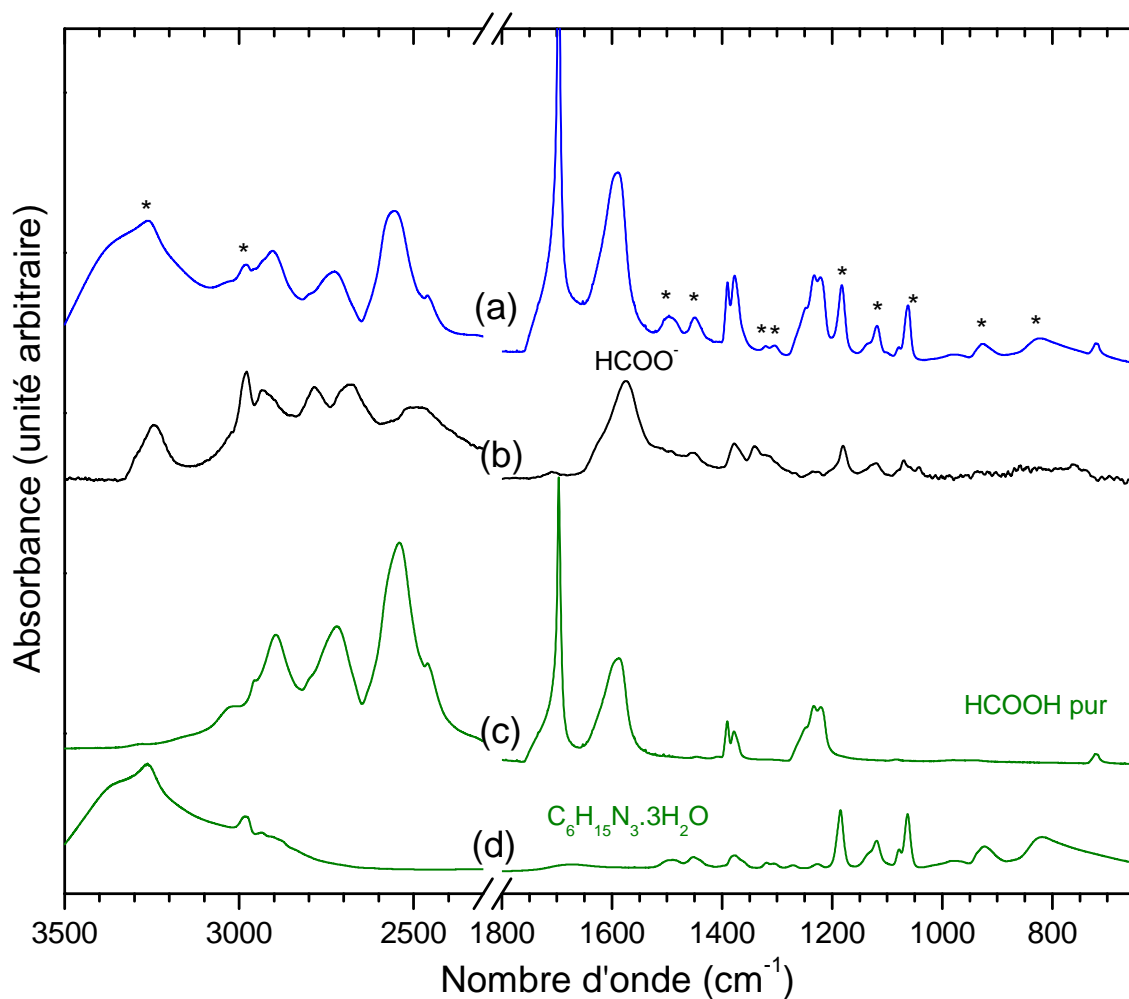


FIGURE 6.25 – Spectres infrarouge du mélange AAT :HCOOH déposé en couche à 25 K puis lentement réchauffé jusqu'à 140 K (a) puis 260 K (b), comparé aux spectres de HCOOH pur (c) et AAT sous forme hydratée (d) à 140 K. Les étoiles réfèrent aux bandes de AAT sur le spectre à 25 K.

au spectre du AAT pur enregistré dans les mêmes conditions. Nous remarquons alors que les mêmes pics sont observés pour les deux spectres enregistrés impliquant que AAT a été libéré lors de la sublimation du sel  $\text{AATH}^+\text{HCOO}^-$ . Nous observons également les masses caractéristiques de HCOOH à 46-45 et 29 lors de la sublimation du sel.

Nous sommes maintenant en mesure de comparer notre spectre de  $\text{AATH}^+\text{HCOO}^-$  avec le produit  $\text{HCOO}^- \text{YH}^+$  formé lors du réchauffement des glaces  $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{NH}_3/\text{HCOOH}$  et  $\text{HCOOH}/\text{CH}_3\text{CHNH}$ .

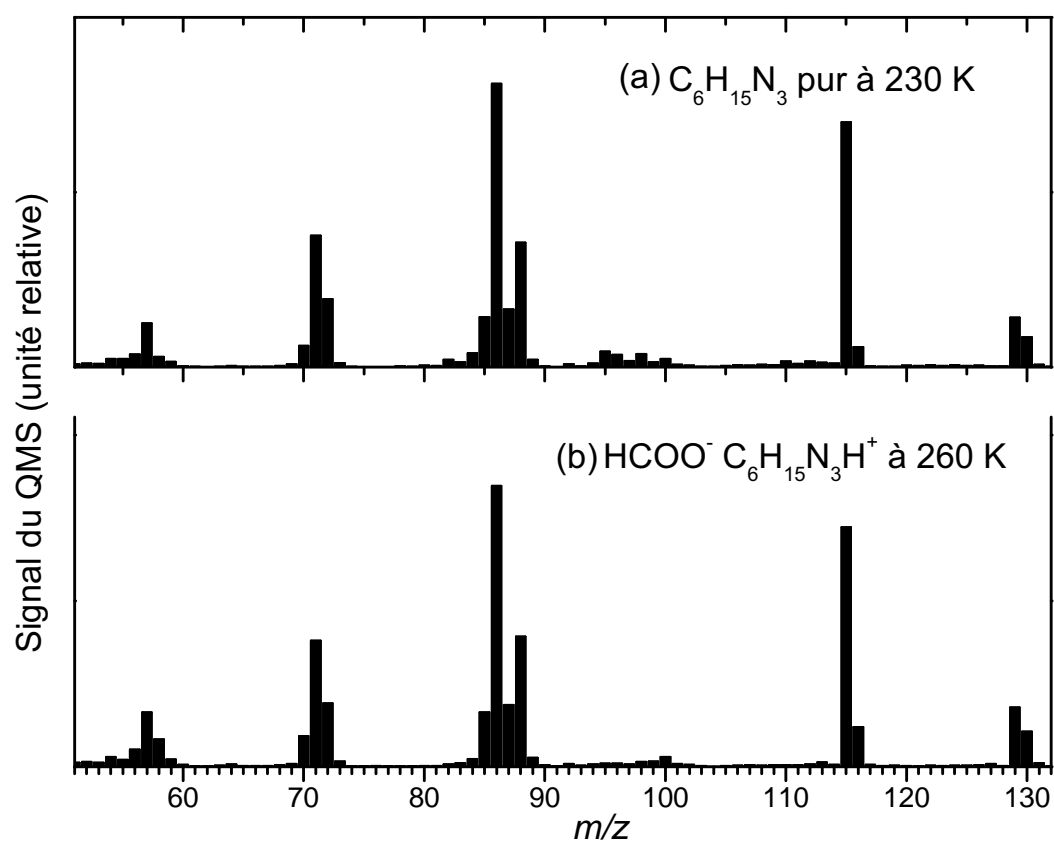


FIGURE 6.26 – Spectre de masse de C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> pur enregistré avec le QMS à 230 K (a) comparé au spectre de masse de C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>H<sup>+</sup>HCOO<sup>-</sup> enregistré à 260 K.

## 6.2. LA RÉACTIVITÉ DE L'ACÉTALDÉHYDE AVEC L'AMMONIAC

TABLEAU 6.11 – Comparaison des fréquences IR du spectre infrarouge expérimental de l'acétaldéhyde-ammoniac trimère (AAT, C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>) sous sa forme hydratée, déshydratée, protonée et le spectre calculé avec la méthode B3LYP/6-31G\*\*.

Attribution	Nombre d'onde(cm <sup>-1</sup> )				
	Acétaldéhyde-ammoniac trimère		glace HCOOH/C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>	B3LYP/6-31G**(a)	
	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> -3H <sub>2</sub> O 140 K	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> 230 K	HCOO <sup>-</sup> /C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> H <sup>+</sup> 260 K	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> H <sup>+</sup>
$\nu(\text{OH})$	3267 (s)				
$\nu(\text{NH})$			3300 (w)		3399 (13)
$\nu(\text{NH})$		3218 (s)	3246 (w)	3318 (5)	3360 (24)
$\nu(\text{NH})$					3280 (18)
$\nu(\text{CH})$	2980 (s)	2982 (s)		3024 (13)	3043 (1)
$\nu(\text{CH})$		2972 (s)		2990 (30)	3030 (1)
$\nu(\text{CH})$			2983 (s)		3008 (16)
$\nu(\text{CH})$	2934 (w)	2927 (w)	2927 (s)	2917 (57)	2957 (15)
$\nu(\text{CH})$		2887 (w)		2908 (6)	2937 (15)
		2816 (w)			
		2779 (w)	2782 (s)		
		2680 (w)	2686 (s)		
		2525 (w)	2448 (s)		
$\delta(\text{OH})$	1674 (w)				
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$			1571 (s)		
$\delta(\text{NH}_2)$			1571 (s)		1567 (6)
$\delta(\text{CH})$	1493 (m)	1484 (m)	1456 (w)	1461 (11)	1448 (6)
$\delta(\text{NH})$	1453 (w)	1444 (m)	1456 (w)	1446 (4)	1469 (12)
$\delta(\text{NH})$					1425 (25)
$\delta(\text{CH})$	1380 (w)	1380 (m)	1373 (m)	1380 (3)	1380 (12)
$\delta(\text{CH})$	1360 (m)		1373 (m)	1363 (4)	1367 (9)
$\delta(\text{CH})$	1350 (m)	1350 (w)		1350 (4)	
$\nu_s(\text{COO}^-)$			1342 (m)		
$\delta(\text{CH})$	1324 (m)	1317 (w)	1314 (w)	1334 (<1)	1325 (31)
$\delta(\text{CH})$	1268 (m)	1268 (w)	1314 (w)	1277 (8)	1293 (27)
$\delta(\text{NH})$	1212 (m)	1224 (w)	1241 (w)	1233 (<1)	1230 (50)
$\nu(\text{CN})$	1184 (s)	1184 (s)		1175 (33)	
$\rho(\text{CH})$			1181 (w)		1152 (41)
$\nu(\text{CN})$	1116 (m)	1113 (m)	1120 (w)	1090 (30)	1135 (11)
$\nu(\text{C-N})$			1085 (w)		1084 (31)
$\delta_{o.o.p.}(\text{NH})$			1073 (w)		1063 (21)
$\nu(\text{CC})$	1064 (s)	1076 (s)		1032 (36)	
$\nu(\text{CN})$		1058		1063 (<1)	
$\rho(\text{CH})$			1039 (w)		1033 (33)
$\rho(\text{CH})$					988 (37)
$\nu(\text{CC})$	980 (w)	980 (w)		914 (3)	926 (6)
$\delta_{o.o.p.}(\text{NH})$	921 (m)	921 (m)	865 (12)		
$\delta_{o.o.p.}(\text{CH})$			847 (w)		847 (4)
$\delta_{o.o.p.}(\text{NH})$	813 (m)	813 (m)		763 (100)	654 (100)
$\delta_{o.o.p.}(\text{NH})$			760 (w)		696 (7)

Modes de vibration : élongation( $\nu$ ), cisaillement ( $\delta$ ), déformation hors du plan, ( $\delta_{o.o.p.}$ ) balancement ( $\rho$ ), mode anti-symétrique (as), mode symétrique (s). Les intensités expérimentales et théoriques sont données entre parenthèses ; forte (s), moyenne (m), faible (w).<sup>(a)</sup> Les fréquences harmonique sont pondérées par un facteur de correction de 0.96. Seules les fréquences dont les intensités relatives sont supérieures à 0.5% sont présentées ici.

Caractérisation du produit de la réaction  $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{NH}_3/\text{HCOOH}$  et  $\text{HCOOH}/\text{CH}_3\text{CHNH}$ 

Le spectre de  $\text{AATH}^+\text{HCOO}^-$  est comparé à celui issu de la réaction thermique entre les molécules du mélange  $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{NH}_3/\text{HCOOH}$  réchauffé à 260 K (figure 6.20 c)) et au spectre du mélange  $\text{HCOOH}/\text{CH}_3\text{CHNH}$  réchauffé à 272 K (figure 6.23 f)). La figure 6.27 présente ces trois spectres. Nous observons alors une très forte similitudes entre ces trois spectres. Les fréquences vibrationnelles pour les spectres (b) et (c) sont néanmoins légèrement différentes ( $< 8 \text{ cm}^{-1}$ ) de celles de l'espèce pure, ceci dû aux effets d'environnement entre les différents mélanges. Seules les fréquences de l'espèce formée à partir de  $\text{AAT}:\text{HCOOH}$  sont reportées dans le tableau 6.11.

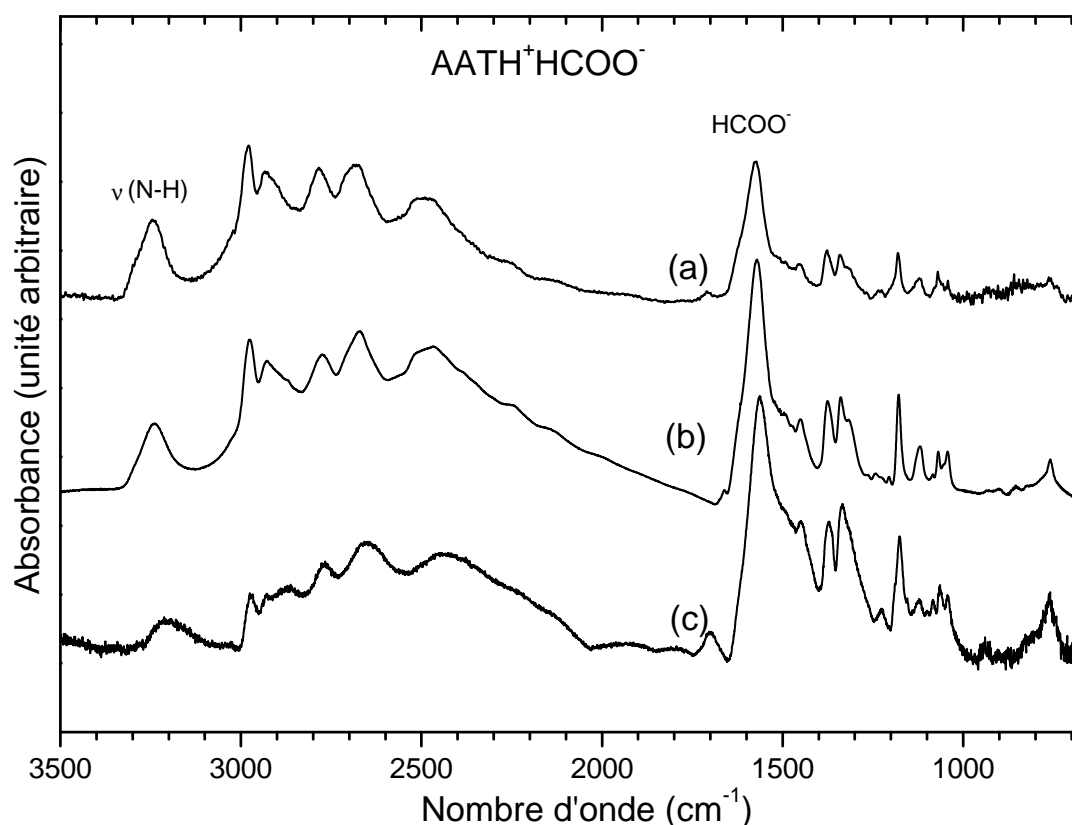


FIGURE 6.27 – Caractérisation du sel d'acétaldéhyde ammonia trimère, (a)  $\text{HCOO}^-\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{H}^+$  pur à 260 K, (b) mélange  $\text{HCOOH}/\text{CH}_3\text{CHNH}$  réchauffé à 272 K, (c) mélange  $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{NH}_3/\text{HCOOH}$  réchauffé à 260 K.

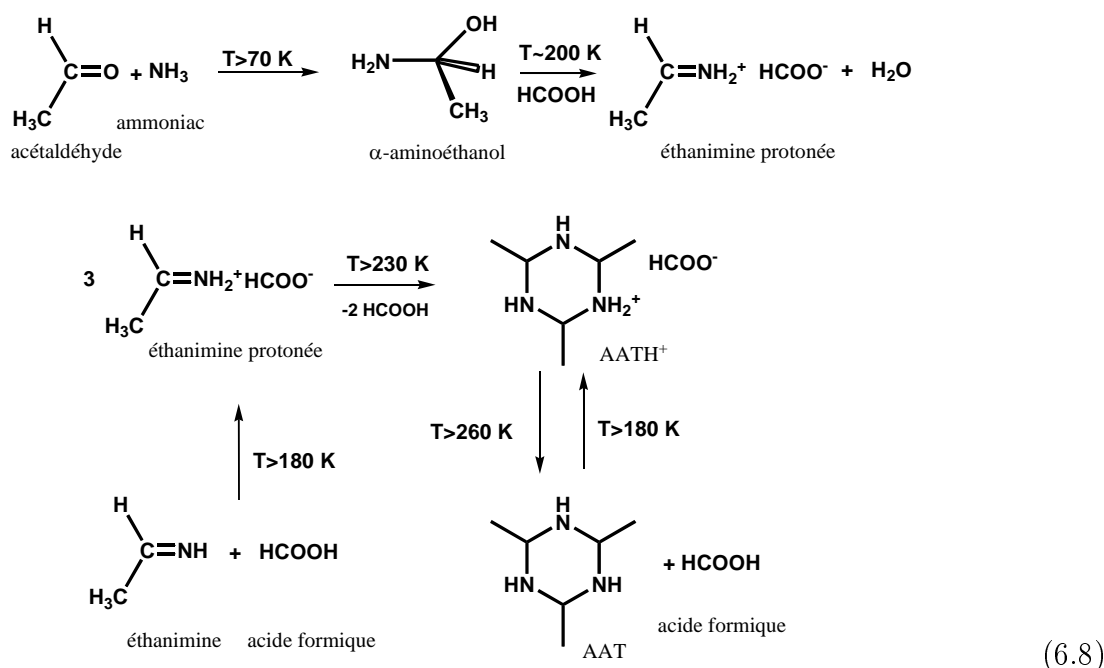
De plus le produit issu du réchauffement de la réaction  $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{NH}_3/\text{HCOOH}$ , présentait un spectre de masse avec des pics à  $m/z$  86 et 115 caractéristiques du AAT.

Nous pouvons alors finalement en déduire que le produit des réactions thermiques  $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{NH}_3/\text{HCOOH}$  et  $\text{HCOOH}/\text{CH}_3\text{CHNH}$  et  $\text{AAT}/\text{HCOOH}$  est bien l'acétaldéhyde ammoniac trimère sous sa forme protonée.

## 6.2.4 Conclusion

Nous avons mis en évidence la formation d'un autre trimère cyclique, à partir de la réaction de l'acétaldéhyde avec l'ammoniac en présence d'acide formique. Ce trimère est un isomère de constitution du FMT, de formule brute  $C_6H_{15}N_3$ . C'est également l'homologue supérieur du TMT tout comme le FMT.

Le schéma général de la réactivité thermique de l'acétaldéhyde avec l'ammoniac et l'acide formique à basse température est présenté dans le schéma 6.8.



Nous remarquons que par rapport aux autres études, ni l'acétaldéhyde, ni l'éthanimine ne polymérise. Nous n'avons pas non plus observé de dérivés méthylés de HMT, certainement en raison de la gêne stérique exercée par les groupements méthyles. Aucune donnée dans la littérature ne rapporte la formation d'un tel produit.

L'éthanimine a récemment été détectée en phase gazeuse dans le nuage de Sagittarius B2 (N) (Loomis et al., 2013), dans la zone nord (N) correspondant à une zone de formation d'étoiles. Plusieurs voies de formation connues partant de l'hydrogénation de nitrile  $R-CN$  menant à l'imine  $R-CH=NH$  correspondante ont alors été proposées pour expliquer la détection de cette molécule. Nous montrons ici une autre voie de formation de l'éthanimine à partir de la réaction thermique entre l'acétaldéhyde, l'ammoniac et l'acide formique, autrement dit à partir de la déshydratation de l' $\alpha$ -aminoéthanol. Cette voie est possible dans des environnements plus chauds, comme dans les disques protostellaires. Au cours de cette réaction l'imine est formée sous sa forme protonée mais la forme neutre peut être ensuite libérée en phase gazeuse lors de la sublimation du sel de l'imine à plus haute température. De plus, tout comme le FMT, le AAT devrait être recherché dans les environnements cométaires.

Afin de compléter notre étude sur la réactivité de ces molécules ( $H_2CO$ ,  $CH_3CHO$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3NH_2$ ,  $HCOOH$ ) et déterminer tous les produits issus de ces combinaisons, nous avons commencé l'étude sur la réaction de la méthylamine avec l'acétaldéhyde que nous abordons dans la partie suivante.

### 6.3 La réactivité de la méthylamine avec l'acétaldéhyde

Au vu des études précédentes, nous avons envisagé d'étudier la réaction thermique entre  $\text{CH}_3\text{CHO}$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . La faible réactivité de l'acétaldéhyde par rapport au formaldéhyde devrait être compensée par la forte nucléophilie de la méthylamine. Nous avons donc étudié leur réactivité selon différents ratios entre les molécules. Cette partie présente les résultats préliminaires relatifs à cette étude.

#### 6.3.1 Réaction thermique du mélange $\text{CH}_3\text{NH}_2$ : $\text{CH}_3\text{CHO}$ 10 : 1

La figure 6.28 montre le spectre IR enregistré après le dépôt à 14 K d'un mélange  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  :  $\text{CH}_3\text{CHO}$  10 : 1. Aucune réaction n'est observée dès le dépôt et le spectre résultant est la superposition des spectres IR de l'acétaldéhyde (figure 6.18) et de la méthylamine (figure 6.1). Les quantités relatives de chaque molécule ont pu être vérifiées à partir de leurs forces de bande, donnant un ratio observé de  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  :  $\text{CH}_3\text{CHO}$  10 : 1 comme désiré, tableau 6.15.

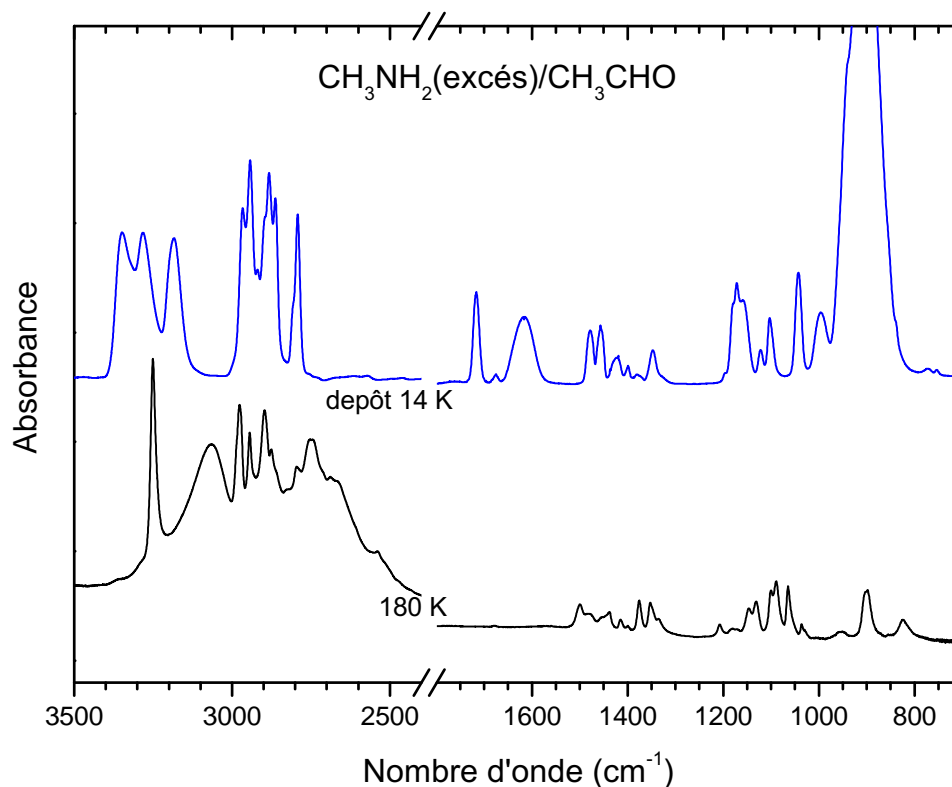


FIGURE 6.28 – Spectres IR d'un mélange  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  :  $\text{CH}_3\text{CHO}$  10 : 1 déposé à 14 K puis réchauffé jusqu'à 180 K.

Le mélange est ensuite réchauffé à  $4 \text{ K min}^{-1}$  et suivi par spectroscopie infrarouge et spectrométrie de masse. Dès 90 K, les bandes caractéristiques de l'acétaldéhyde disparaissent, impliquant une réactivité puisque cette température est inférieure à la température de sublimation de l'espèce seule. Après la sublimation de la méthylamine, un nouveau produit est observé à 180 K sur le porte échantillon. Ce produit doit logiquement être le produit de la

### 6.3. LA RÉACTIVITÉ DE LA MÉTHYLAMINE AVEC L'ACÉTALDÉHYDE

réaction d'addition nucléophile de la méthylamine sur l'acétaldéhyde menant alors à l'aminoolcool  $\text{CH}_3\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ , appelé l' $\alpha$ -(N-méthylamino)-éthanol. En effet nous observons sur le spectre IR, une bande intense dans la région des modes de vibration d'élongation NH à  $3251\text{ cm}^{-1}$ . Dans la région des modes de vibration d'élongation OH, nous observons une bande large à  $3065\text{ cm}^{-1}$ . La bande relativement intense à  $900\text{ cm}^{-1}$  correspondrait avec un mode d'élongation C-N.

L'espèce commence à sublimer à 205 K et a complètement sublimé à 220 K. Ces températures de sublimation sont en accord avec celles des autres aminoalcools étudiés précédemment ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (Bossa et al., 2009b),  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$  (voir 6.1) et  $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$  (Duvernay et al., 2010)). Lors de sa sublimation nous avons alors enregistré son spectre de masse, montré dans la figure 6.29. Les tentatives d'attribution pour les fragments de la molécule sont données dans le tableau 6.12.

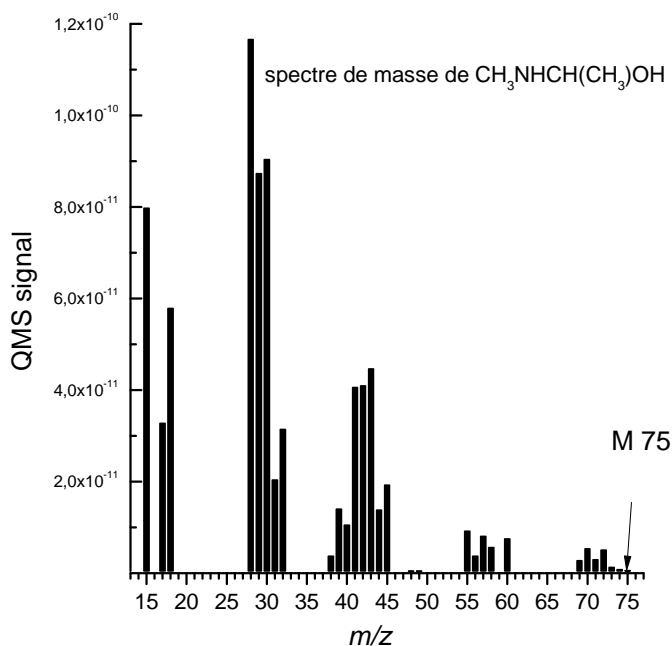


FIGURE 6.29 – Spectre de masse du produit de la réaction  $\text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{CH}_3\text{CHO}$  10 : 1, attribué à  $\alpha$ -(N-méthylamino)-éthanol  $\text{CH}_3\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ . L'attribution des pics est donnée dans le tableau 6.12.

TABLEAU 6.12 – Masses  $m/z$  enregistrées par le QMS lors de la sublimation de  $\text{CH}_3\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{OH}$  formé au cours du réchauffement à 220 K d'un mélange  $\text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{CH}_3\text{CHO}$  10 : 1.

$m/z$	Attribution possible
75	$\text{M}^{+\bullet}$
74	$\text{M}^{+\bullet} - \text{H}$
73	$\text{M}^{+\bullet} - \text{H}_2$
60	$\text{M}^{+\bullet} - \text{CH}_3$
58	$\text{M}^{+\bullet} - \text{OH}$
57	$\text{M}^{+\bullet} - \text{H}_2\text{O}$
56	$\text{M}^{+\bullet} - (\text{H}_2\text{O} + \text{H})$
55	$\text{M}^{+\bullet} - (\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2)$
45	$\text{M}^{+\bullet} - (\text{CH}_3\text{NH})$
45	$\text{M}^{+\bullet} - (\text{CH}_3 + \text{CH}_3)$
44	$\text{M}^{+\bullet} - (\text{CH}_3 + \text{NH}_2)$
43	$\text{M}^{+\bullet} - (\text{CH}_3 + \text{NH}_3 / \text{CH}_4 + \text{NH}_2)$
43	$\text{M}^{+\bullet} - (\text{CH}_3 + \text{OH})$
42	$\text{M}^{+\bullet} - (\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O})$
41	$\text{M}^{+\bullet} - (\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H})$
30	$\text{M}^{+\bullet} - (\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{NH})$
29	$\text{M}^{+\bullet} - (\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{NH}_2)$
28	$\text{M}^{+\bullet} - (\text{OH} + \text{CH}_3\text{NH})$
18	$\text{H}_2\text{O}$
17	$\text{OH}$
15	$\text{CH}_3$

$\text{M}^{+\bullet}$  : ion moléculaire

Le pic de l'ion moléculaire est observé à  $m/z$  75 ( $\text{M}^{+\bullet}$ ). Les fragments caractéristiques d'un aminoalcool avec perte du groupement OH et  $\text{H}_2\text{O}$  par rapport à l'ion moléculaire sont bien observés en  $m/z$  58 et 57 respectivement. La perte du groupement méthyle en  $\alpha$  de la fonction

## CHAPITRE 6. LES HOMOLOGUES SUPÉRIEURS

alcool ou de l'amine pourrait correspondre au pic en  $m/z$  60. Les autres pics pourraient être attribués à la perte de plusieurs fragments et à des réarrangements (tableau 6.12). Finalement le spectre de masse est en accord avec une structure correspondant à  $\text{CH}_3\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{OH}$  et cela confirme la formation de cette molécule à partir de la réaction d'addition nucléophile entre l'acétaldéhyde et la méthylamine au cours du réchauffement.

TABLEAU 6.13 – Fréquences et attributions de l' $\alpha$ -(N-méthylamino)-éthanol

Attribution	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )
	Réaction $\text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{CH}_3\text{CHO}$ 10 : 1
	à 180 K
$\nu(\text{NH})$	3251
$\nu(\text{OH})$	3065
$\nu(\text{CH})$	2972
$\nu(\text{CH})$	2943
$\nu(\text{CH})$	2894
$\nu(\text{CH})$	2750
$\delta(\text{NH})$	1500
$\delta(\text{OH})$	1480
$\delta(\text{CH})_{\text{as}}$	1466
$\delta(\text{CH})_{\text{s}}$	1452
$\delta(\text{CH})_{\text{s}}$	1436
$\delta(\text{CH})$	1414
$\delta(\text{CH})_{\text{s}}$	1399
$\delta(\text{OH})$	1376
$\delta(\text{HOC-H})$	1351
$\rho(\text{CH})$	1206
$\nu \text{ CN}/\omega \text{ CH}$	1147
$\nu \text{ CN}$	1130
$\rho \text{ CH}/\nu \text{ C-O}$	1090/1099
$\omega(\text{CH})$	1064
$\nu \text{ CN}$	1035
$\nu \text{ C-O}$	900
$\tau(\text{CH})/\nu \text{ C-O}$	824

Modes de vibration : élongation ( $\nu$ ), cisaillement ( $\delta$ ), balancement ( $\rho$ ), torsion ( $\tau$ ), déformation hors du plan ( $\omega$ ) ; mode anti-symétrique (as), mode symétrique (s).

Néanmoins notre réaction fut effectuée dans un excès de méthylamine, favorisant fortement l'attaque de la méthylamine sur l'acétaldéhyde pour former l'aminoalcool correspondant et il est donc nécessaire de faire la réaction avec un excès inverse, pour savoir si la réactivité sera la même.



6.3.2 Réaction thermique du mélange  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  :  $\text{CH}_3\text{CHO}$  1 : 10

La figure 6.30 montre le spectre déposé à 17 K sur le porte échantillon d'un mélange de  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  :  $\text{CH}_3\text{CHO}$  calibré pour un ratio 1 : 10. Après mesure du rapport d'abondance de  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  :  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , une valeur de 1 : 12 est trouvée (tableau 6.15). Contrairement au cas précédent (excès de  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ), dès le dépôt de nouvelles bandes sont observées à 1100-1200 et 944  $\text{cm}^{-1}$  indiquant la formation d'un nouveau produit.

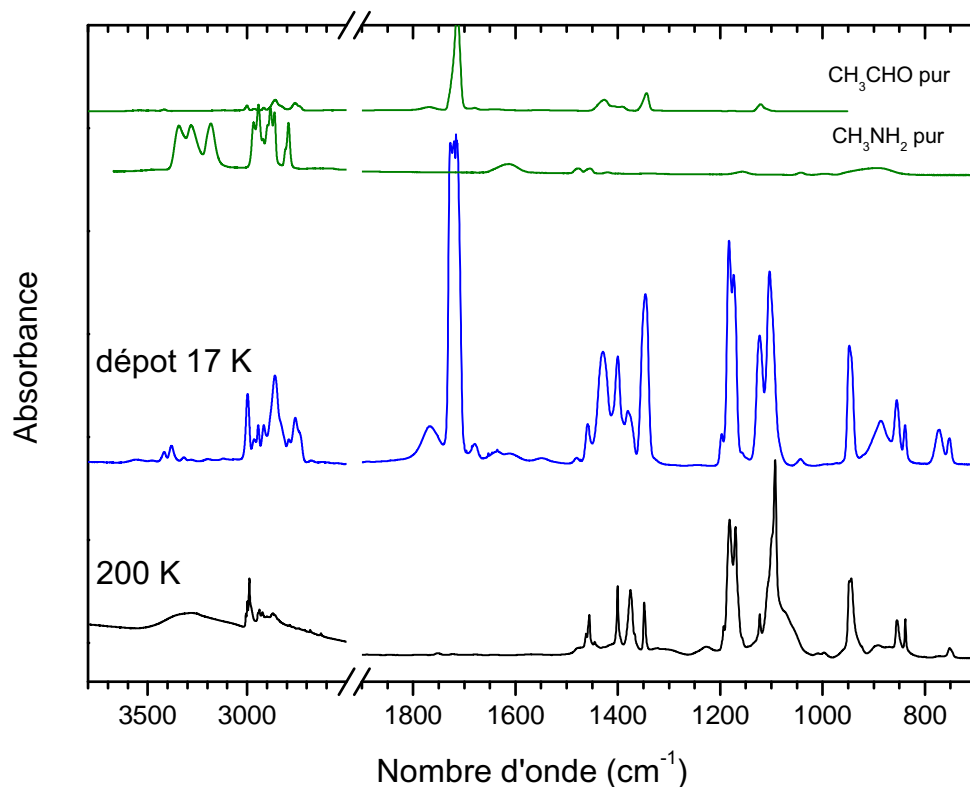


FIGURE 6.30 – Spectre IR d'un mélange  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  :  $\text{CH}_3\text{CHO}$  1 : 10 au dépôt à 14 K puis réchauffement du mélange jusqu'à 205 K.

Le mélange est ensuite réchauffé à  $4 \text{ K min}^{-1}$ . L'acétaldéhyde diminue constamment à partir de 30 K jusqu'à 160 K tandis que la sublimation de la méthylamine est observée vers 170 K. Finalement, après sublimation complète des réactifs, les bandes IR additionnelles observées dès 17 K sont toujours présentes. Le spectre relatif au produit "pur" de la réaction est présenté à 200 K sur la figure 6.30.

Nous observons alors clairement des bandes infrarouge dans la région des modes d'élongation CH, ainsi qu'une bande large centrée à  $3300 \text{ cm}^{-1}$  pouvant correspondre à un mode d'élongation OH. Dans la région des déformations CH nous avons 4 bandes intenses et dans la région des modes d'élongation C-O/C-N ( $1200\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ ) se trouvent les bandes les plus intenses du spectre. Ce produit ne correspond pas à celui observé dans le mélange où la méthylamine est en excès, voir figure 6.28, et nous n'observons aucune bande relative à l'aminoalcool. L'acétaldéhyde étant en large excès par rapport à la méthylamine, nous avons supposé que le produit pouvait être un oligomère ou un polymère de l'acétaldéhyde, tout comme le POM est le polymère du formaldéhyde qui se forme rapidement en présence de trace d'ammoniac dès le dépôt (Schutte et al., 1993).

Lors de leur étude sur le système  $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{NH}_3$ , Duvernay et al. (2010) n'ont pas observé la formation d'un polymère ou d'un oligomère de l'acétaldéhyde. Néanmoins la méthylamine, étant un meilleur nucléophile que  $\text{NH}_3$ , peut contribuer à favoriser cette polymérisation. Il s'avère que l'acétaldéhyde polymérise facilement en phase liquide pour former un trimère, le paraldéhyde,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$  qui est l'homologue supérieur du trioxane (oligomère du formaldéhyde). Ce polymère pourrait être le produit de la réaction  $\text{CH}_3\text{NH}_2:\text{CH}_3\text{CHO}$  1 :10.

Pour tester l'hypothèse de la formation du paraldéhyde, nous avons déposé du paraldéhyde pur dans les mêmes conditions d'études et comparé les spectres à des températures identiques. Le paraldéhyde pur sublime vers 210 K avec une rampe de  $4 \text{ K min}^{-1}$ . Une comparaison est également effectuée avec le spectre théorique (B3LYP/6-311++g(2d,2p)) en nous référant à la structure optimisée déterminée par Gunasekaran et al. (2008). Les trois spectres sont montrés sur la figure 6.31 et leurs fréquences sont reportées dans le tableau 6.14 en fonction de leur attribution vibrationnelle.

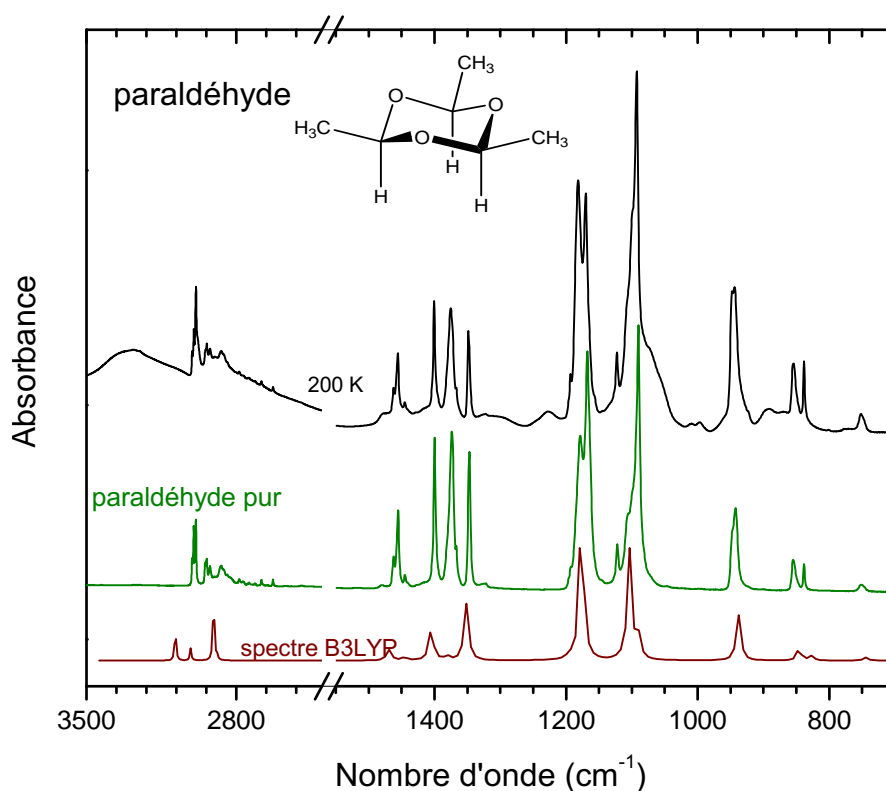


FIGURE 6.31 – Spectre IR du produit issu de la réaction  $\text{CH}_3\text{NH}_2:\text{CH}_3\text{CHO}$  1 :10 à 205 K, comparé au spectre du paraldéhyde pur déposé dans les mêmes conditions et au spectre B3LYP/6-311++g(2d,2p) calculé (corrigé avec un facteur de pondération de 0.985 pour chaque bande).

Nous remarquons alors que les trois spectres sont quasi identiques montrant sans ambiguïté que le paraldéhyde est le produit de la réaction  $\text{CH}_3\text{NH}_2:\text{CH}_3\text{CHO}$  1 :10. Les attributions vibrationnelles établies à partir de nos calculs sont en parfait accord avec la littérature (Ward, 1965; Gunasekaran et al., 2008). Les bandes les plus intenses du spectre à  $1105$  et  $1169 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux modes de vibration d'élongation C-O de la molécule.

Néanmoins, nous observons des bandes supplémentaires et en particulier une bande large

### 6.3. LA RÉACTIVITÉ DE LA MÉTHYLAMINE AVEC L'ACÉTALDÉHYDE

---

centrée à  $3300\text{ cm}^{-1}$  qui ne peut en aucun cas correspondre au paraldéhyde puisqu'il ne présente pas de groupement OH. Cette bande ne correspond pas non plus avec le mode de vibration du groupement OH de l' $\alpha$ -(N-méthylamino)-éthanol, localisé vers  $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  et semble indiquer que l'aminoalcool n'est pas formé dans ce mélange. D'autres bandes larges sont également observées, à  $1226$ ,  $1070$  (dans l'épaule),  $1008/994$  et  $892\text{ cm}^{-1}$ . L'ensemble de ces bandes serait cohérent avec la formation d'un petit polymère linéaire d'acétaldéhyde avec des terminaisons OH. Cette structure correspondrait alors avec le polyacétaldéhyde  $[(-\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_3)-)_n]$  dont le spectre infrarouge a été étudié par Novak and Whalley (1959). Les tentatives d'attributions des bandes sont données dans le tableau 6.14 (Novak and Whalley, 1959).

Finalement ce mélange montre que l'acétaldéhyde est activé très efficacement par la méthylamine, même avec un ratio de 1 pour 12 entraînant une polymérisation rapide avec formation du paraldéhyde trimère principalement.

Après avoir fait les deux mélanges avec des ratios distincts, montrant une réactivité bien différente, nous avons étudié l'évolution thermique d'un mélange  $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{CH}_3\text{NH}_2$  dans un rapport 1 :1.

TABLEAU 6.14 – Fréquences expérimentales et théoriques (B3LYP/6-311++g(2d,2p) et attributions du spectre IR du paraldéhyde provenant de la réaction  $\text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{CH}_3\text{CHO}$  1 :10

Attribution	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	$\text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{CH}_3\text{CHO}$ 1 :10 à 205 K	paraldéhyde pur	Spectre Calculé B3LYP/6-311++g(2d,2p)
* $\nu(\text{OH})$	3300		
$\nu(\text{CH})$	2988	2995	/
* $\nu(\text{CH})$	2978		
$\nu(\text{CH})$	2936	2936	/
$\nu(\text{CH})$	2870	2869	/
* $\delta \text{CH}_3$	1471		
$\delta \text{CH}_3$	1455	1453	1467
$\delta \text{CH}_3$	1400	1400	1406
$\rho \text{CH as}$	1374	1374	1380
$\rho \text{CH s}$	1347	1345	1351
* $\rho \text{CH}$	1226		
$\rho \text{CH}_3$	1182	1178	1179
$\nu \text{C-O as}$	1169	1166	1170
$\nu \text{C-C}$	1122	1122	1118
$\nu \text{O-C-O}$	1105	1105	1103
$\nu \text{C-O s}/\rho\text{CH}$	1091	1088	1088
* $\nu \text{C-O/C-C}$	1070		
* $\nu \text{C-O/C-C}$	1008/994		
$\tau\text{CH}_3/\nu(\text{CO})\text{s}$	944	942	938
* $\delta \text{CH}$	892		
$\tau \text{CH}_3$	854	854	848
$\tau \text{CH}_3$	838	839	826
respiration du cycle	751	751	744

\* : bandes larges attribuées au polyacétaldéhyde. Modes de vibration : élongation( $\nu$ ), cisaillement ( $\delta$ ), balancement ( $\rho$ ), torsion ( $\tau$ ), mode anti-symétrique (as), mode symétrique (s).

6.3.3 Réaction thermique du mélange  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  :  $\text{CH}_3\text{CHO}$  1 : 1

$\text{CH}_3\text{NH}_2$  :  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sont co-déposés dans un ratio calibré de 1 : 1 à partir de deux rampes différentes sur le porte échantillon refroidi à 17 K. Le spectre du mélange lors du dépôt est présenté sur la figure 6.32.

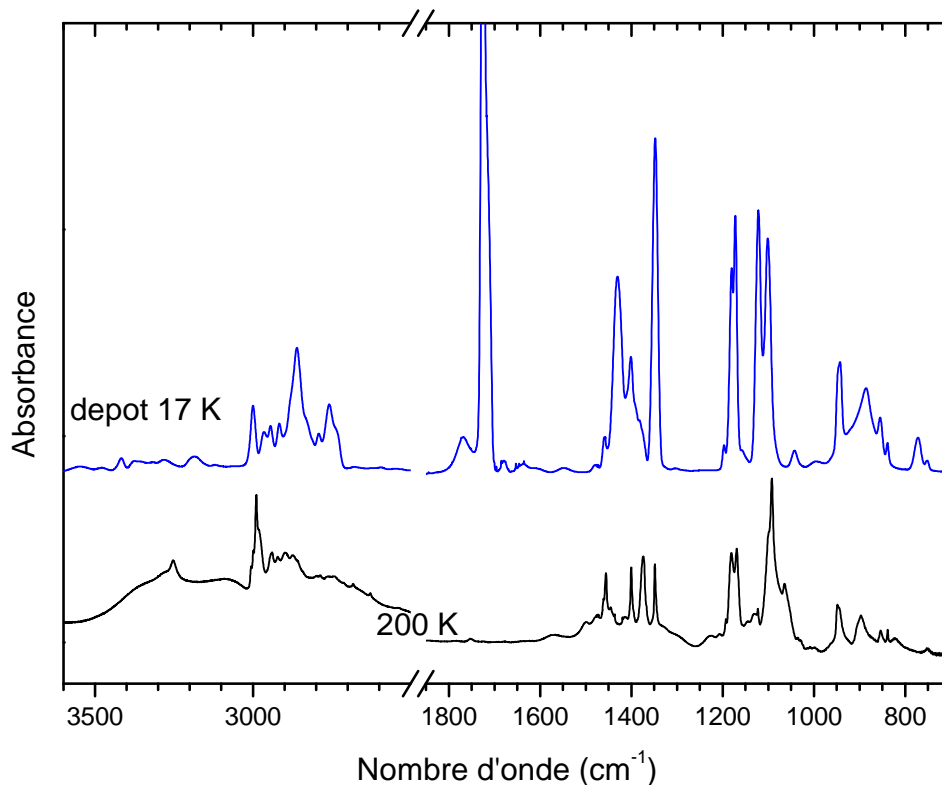


FIGURE 6.32 – Spectre du mélange  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  :  $\text{CH}_3\text{CHO}$  1 : 1 au dépôt à 17 K et après réchauffement de la glace à 200 K.

Nous observons alors dès le dépôt, la formation du paraldéhyde, comme précédemment quand l'acétaldéhyde était en excès. Après mesure de la quantité des réactifs observés sur le spectre, nous obtenons un ratio effectif de  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  :  $\text{CH}_3\text{CHO}$  3 : 1 en partie lié à la réaction de l'acétaldéhyde en paraldéhyde.

Le mélange est ainsi réchauffé à  $4 \text{ K min}^{-1}$  jusqu'à 300 K. Les bandes caractéristiques de l' $\alpha$ -(N-méthylamino)-éthanol apparaissent à  $900 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CN}$ ) et  $3253 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}$ ) dès 90 K (voir le tableau 6.13). À 200 K nous obtenons un mélange de  $\alpha$ -(N-méthylamino)-éthanol, de paraldéhyde et de polyacétaldéhyde (figure 6.32).

Sur la figure 6.33 nous présentons la comparaison des trois mélanges ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$  :  $\text{CH}_3\text{CHO}$  10 : 1, 1 : 10 et 3 : 1) à environ 200 K. Nous remarquons alors que certaines bandes de paraldéhyde et de l'aminoalcool sont communes. La différence majeure s'observe sur les bandes à  $900 \text{ cm}^{-1}$  de l'aminoalcool et à  $944 \text{ cm}^{-1}$  du paraldéhyde. Ainsi nous voyons que sur le spectre de l'aminoalcool (a), supposé pur, une bande large est observée vers  $944 \text{ cm}^{-1}$ , et que sur le spectre du paraldéhyde "pur" (c), une bande large à  $900 \text{ cm}^{-1}$  est observée. Nous ne pouvons donc pas exclure totalement la formation du paraldéhyde de l'aminoalcool et/ou du polyacétaldéhyde dans les trois mélanges bien que les quantités apparentes sont bien distinctes.

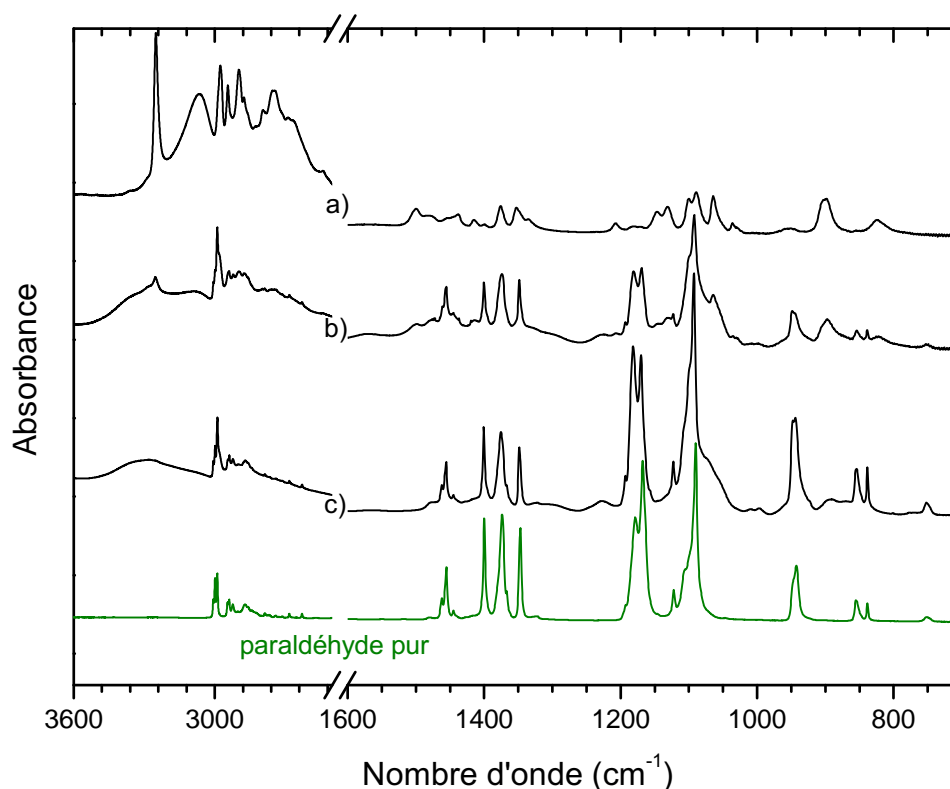


FIGURE 6.33 – Spectres des trois mélanges à 200 K a)  $\text{CH}_3\text{CHO} : \text{CH}_3\text{NH}_2$  1 : 10, b)  $\text{CH}_3\text{CHO} : \text{CH}_3\text{NH}_2$  1 : 1, c)  $\text{CH}_3\text{CHO} : \text{CH}_3\text{NH}_2$  10 : 1, comparés au spectre pur du paraldéhyde.

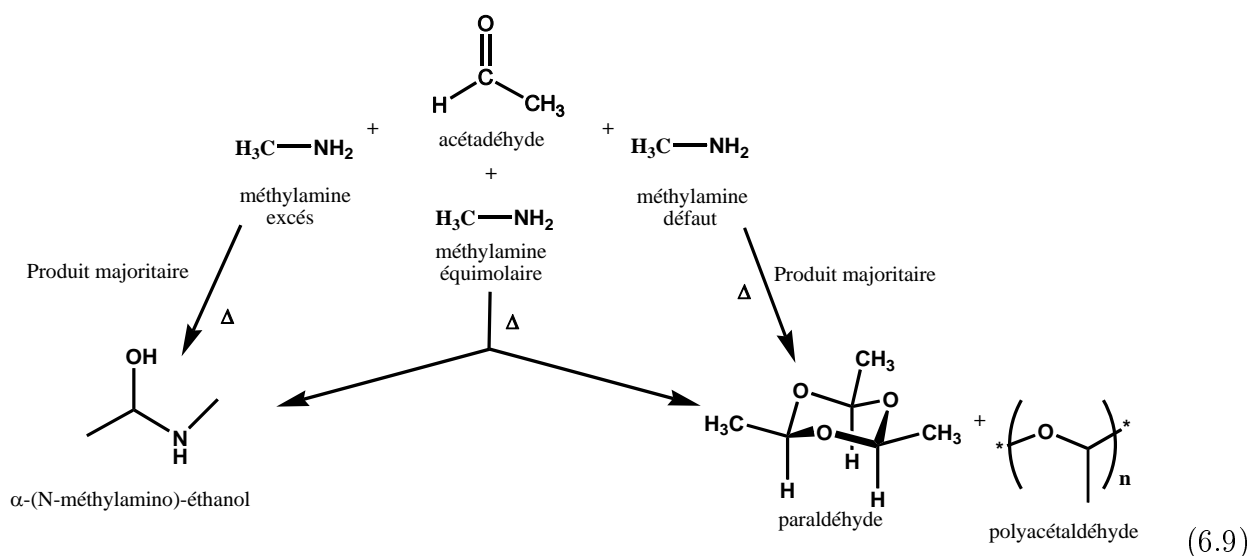
TABLEAU 6.15 – Composition et abondance des mélanges initiaux  $\text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{CH}_3\text{CHO}$ .

Mélanges	Espèces	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	forces de bande ( $\text{cm mol}^{-1}$ )	N ( $\text{Mol cm}^{-2}$ )
$\text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{CH}_3\text{CHO}$ 10 : 1	Acétaldéhyde	1719	$1.3 \cdot 10^{-17}$	$4.5 \cdot 10^{17}$
	méthylamine	900	$1.1 \cdot 10^{-17}$	$4.41 \cdot 10^{18}$
$\text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{CH}_3\text{CHO}$ 1 : 10	acétaldéhyde	1720	$1.3 \cdot 10^{-17}$	$3.1 \cdot 10^{18}$
	méthylamine	897	$1.1 \cdot 10^{-17}$	$2.5 \cdot 10^{17}$
$\text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{CH}_3\text{CHO}$ 1 : 1	acétaldéhyde	1719	$1.3 \cdot 10^{-17}$	$7.5 \cdot 10^{17}$
	méthylamine	886	$1.1 \cdot 10^{-17}$	$2 \cdot 10^{18}$

N : densité de colonnes correspondant au nombre de molécules par  $\text{cm}^{-2}$ .

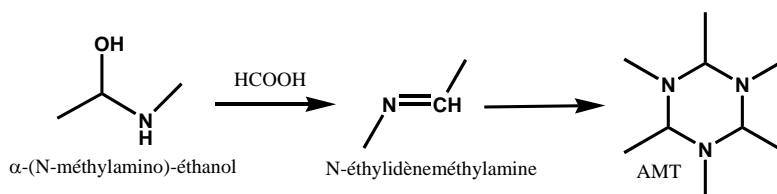
### 6.3.4 Conclusion

L'étude de l'évolution thermique d'un analogue de glace constitué de  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  et  $\text{CH}_3\text{CHO}$  montre l'existence de plusieurs produits de réaction (l' $\alpha$ -(N-méthylamino)-éthanol et le paraldéhyde). L'orientation vers l'un ou l'autre de ces produits dépend de la composition initiale du mélange. Nous avons mis en évidence que l' $\alpha$ -(N-méthylamino)-éthanol devient le produit majoritaire en présence d'un fort excès de méthylamine et à l'inverse, le paraldéhyde et le polyacétaldéhyde deviennent les produits prédominants en présence d'un fort excès d'acétaldéhyde. Si les réactifs initiaux sont introduits en quantités équivalentes, alors l'ensemble des produits est formé. La réactivité de la méthylamine avec l'acétaldéhyde est résumée dans le schéma suivant.



Notre étude est encore en cours et il serait intéressant de déterminer les barrières d'activation des deux réactions compétitives. Les mélanges dans un excès d'eau sont également à effectuer pour connaître l'influence de la glace d'eau sur la réactivité. En effet, la formation du POM est fortement inhibée en présence d'eau (Bossa et al., 2009b), il en est peut être de même pour le paraldéhyde. Par ailleurs, le spectre micro-onde du paraldéhyde est connu dans la littérature (Kewley, 1970) et la molécule pourrait faire l'objet d'une recherche dans les différents environnements du MIS.

L'étude de la réactivité de la méthylamine/acétaldéhyde en présence d'acide formique dans les analogues de glaces interstellaires doit être également poursuivie. En effet, Carter et al. (1968) ont montré que la condensation de la méthylamine et de l'acétaldéhyde menait à la formation du trimère, 1,2,3,4,5,6-hexaméthylhétéro-1,3,5-triazine (AMT). Ils mettent également en évidence la formation de l'imine, la N-éthylidène-méthylamine qui serait en équilibre en phase liquide à température ambiante avec son trimère. La réaction dans les glaces pourrait être la suivante.







# Discussion/Conclusion de la partie réactivités chimiques

---

Les études réalisées sur les analogues de glaces interstellaires sont très importantes car elles permettent de mieux comprendre les différents processus physico-chimique à l'oeuvre dans les différents environnements du MIS. Au cours de cette thèse, nous avons choisi d'étudier des systèmes précis, contenant deux ou trois molécules et de les soumettre à un seul processus énergétique à la fois.

Parmi l'ensemble de ces processus énergétiques, nous avons étudié l'influence du processus thermique sur l'évolution d'analogues de glace. Le choix des mélanges est dicté principalement par deux critères :

- les molécules initiales doivent être détectées dans le MIS.
- les molécules doivent avoir des propriétés chimiques qui les conduisent à réagir entre elles.

Trois types de réactions induites par le réchauffement de ces glaces sont alors envisageables : des réactions acide-base, des additions nucléophiles et des polymérisations/oligomérisations.

Les bases (B) peuvent réagir avec des acides (A), formant les sels correspondants  $[BH^+ A^-]$ . La formation de ces sels sur les grains interstellaires ou cométaires est probablement une des étapes clés vers la formation de molécules organiques complexes. En effet ces sels peuvent être considérés comme des réservoirs de bases et d'acides qui ne seront libérés qu'à la sublimation du sel correspondant (c'est le cas du formiate d'ammonium et du formiate de méthylammonium). Ce nouvel apport de molécules réactives peut ainsi initier une toute nouvelle chimie sur les grains (voir partie 5 par exemple).

Nous avons également montré que les aldéhydes pouvaient réagir avec les amines et l'ammoniac par une réaction d'addition nucléophile formant un aminoalcool. Les aminoalcools étudiés dans cette partie sont reportés sur la figure 7.1 :  $NH_2CH_2OH$  (Bossa et al., 2009b),  $CH_3NHCH_2OH$  (voir partie 6.1),  $NH_2CH(CH_3)OH$  (Duvernay et al., 2010) et  $CH_3NHCH(CH_3)OH$  (voir partie 6.3). Nous remarquons une certaine similitude entre les spectres IR des différents aminoalcools, particulièrement dans la région des modes de vibrations des élongations C-N, et des élongations OH. Par ailleurs, nous avons montré que ces aminoalcools étaient plus réfractaires que l'eau dans les conditions proches de celles du MIS, ce qui laisse supposer qu'ils pourraient être incorporés dans des grains cométaires.

Enfin, nous avons montré que des réactions de polymérisation et d'oligomérisation étaient possibles et qu'elles menaient à la formation du PMI, du PMMI, du paraldéhyde ou encore du TMT, FMT et AAT. Ces réactions se déroulent à des températures supérieures à celle de la sublimation de l'eau, en raison de barrières énergétiques élevées. Les spectres IR des trois trimères, TMT, AAT, FMT sont montrés sur la figure 7.2. Le TMT est formé par la réaction

## CHAPITRE 7. DISCUSSION/CONCLUSION DE LA PARTIE RÉACTIVITÉS CHIMIQUES

---

thermique entre l'ammoniac et le formaldéhyde en présence d'acide formique (chapitre 5), le FMT provient de la réaction formaldéhyde/ammoniac/acide formique (voir partie 6.1.4) et le AAT provient de la réaction acétaldéhyde/ammoniac/acide formique (voir partie 6.2.3). La comparaison des trimères cycliques n'est pas facile car ils sont sous formes protonées et seules les bandes de  $\text{HCOO}^-$  sont communes (environ à 1590, 1370 et 1350  $\text{cm}^{-1}$ ). Il est néanmoins intéressant d'observer les changements dans la région 1300-800  $\text{cm}^{-1}$  dus aux modes de vibration des déformations CH des méthyles positionnés soit sur l'azote soit sur le carbone. Il manque néanmoins la caractérisation d'un trimère, l'acétaldéhyde-méthylamine trimère (AMT), qui devrait être formé lors du réchauffement d'une glace contenant de l'acétaldéhyde et de la méthylamine en présence d'acide formique et que nous n'avons pas eu le temps d'étudier.

Nos études montrent l'importance de ne pas considérer le manteau de glace comme inerte chimiquement. De nombreuses réactions peuvent avoir lieu non seulement en surface mais aussi dans le manteau des glaces durant la phase de réchauffement qui conduit à la formation de la proto-étoile. Nous avons en effet vu que des températures élevées (200-300 K) peuvent être atteintes dans l'environnement proto-stellaire et dans les coeurs chauds. De plus au moment de la sublimation de la glace d'eau les molécules vont être entraînées dans la phase gazeuse permettant alors leur détection par radioastronomie (si leur spectre rotationnel est connu). Les molécules plus réfractaires que l'eau, telles que les aminoalcools ou les sels, pourront par contre rester sur le grain et ainsi conduire à la formation de nouvelles molécules organiques plus complexes sans la présence des molécules d'eau.

Le schéma global des réactions que nous avons étudiées dans cette partie réactivité chimique est présenté dans le schéma 7.3.

Dans la partie suivante, nous allons mettre en avant les implications astrophysiques de nos études "spécifiques" sur les analogues de glaces interstellaires. En effet, toutes les molécules étudiées au cours de ce travail, les aminoalcools, les imines correspondantes et les trimères résultants pourront jouer un rôle très important dans la formation de molécules organiques tels les acides aminés, considérés comme les briques de la vie. Nous verrons les différents mécanismes possibles pour la formation des acides aminés, avec une implication directe pour l'Exobiologie, partie 9. Les aminoalcools caractérisés au cours de ces études peuvent également contribuer à certaines bandes observées dans la région 5-8  $\mu\text{m}$  observée sur les spectres IR des glaces interstellaires enregistrés dans la ligne de visée des proto-étoiles par les télescopes spatiaux. Ce point sera discuté dans la partie 8.2.

Dans le chapitre suivant (8.1), nous comparons notre étude sur le système formaldéhyde/ammoniac et la formation du TMT et HMT, avec une étude plus "classique" d'analogue de glace constitué des molécules  $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_3 : \text{CH}_3\text{OH}$  photolysé et réchauffé. Ces expériences ont été réalisées en collaboration avec le Dr. Nicolas Fray et le Pr. Hervé Cottin du LISA (Laboratoire interuniversitaire des Sciences Atmosphériques).

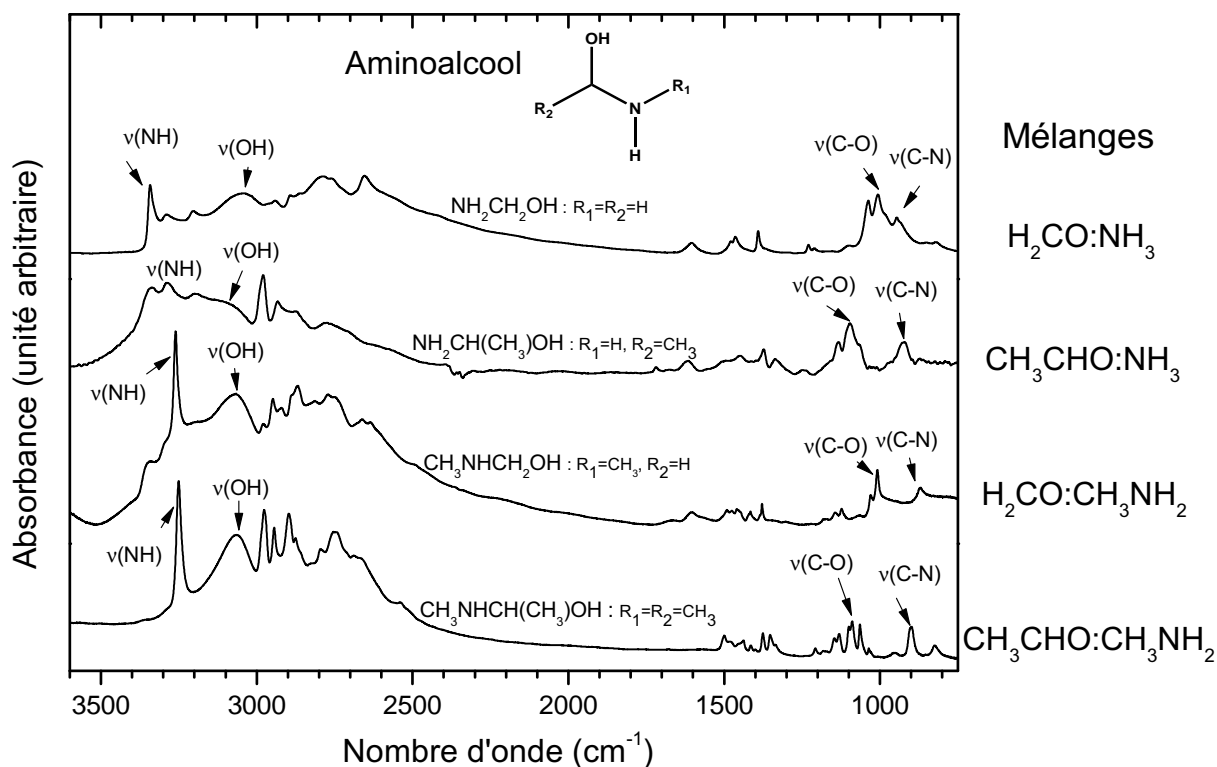


FIGURE 7.1 – Spectres IR des quatre aminoalcools  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ , formés par des réactions thermiques constitués des mélanges indiqués.

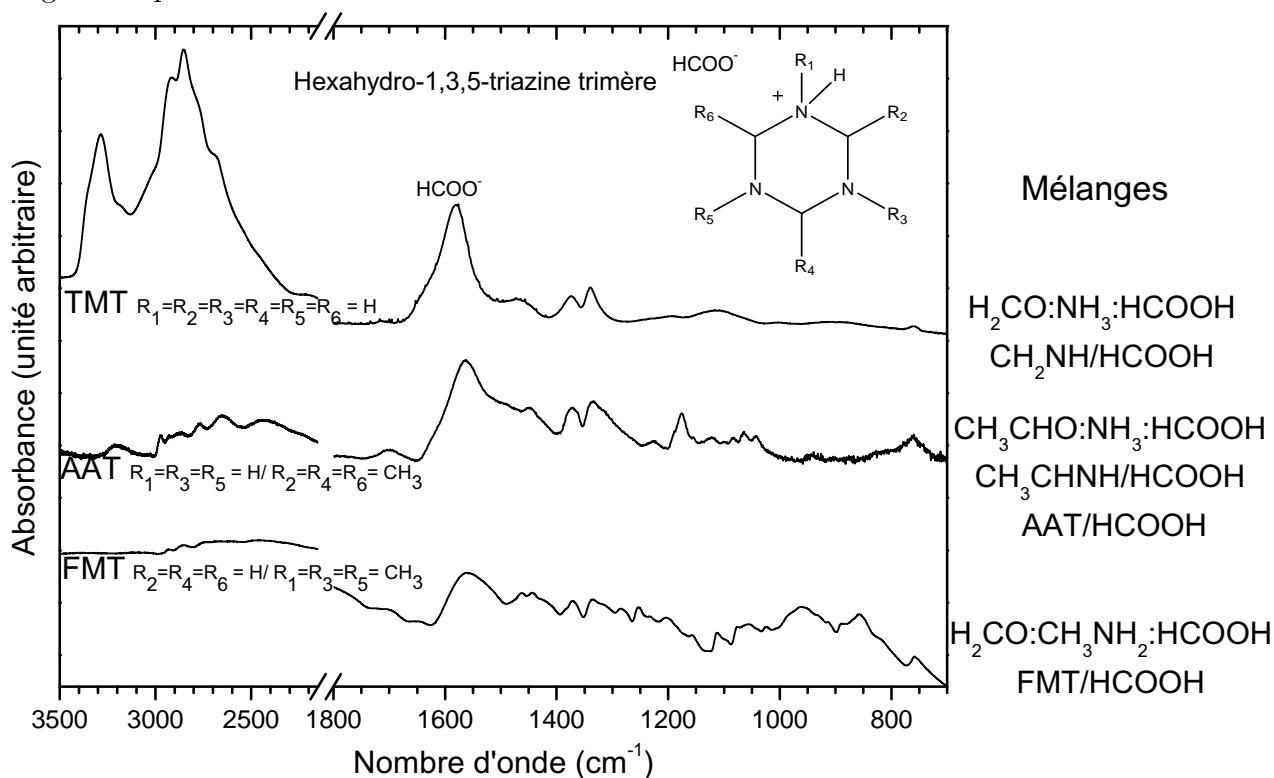


FIGURE 7.2 – Spectres IR des trimères protonés issus des réactions thermiques des mélanges indiqués, l'ammoniac-formaldéhyde trimère (TMT), l'acétaldéhyde-ammoniac trimère (AAT) et le formaldéhyde-méthylamine trimère (FMT).

# CHAPITRE 7. DISCUSSION/CONCLUSION DE LA PARTIE RÉACTIVITÉS CHIMIQUES

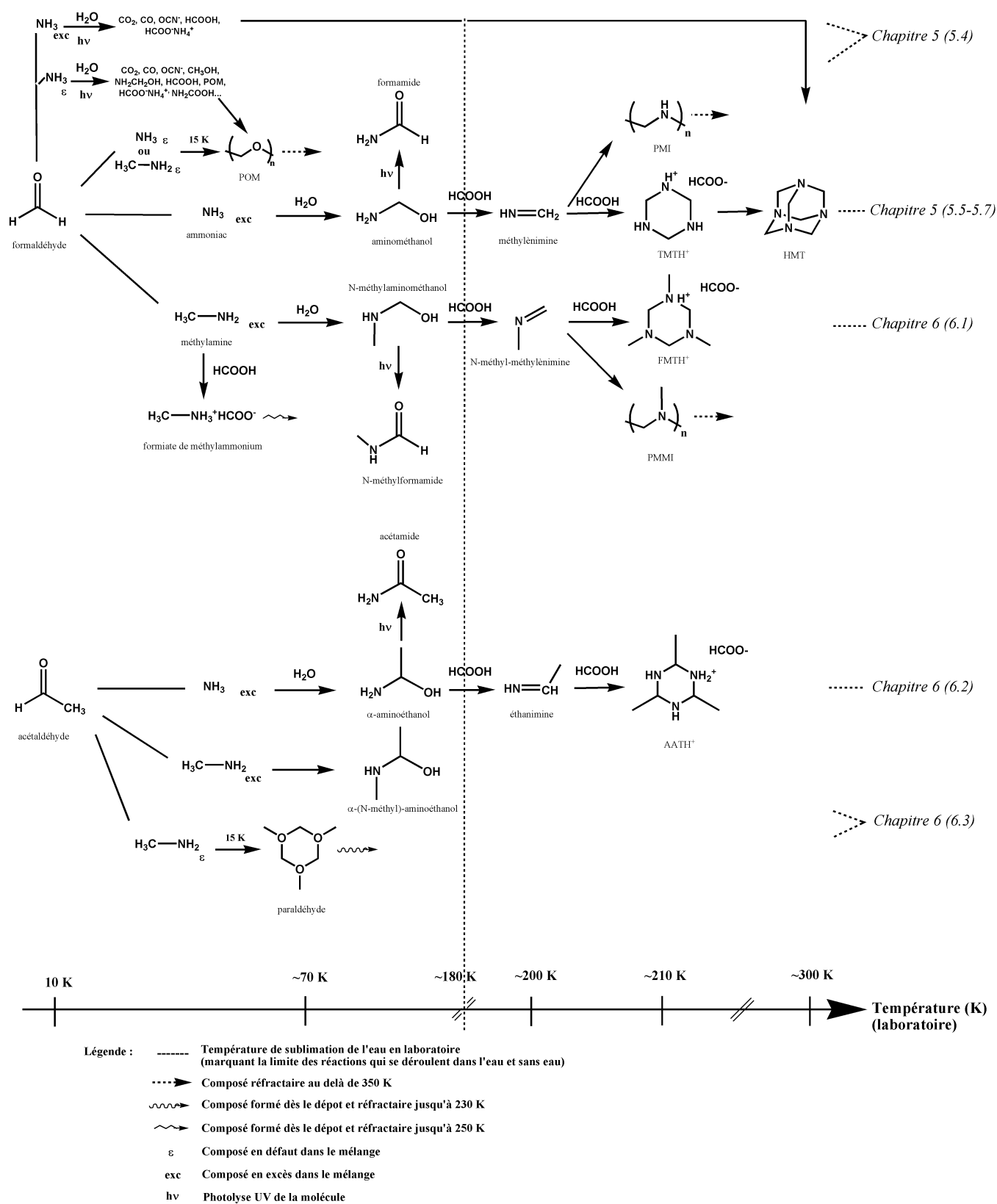


FIGURE 7.3 – Schéma général des réactions étudiées au cours de cette thèse.

## Quatrième partie

# Implications Astrophysiques et Exobiologiques



# Implications Astrophysiques

---

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié un certain nombre de réactions thermiques, à partir d'analogues de glace qui peuvent être qualifiés de "spécifiques" pour le milieu interstellaire. En effet, nous avons montré l'importance d'étudier des réactions à deux corps, en tenant compte de l'influence d'un seul processus à la fois (processus thermique ou photochimique) pour déterminer les mécanismes de formation des produits avec précision. Ces études sont alors à remettre dans un contexte astrophysique et/ou exobiologique pour montrer la pertinence d'étudier des analogues "spécifiques" de glaces interstellaires et leur impact sur la compréhension de la chimie de la phase solide du MIS. Cette partie présente donc les différentes implications de nos études.

## 8.1 Importance de la réactivité thermique dans un analogue de glace interstellaire "classique", le HMT

Dans le chapitre 5, le mécanisme de formation de l'hexaméthylènetétramine (HMT) a été déterminé à partir d'un mélange "spécifique" de formaldéhyde-ammoniac-acide formique. La formation du HMT découle d'un processus purement thermique à partir de ces trois molécules en passant par la formation de l'aminométhanol à 70 K ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) suivi de sa déshydratation à 200 K conduisant à la méthylèneimine ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ). La réaction de la méthylèneimine avec l'acide formique conduit au TMT sous sa forme protonée, qui va évoluer vers la formation du HMT qui est observé à 300 K dans nos conditions expérimentales. Le HMT n'est donc pas une molécule témoin d'un processus photochimique, comme il a longtemps été supposé (Bernstein et al., 1995) mais bien le témoin d'un processus de réchauffement des glaces interstellaires.

La formation du HMT à partir d'analogue "classique" de glace interstellaire est obtenue à partir de la photolyse à basse température de glace contenant du méthanol, de l'eau, de l'ammoniac et du monoxyde de carbone ( $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} : \text{NH}_3 : \text{CO}$ ) puis réchauffée jusqu'à 300 K. Puisque nos glaces "spécifiques" n'ont pas les mêmes compositions et que les processus énergétiques subis par l'analogue sont différents, le mécanisme que nous avons déterminé et les intermédiaires que nous avons observés pourraient ne pas être les mêmes dans les deux expériences. Nous avons alors envisagé de comparer nos expériences "spécifiques" avec un analogue de glace qui sera qualifié de "classique" composé de  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} : \text{NH}_3$  photolysé à basse température et réchauffé, donnant un résidu dans lequel est observé HMT. Cet analogue fut réalisé au LISA (laboratoire interuniversitaire des sciences atmosphériques) par Nicolas Fray et en collaboration avec Hervé Cottin et Giacomo Briani, aboutissant à l'écriture d'un article :

Vinogradoff V., Fray N., Duvernay F., Briani G., Danger G., Cottin H., Theulé P. and Chiavassa T. Importance of thermal activation for hexamethylenetetramine (HMT) formation from simulated interstellar ices, *Astronomy and Astrophysics*, 551, A128, 2013

### 8.1.1 Formation de l'analogue de glace

Le dispositif expérimental du LISA est similaire à celui d'Allamandola et al. (1988). Le porte échantillon est une fenêtre en CsI, refroidi à 25 K grâce à un cryostat fermé avec circulation d'hélium. La température est mesurée grâce à deux thermocouples et est contrôlée grâce à une résistance chauffante. La fenêtre est localisée à l'intérieur d'une chambre à vide, avec une pression d'environ  $10^{-8}$  mbar. Dans ce dispositif, le faisceau infrarouge et le flux VUV pour la photolyse sont perpendiculaires entre eux et la fenêtre de CsI est à  $45^\circ$  de chaque faisceau. Ceci permet une photolyse et une analyse en parallèle.

Le mélange est préparé dans deux ballons. Dans un premier ballon est injecté  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_3\text{OH}$  10 :1, et dans le second ballon est injecté l'ammoniac seul. Les réactifs sont ensuite codéposés sur la fenêtre en CsI donnant un ratio de  $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_3 : \text{CH}_3\text{OH}$  10 :1 :1. La photolyse de la glace est effectuée simultanément à l'injection des réactifs. La lampe à plasma d'hydrogène est analogue à celle utilisée au PIIM (voir partie expérimentale). Les photons UV atteignent donc le porte échantillon à travers une fenêtre en  $\text{MgF}_2$  avec une densité de flux mesurée de l'ordre de  $10^{14}$  photons  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Chaque injection et photolyse durent approximativement 9 h, puis la photolyse est stoppée pour remplir à nouveau les ballons, en vue d'une prochaine injection. L'ensemble des cycles d'injection et de photolyse durent au total 56 heures. Nous avons choisi de ne pas introduire du monoxyde de carbone afin de ne pas compliquer et multiplier les photoproduits. Cette expérience est appelée EXP 1.

### 8.1.2 L'étape de photolyse UV

La figure 8.1 présente le spectre avant photolyse et après photolyse à 25 K du mélange  $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_3 : \text{CH}_3\text{OH}$  10 :1 :1 EXP 1. Le spectre avant photolyse a été enregistré après les 10 premières minutes de dépôt sans irradiation, alors que le spectre après irradiation a été enregistré après 56 h d'injection et d'irradiation à 25 K. Les bandes IR observées sur le spectre avant irradiation correspondent à l'addition des espèces initiales, sans réaction apparente. Nous observons une bande large centrée à  $1024 \text{ cm}^{-1}$  (élongation C-O) et des bandes fines entre  $1400\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$  (déformation dans le plan des CH) qui correspondent au méthanol. La bande à  $1122 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la déformation NH de l'ammoniac et la bande large observée vers  $1500 \text{ cm}^{-1}$  est relative à la déformation OH de l'eau.

Après photolyse UV de la glace, nous observons des changements sur le spectre IR témoins de la formation de nouvelles molécules. Dans le tableau 8.1, sont reportés les nombres d'onde observés ainsi que leurs attributions en fonction des données la littérature. Deux photoproduits peuvent être attribués avec certitude, le formaldéhyde  $\text{H}_2\text{CO}$  à 1723, 1502,  $1246 \text{ cm}^{-1}$  (Schutte et al., 1993) et l'ion formiate,  $\text{HCOO}^-$  à 1585, 1378, et  $1353 \text{ cm}^{-1}$  (Schutte et al., 1999). Aucun cation ne peut être identifié avec certitude, néanmoins l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  serait un bon candidat pour être le contre ion de  $\text{HCOO}^-$  et pourrait contribuer à la bande observée à  $1460 \text{ cm}^{-1}$ . Les spectres des espèces pures de formaldéhyde, du formiate d'ammonium, de l'acide formique et du formamide sont présentés en comparaison avec le spectre après irradiation.

La formation de ces produits peut être expliquée par la photodissociation du méthanol, de l'ammoniac et de l'eau et de la recombinaison entre les différents fragments produits. La photolyse du méthanol à basse température a été étudiée par Öberg et al. (2009b).





## 8.1. IMPORTANCE DE LA RÉACTIVITÉ THERMIQUE DANS UN ANALOGUE DE GLACE INTERSTELLAIRE "CLASSIQUE", LE HMT

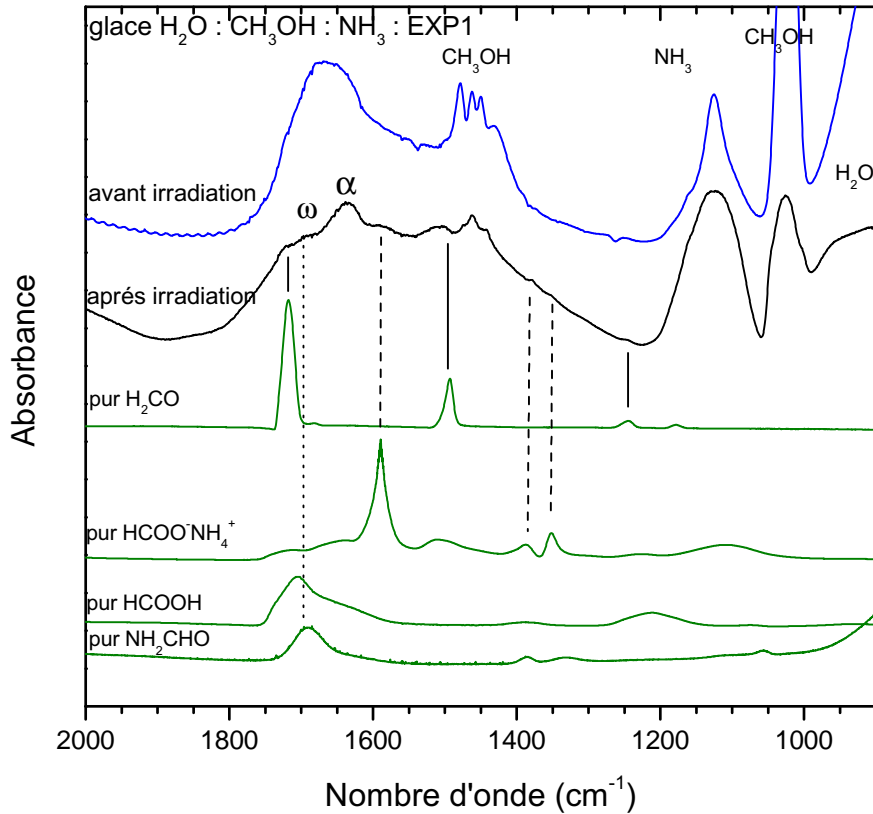
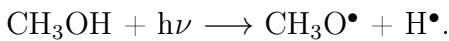
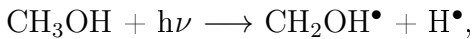
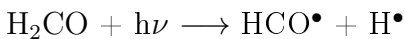
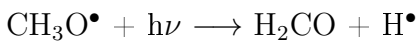


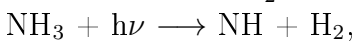
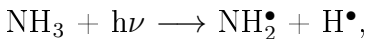
FIGURE 8.1 – Spectres infrarouge entre 900 et 2000  $\text{cm}^{-1}$ , avant et après irradiation du mélange  $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_3 : \text{CH}_3\text{OH}$  EXP 1, comparé avec les spectres des espèces pures,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HCOO}^-\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_2\text{CHO}$ . La bande large observée à 1700  $\text{cm}^{-1}$  ( $\omega$ ) est probablement due à une contribution des modes d'élongation C=O de  $\text{NH}_2\text{CHO}$  et  $\text{HCOOH}$ ,  $\alpha$  est attribué au mode de déformation OH dans le plan de la molécule d'eau.



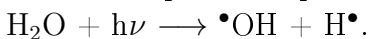
Les photo-produits peuvent être à leur tour photolysés et conduire à la formation du formaldéhyde et au radical HCO :



Pour l'ammoniac trois voies de photodissociation sont envisageables :



Enfin l'eau peut être photodissociée en donnant :



En se recombinant avec le radical HCO, les radicaux  $\text{NH}_2$  ou OH conduisent au formamide ( $\text{NH}_2\text{CHO}$ ) (Jones et al., 2011) et à l'acide formique ( $\text{HCOOH}$ ). Une autre voie existe pour  $\text{HCOOH}$  à partir de CO (Ioppolo et al., 2011).



L'acide formique très réactif en présence d'ammoniac conduit au formiate d'ammonium qui

## CHAPITRE 8. IMPLICATIONS ASTROPHYSIQUES

TABLEAU 8.1 – Attributions des bandes vibrationnelles du spectre IR du mélange  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$  10 :1 :1 après 56 h de photolyse VUV à 25 K.

EXP 1 25 K après 56 H d'irradiation VUV			
Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attributions	Espèces	Réf.
1723	$\nu(\text{CO})$	$\text{H}_2\text{CO}$	(Schutte et al., 1993)
1710	$\nu(\text{CO})$	$\text{HCOOH}$	(Schutte et al., 1999)
		$\text{NH}_2\text{CHO}$	(Brucato et al., 2006)
1638	$\delta(\text{OH})$	$\text{H}_2\text{O}$	(Palumbo, 2005)*
1585	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\text{HCOO}^-$	(Schutte et al., 1999)
1502	$\delta(\text{CH}_2)$	$\text{H}_2\text{CO}$	(Schutte et al., 1993)
1460	$\delta(\text{OH}) / \delta(\text{NH})$	$\text{CH}_3\text{OH} / \text{NH}_4^+ ?$	(Schutte et al., 1999)
1378	$\delta_{as}(\text{CH})$	$\text{HCOO}^-$	(Schutte et al., 1999)
1353	$\delta_a(\text{CH})$	$\text{HCOO}^-$	(Schutte et al., 1999)
1246	$\rho(\text{CH}_2)$	$\text{H}_2\text{CO}$	(Schutte et al., 1993)
1122	$\omega(\text{NH})$	$\text{NH}_3$	(Kerkhof et al., 1999)
1024	$\nu(\text{C-O})$	$\text{CH}_3\text{OH}$	(Kerkhof et al., 1999)
840 b	libration	$\text{H}_2\text{O}$	(Palumbo, 2005)*

Modes de vibration : élongation ( $\nu$ ), cisaillement ( $\delta$ ), balancement ( $\rho$ ), déformation hors du plan ( $\omega$ ). *as* : mode anti-symétrique, *s* : mode symétrique. \* Tentative d'attribution.

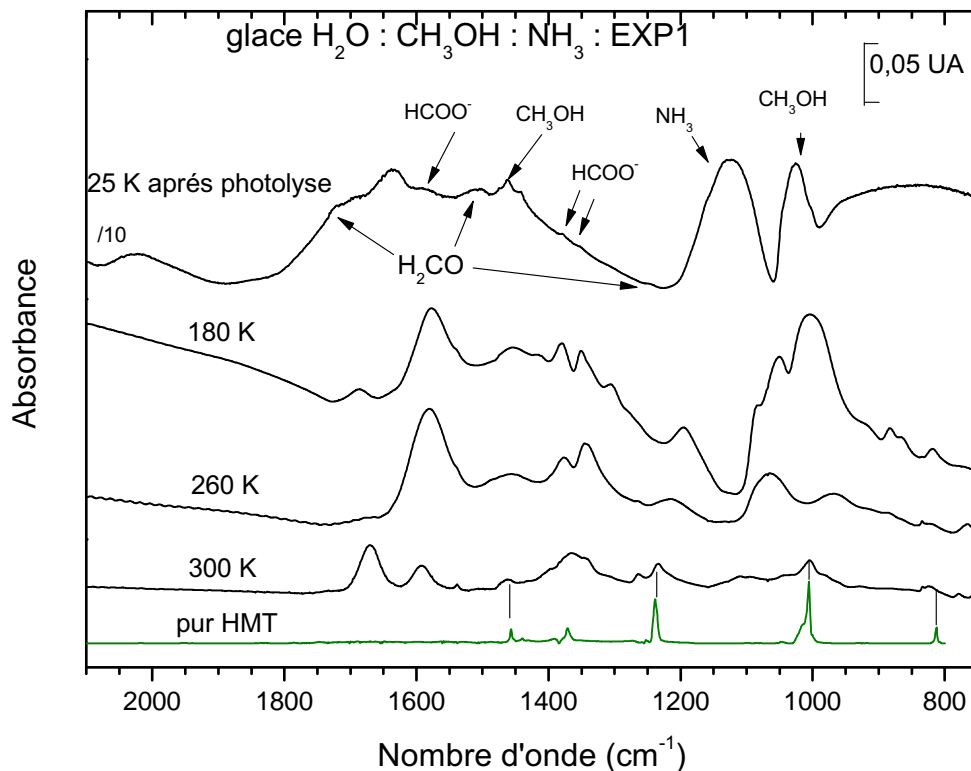


FIGURE 8.2 – Spectres du mélange de l'EXP 1  $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{OH}$ , après irradiation à 25 K (56h) suivi du réchauffement à 180 K, 260 K, 300 K comparé au spectre IR pur du HMT.

## 8.1. IMPORTANCE DE LA RÉACTIVITÉ THERMIQUE DANS UN ANALOGUE DE GLACE INTERSTELLAIRE "CLASSIQUE", LE HMT

est beaucoup mieux caractérisé que HCOOH dans les spectres infrarouge de l'EXP 1.

L'étude de l'étape de photolyse UV du mélange  $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_3 : \text{CH}_3\text{OH}$  10 : 1 : 1 EXP 1 à 25 K, nous montre que les deux molécules clés pour la formation du HMT (partie 5), le formaldéhyde et l'acide formique, sont bien formées dans le mélange. Après photolyse, le mélange est réchauffé à  $2 \text{ K min}^{-1}$  puis à  $0.4 \text{ K min}^{-1}$  à partir de 180 K pour obtenir une lente sublimation de l'eau dans le mélange. Les changements sont suivis par spectrométrie IR *in situ*.

Après sublimation des réactifs (i.e.  $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_3 : \text{CH}_3\text{OH}$ ), la composition chimique a bien changé comme en témoigne les spectres de la figure 8.2. A 180 K, nous observons deux bandes intenses à  $1573$  et  $1002 \text{ cm}^{-1}$  pouvant correspondre au mode de vibration de l'élongation anti-symétrique de  $\text{COO}^-$  de l'ion  $\text{HCOO}^-$ , et à des élongations C-O/C-N, respectivement. A 260 K, la bande à  $1002 \text{ cm}^{-1}$  disparaît et de nouvelles bandes sont observées à  $766$ ,  $1068$ ,  $1341$ ,  $1376$ ,  $1464$  et  $1580 \text{ cm}^{-1}$ . A 300 K, la température de l'échantillon est maintenue constante pendant environ 12h, jusqu'à ce que les bandes IR des produits aient atteint leur maximum d'absorbance. Nous observons par la fenêtre un résidu organique réfractaire dont le spectre IR est montré sur la figure 8.2. Sur ce spectre les bandes du HMT à  $1012$ ,  $1006$ ,  $1235$ ,  $1366$  et  $1462 \text{ cm}^{-1}$  sont clairement visibles. Ce résultat n'est pas surprenant car le HMT est observé dans tous les résidus "classiques" d'analogues de glaces interstellaires irradiés et réchauffés à température ambiante (Bernstein et al., 1995; Schutte, 2002; Bernstein et al., 1997; Cottin et al., 2001a; Muñoz Caro and Schutte, 2003; Muñoz Caro et al., 2004).

Le formaldéhyde et l'acide formique étant formés au cours de l'irradiation à basse température, nous avons recherché les intermédiaires nécessaires à la formation du HMT, à savoir l'aminométhanol et le TMT au cours du réchauffement de l'EXP 1.

### 8.1.3 Identification des précurseurs au cours du réchauffement

Les expériences 2 et 3 sont celles étudiées dans le chapitre 5 et sont rappelées sur la figure 8.3, (EXP 2 :  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3/\text{HCOOH}$ , EXP 3 :  $\text{CH}_2\text{NH}/\text{HCOOH}$  uniquement chauffé entre 20 K et 300 K). Elles seront nos références pour la comparaison avec l'EXP 1, et l'identification des précurseurs que nous avons précédemment déterminés. L'EXP 2 met en avant la formation de l'aminométhanol, alors que l'EXP 3 montre la formation du  $\text{TMTH}^+$ , le dernier intermédiaire avant la formation du HMT.

#### 8.1.3.a Détection de l'aminométhanol $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Le premier intermédiaire à rechercher est donc l'aminométhanol, produit de la réaction thermique entre le formaldéhyde et l'ammoniac caractérisé au cours du réchauffement de l'EXP 2. Sur la figure 8.4, quatre spectres sont présentés : a) le mélange photolysé et réchauffé à 180 K EXP 1, b) le spectre à 180 K de l'EXP 2 ( $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3/\text{HCOOH}$ ), comparé à un mélange c)  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 : \text{H}_2\text{O}$  chauffé à 180 K, et d) un mélange  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3 : \text{H}_2\text{O}$  chauffé à 190 K. Les spectres c) et d) sont relatifs à l'aminométhanol formé dans l'eau, selon le protocole de Bossa et al. (2009b), avant et après sublimation de l'eau. L'environnement a en effet une contribution importante sur l'élargissement des bandes de l'aminométhanol, comme nous le voyons sur le spectre c) avec de l'eau et le spectre d) où l'eau a presque complètement sublimé.

Ainsi les bandes caractéristiques de l'aminométhanol à  $3366$ , et  $1002 \text{ cm}^{-1}$  sont bien observées dans l'EXP 1 (lignes pointillées). Les fréquences pour l'EXP 1 sont reportées dans le

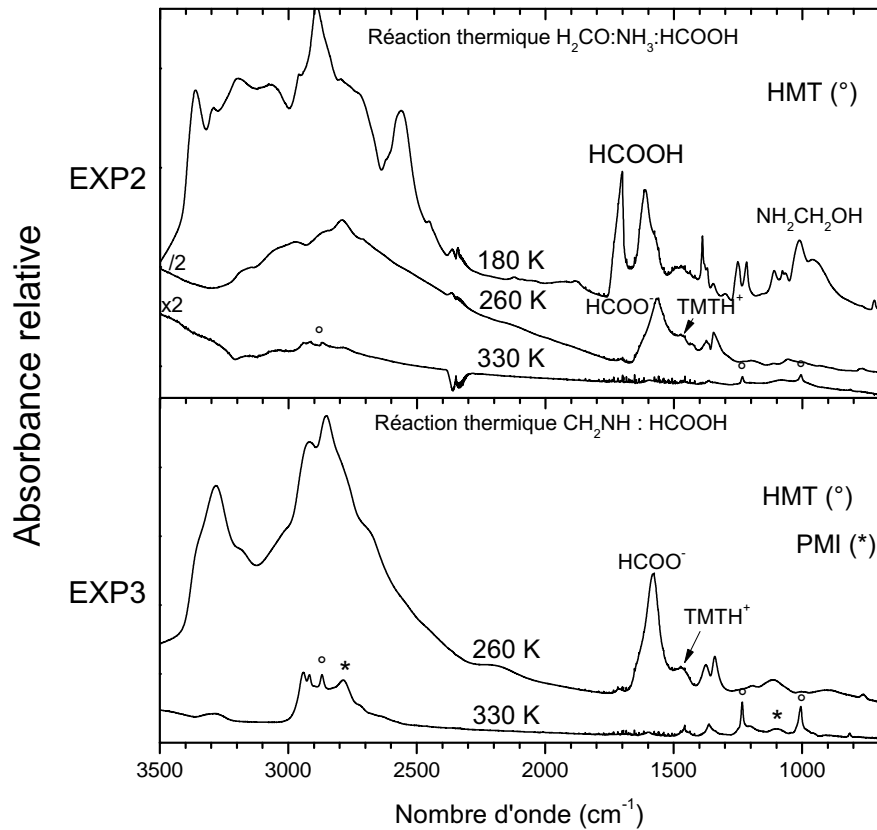
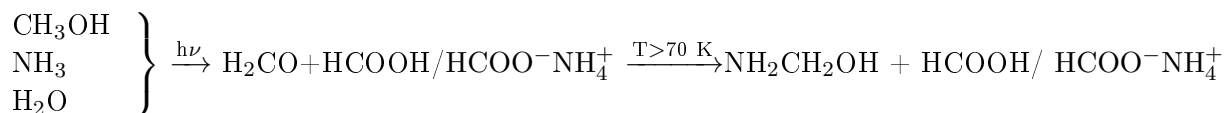


FIGURE 8.3 – Spectres IR de l'évolution des EXP 2 ( $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3/\text{HCOOH}$ ) à 180 K, 260 K 300 K et EXP 3 ( $\text{CH}_2\text{NH}/\text{HCOOH}$ ) à 260 K et 300 K, voir le chapitre 5.

tableau 8.2. Nous remarquons alors que dans l'EXP 1 à 180 K la quasi totalité de l'eau a sublimé, montrant que l'aminométhanol se comporte bien comme une molécule plus réfractaire que l'eau même dans un analogue de glace "classique".

Néanmoins, l'EXP 1 à 180 K ne contient pas seulement de l'aminométhanol. Nous observons en effet une bande intense à  $1573 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant à l'ion  $\text{HCOO}^-$  que nous avons déjà observée sur le spectre après photolyse à 25 K. Une large bande est également observée à  $1686 \text{ cm}^{-1}$ , et pourrait correspondre à l'acide formique  $\text{HCOOH}$  neutre ou à un acide carboxylique  $\text{RCOOH}$ . L'ion  $\text{HCOO}^-$  pourrait être associé à  $\text{NH}_4^+$  ce qui serait cohérent avec la bande observée à  $1454 \text{ cm}^{-1}$  (tableau 8.2).

Nous voyons donc que le réchauffement de l'EXP 1 après photolyse mène bien à l'aminométhanol qui est le premier intermédiaire dans la formation de HMT. Puisque l'acide formique est également observé, il en résulte que la formation du HMT est possible. Nous pouvons donc écrire la réaction partielle suivante issue de la photolyse et réchauffement de  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3 : \text{H}_2\text{O}$  :



## 8.1. IMPORTANCE DE LA RÉACTIVITÉ THERMIQUE DANS UN ANALOGUE DE GLACE INTERSTELLAIRE "CLASSIQUE", LE HMT

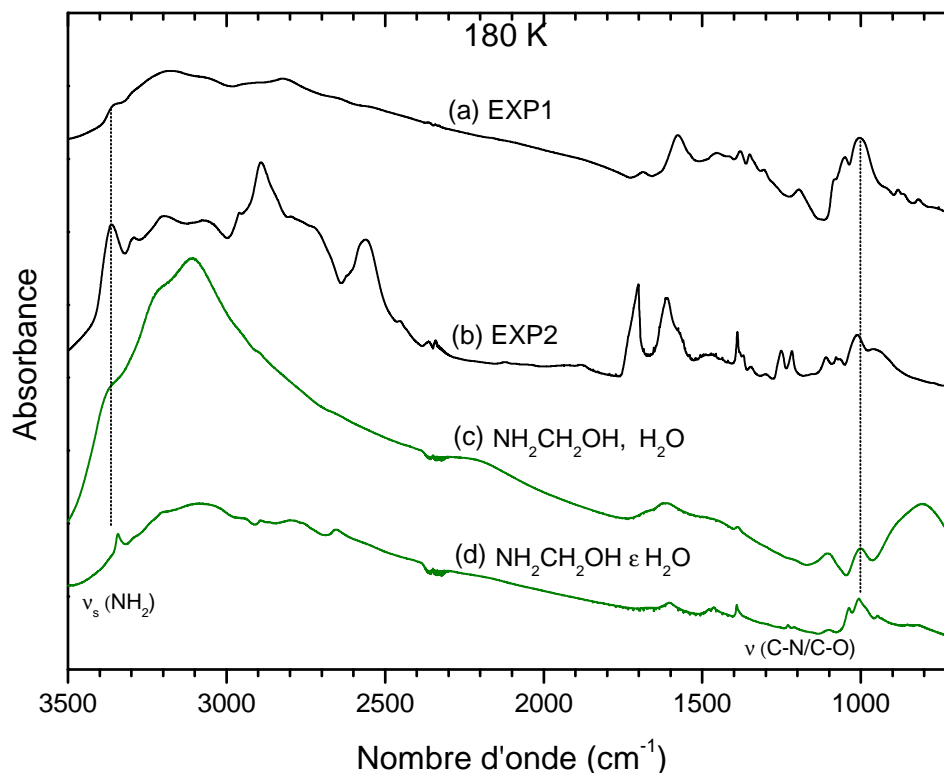


FIGURE 8.4 – Spectres IR de l'EXP 1 ( $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_3 : \text{CH}_3\text{OH}$ ) à 180 K comparé aux spectres de l'EXP 2 ( $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3/\text{HCOOH}$ ) et de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  formé en présence d'eau à 180 K et 190 K.

TABLEAU 8.2 – Attributions des bandes vibrationnelles du spectre IR du mélange  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3$  10 : 1 : 1 EXP 1 après 56 h de photolyse VUV à 25 K et réchauffé à 180 K.

EXP 1 180 K			
Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	Espèce	Réf.
3366	$\nu(\text{NH})$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	(Bossa et al., 2009b)
1686	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\text{RCOOH}$	
1573	$\nu(\text{COO}^-)$	$\text{HCOO}^-$	(Schutte et al., 1999)
1454 b	$\delta(\text{NH})$	$\text{NH}_4^+$	chapitre 5
1380	$\delta_s(\text{CH})$	$\text{HCOO}^-$	(Schutte et al., 1999)
1351	$\delta_{as}(\text{CH})$	$\text{HCOO}^-$	(Schutte et al., 1999)
1002	$\nu(\text{C-N})$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	(Bossa et al., 2009b)

Modes de vibration : élongation ( $\nu$ ), cisaillement :  $\delta_s$ . large (b)

### 8.1.3.b Détection du triméthylènetriamine $\text{TMT}^+$

Au delà de 180 K les bandes de l'aminométhanol diminuent rapidement, alors que les bandes IR de l'ion formiate  $\text{HCOO}^-$  sont toujours clairement observées, bien que dues à l'effet d'environnement elles sont légèrement décalées en fréquences. A des températures supérieures à 200 K, nous avons déterminé dans les expériences 2 et 3 que le contre ion de  $\text{HCOO}^-$  est la forme protonée du triméthylènetriamine TMT (chapitre 5). La figure 8.5 compare les spectres

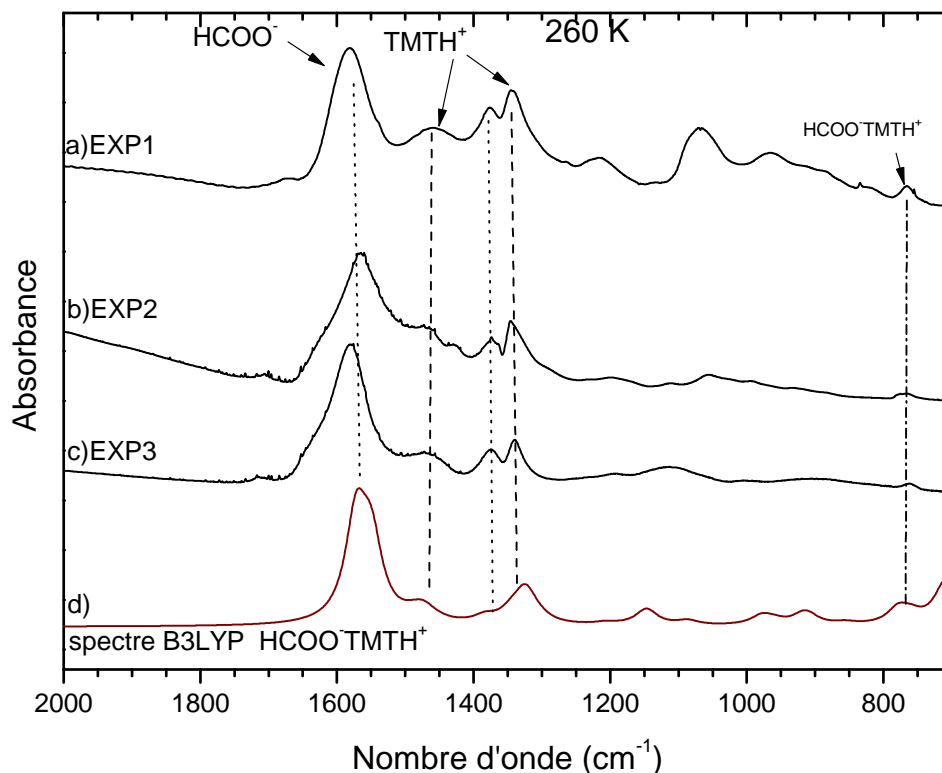


FIGURE 8.5 – Spectre IR de l'EXP 1 à 260 K, comparé aux spectres de l'EXP 2 et EXP 3 et au spectre calculé B3LYP/6-311++G(d,p) de  $\text{TMTH}^+$ .

TABLEAU 8.3 – Attributions des bandes vibrationnelles du spectre IR du mélange  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3$  10 : 1 : 1 EXP 1 après 56 h de photolyse VUV à 25 K et réchauffé à 260 K.

EXP 1 260 K			
Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	Espèce	Chapitre réf.
1580	$\nu(\text{COO}^-)$	$\text{HCOO}^-$	5
1464	$\delta(\text{CNH})$	$\text{TMTH}^+$	5
1376	$\rho_s(\text{CH})$	$\text{HCOO}^-$	5
1341	$\nu_s(\text{C=O})/\rho_{as}(\text{CH})$	$\text{HCOO}^-$	5
1215	$\nu(\text{C-N})$	/	
1068	$\nu(\text{C-N})$	/	
964	?	/	
766	$\rho_s(\text{NH}_2)/\delta(\text{OCO})$	$\text{HCOO}^-/\text{TMTH}^+$	5

Modes de vibration : élongation ( $\nu$ ), cisaillement ( $\delta$ ), balancement ( $\rho$ ). *as* : mode anti-symétrique, *s* : mode symétrique.

à 260 K de a) EXP 1 ( $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_3 : \text{CH}_3\text{OH}$ ), b) EXP 2 ( $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3/\text{HCOOH}$ ), c) EXP 3 ( $\text{CH}_2\text{NH}/\text{HCOOH}$ ) et d) le spectre B3LYP calculé par Albert Rimola de  $\text{HCOO}^- \text{TMTH}^+$ .

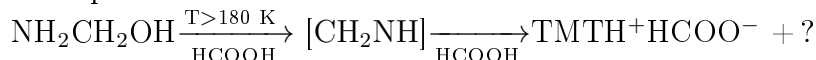
Les bandes de  $\text{HCOO}^- \text{TMTH}^+$  sont alors clairement identifiées dans l'EXP 1 à 1580, 1464, 1376, 1341 et 766  $\text{cm}^{-1}$  et reportées dans le tableau 8.3. La formation du TMT dans l'EXP

## 8.1. IMPORTANCE DE LA RÉACTIVITÉ THERMIQUE DANS UN ANALOGUE DE GLACE INTERSTELLAIRE "CLASSIQUE", LE HMT

1 implique que l'aminométhanol a bien été déshydraté par l'acide, passant sans doute par la formation rapide de l'imine  $\text{CH}_2\text{NH}$ , qui n'est pas observable sous sa forme neutre comme nous l'avons déjà reporté dans le chapitre 5. Cependant des bandes additionnelles sont observées sur le spectre à 260 K de l'EXP 1 photolysée et réchauffée. Ces bandes sont localisées à 964, 1068, 1215  $\text{cm}^{-1}$  pouvant appartenir à une nouvelle espèce.

Puisque nous avons déjà identifié les deux intermédiaires principaux pour la formation du HMT, nous allons vérifier le passage du TMT vers HMT, pour achever la confirmation du mécanisme de formation du HMT dans un analogue "classique" de glace interstellaire.

Nous pouvons alors écrire la réaction suivante :



### 8.1.3.c TMTH<sup>+</sup> vers le HMT

L'évolution thermique entre 260 K et 300 K pour l'EXP 1, et les évolutions thermiques entre 260 K et 330 K pour l'EXP 2 et EXP 3 sont présentées dans la figure 8.6. Le spectre

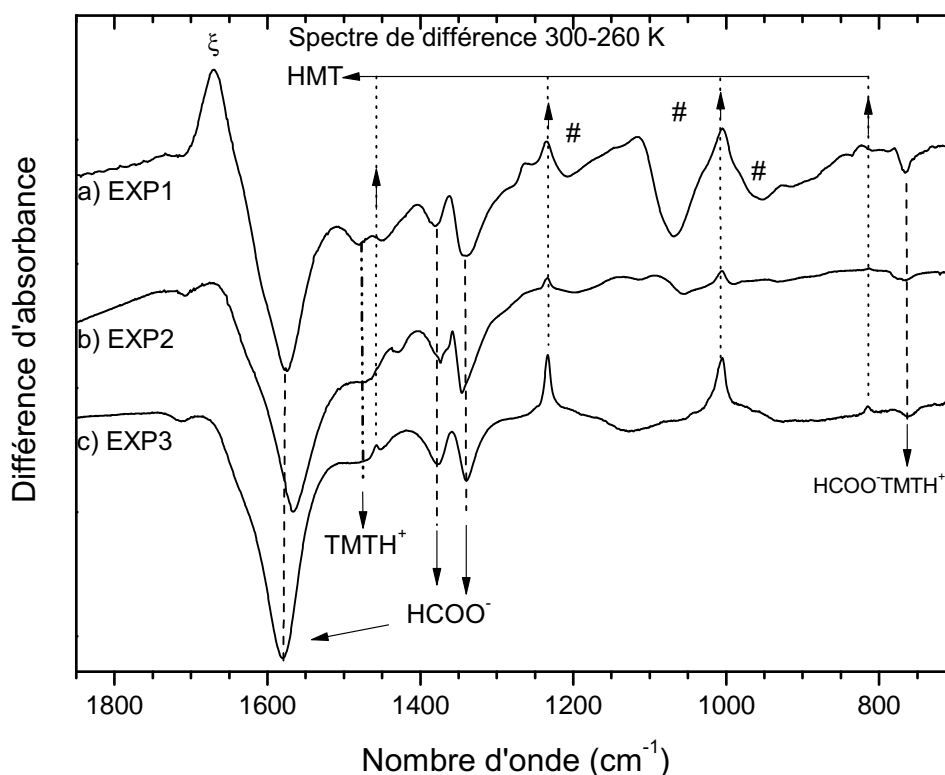


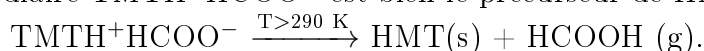
FIGURE 8.6 – Spectres de différence des spectres à 300 K moins ceux à 260 K avec un ratio 1/1, pour les expériences 1 ( $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3$  photolysé à 25 K puis réchauffé), 2 ( $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3/\text{HCOOH}$  simplement réchauffé) et 3 ( $\text{CH}_2\text{NH}/\text{HCOOH}$ ) simplement réchauffé). # et  $\xi$  sont les bandes d'un produit inconnu dans l'EXP 1.

a) correspond à l'EXP 1 de l'analogue de glace  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3$  photolysé à 25 K puis réchauffé, le spectre IR b) correspond à l'EXP 2 ( $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3/\text{HCOOH}$  seulement réchauffé) et le spectre c) correspond à l'EXP 3 ( $\text{CH}_2\text{NH}/\text{HCOOH}$  seulement réchauffé). Les bandes IR

en négatives attestent de la disparition d'un composé (par réaction chimique ou sublimation) alors que les bandes IR en positives attestent de la formation d'un nouveau produit, au cours du réchauffement entre 260 et 300 K.

Les bandes IR qui apparaissent en positif pour les trois expériences, à 812, 1006, 1235 et 1462  $\text{cm}^{-1}$  sont sans difficulté attribuées à la formation du HMT (lignes en pointillées). Les bandes IR qui apparaissent en négatif à 1580, 1464, 1376, 1341 et 766  $\text{cm}^{-1}$ , pour les trois expériences également, indiquent la disparition de l'espèce  $\text{TMTH}^+\text{HCOO}^-$  (traites pointillés), que nous avons observée et déterminée sur le spectre à 260 K dans l'EXP 1. D'autres bandes sont néanmoins observées dans l'évolution de l'EXP 1, en particulier la bande en positif à 1670  $\text{cm}^{-1}$  alors que les bandes à 964, 1068 et 1215  $\text{cm}^{-1}$ , observées à 260 K diminuent (tableau 8.3).

L'évolution thermique entre 260 K et 300 K pour l'EXP 1 a donc la même tendance que les évolutions thermiques des EXP 2 et 3 : la formation du HMT et la disparition des bandes de  $\text{TMTH}^+\text{HCOO}^-$ . Ceci implique que dans l'analogue de glace "classique" de l'EXP 1, l'intermédiaire  $\text{TMTH}^+\text{HCOO}^-$  est bien le précurseur de HMT et que la chimie est identique :



#### 8.1.3.d Les résidus : HMT et PMI

La figure 8.7 reporte le spectre infrarouge de l'EXP 1 comparé aux spectres IR de l'EXP 2 et de l'EXP 3 à température ambiante. Le premier résidu (a) est donc celui de l'analogue de

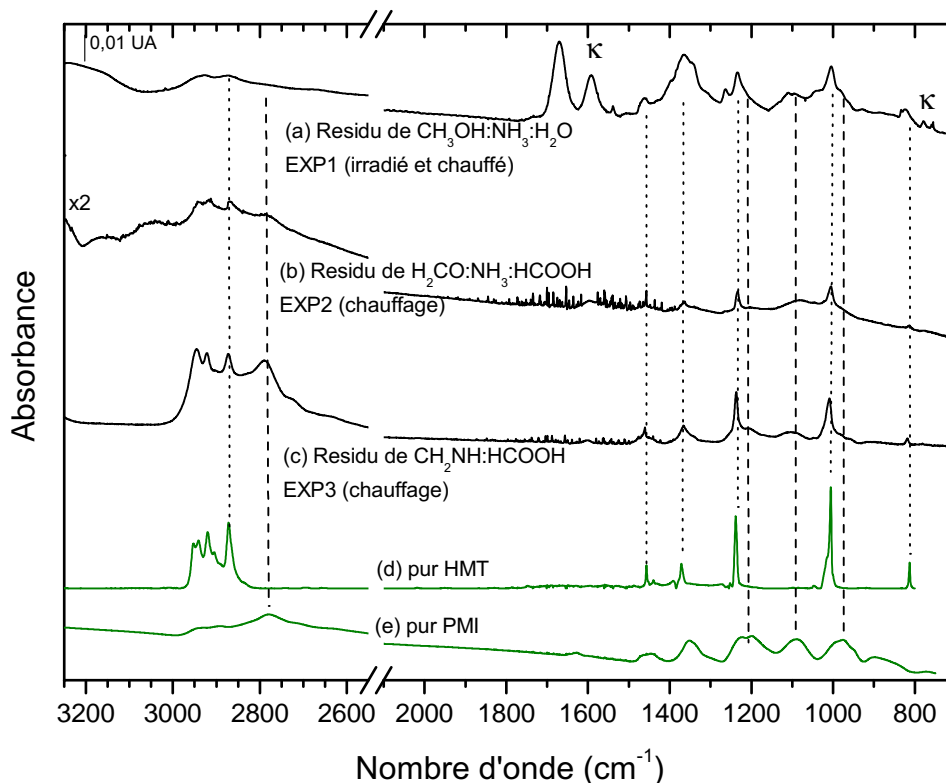


FIGURE 8.7 – Spectres des résidus des trois expériences, comparés aux spectres du HMT pur et du PMI pur.

glace "classique" photolysé à basse température puis réchauffé, le second (b) et le troisième (c)



## 8.1. IMPORTANCE DE LA RÉACTIVITÉ THERMIQUE DANS UN ANALOGUE DE GLACE INTERSTELLAIRE "CLASSIQUE", LE HMT

sont les résidus d'analogues de glace "spécifiques" simplement chauffés,  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3/\text{HCOOH}$  et  $\text{CH}_2\text{NH}/\text{HCOOH}$ , EXP 2 et EXP 3, respectivement. Ces résidus sont comparés au spectre du HMT pur (d) et à celui du PMI pur (e) (voir chapitre 5). Les bandes IR et les attributions vibrationnelles pour le résidu de l'EXP 1 sont données dans le tableau 8.4.

Sur le spectre du résidu de l'EXP 1, nous pouvons observer comme nous l'avions déjà montré, les bandes caractéristiques du HMT (lignes pointillées). De plus, par comparaison avec le spectre IR du PMI, nous remarquons que les bandes à 970, 1091, et 1209  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à ce polymère. Puisque le PMI est un polymère de  $\text{CH}_2\text{NH}$  et que nous avons prouvé que la molécule s'est formée de manière transitoire durant le chauffage de l'EXP 1 après la photolyse, il n'est pas complètement surprenant d'observer les bandes du PMI dans le résidu.

Cependant, nous observons également deux autres bandes à 1592 et 779  $\text{cm}^{-1}$  qui pourraient correspondre à l'ion formiate piégé dans le résidu (signes  $\kappa$ ) puisque le réchauffement de la glace a été lent et la polymérisation/cyclisation du  $\text{TMT}^+\text{HCOO}^-$  vers HMT n'est peut être pas achevée à 300 K dans l'EXP 1. Par ailleurs, la bande à 1670  $\text{cm}^{-1}$ , que nous avons vue apparaître entre 260 K et 300 K, n'a pas pu être attribuée, mais pourrait correspondre à un amide, à un acide carboxylique ou encore à un carbamate (produit de la réaction du  $\text{CO}_2$  avec l'ammoniac) (Bossa et al., 2008a). Une bande similaire avait été observée dans le résidu d'analogue de glace "classique" de Bernstein et al. (1995).

Ainsi, malgré une composition initiale différente, et des processus énergétiques différents, le réchauffement de la glace "classique" photolysée mène à la formation du HMT et du PMI de la même manière que nos deux glaces "spécifiques"  $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3/\text{HCOOH}$  et  $\text{CH}_2\text{NH}/\text{HCOOH}$  chauffées entre 20 K et 330 K. Nous observons également comme précédemment que le HMT est formé à plus haute température dans l'EXP 1 que sa propre température de sublimation (260 K) dans nos conditions expérimentales, renforçant l'hypothèse d'un piégeage de la molécule dans une matrice contenant entre autre du PMI. De plus, le PMI est identifié pour la première fois dans un résidu d'analogue de glace "classique".

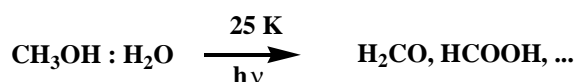
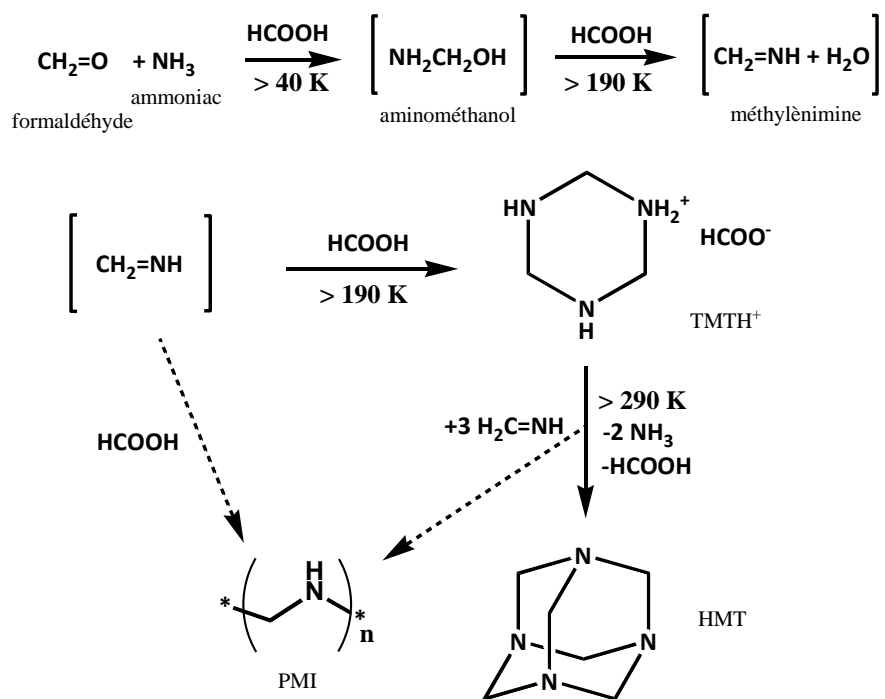
TABLEAU 8.4 – Attributions des bandes vibrationnelles du spectre IR du mélange  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3$  10 :1 :1 EXP 1 après 56 h de photolyse VUV à 25 K et réchauffé à 300 K.

EXP 1 300 K			
Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	Espèce	Réf.
2872	$\nu(\text{CH})$	HMT	(Bernstein et al., 1994)
1670	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Amide, $\text{RCOOH}$	
1592	$\nu(\text{COO}^-)$	$\text{HCOO}^-$	(Schutte et al., 1999)
1462	$\delta(\text{CH},\text{NH})$	HMT	(Bernstein et al., 1994)
1366	$\delta(\text{CH})$	HMT	(Bernstein et al., 1994)
1235	$\nu(\text{C}-\text{N})$	HMT	(Bernstein et al., 1994)
1209	$\nu(\text{C}-\text{N})$	PMI	chapitre 5
1091	$\nu(\text{C}-\text{N})$	PMI	chapitre 5
1006	$\nu(\text{C}-\text{N})$	HMT	(Bernstein et al., 1994)
970	$\nu(\text{C}-\text{N})$	PMI	chapitre 5
812	$\omega\text{NH}$	HMT	(Bernstein et al., 1994)
779	$\delta(\text{OCO})$	$\text{HCOO}^-$	(Schutte et al., 1999)

Modes de vibration : élongation ( $\nu$ ), cisaillement ( $\delta$ ), déformation ( $\omega$ ).

## 8.1.4 Discussion

Dans ce chapitre, nous avons étudié un analogue de glace interstellaire considéré comme "classique" constitué de  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3$  10 : 1 : 1, photolysé à basse température puis réchauffé. Cette étude avait pour but d'expliquer la formation de l'héxaméthylènetétramine HMT, durant le réchauffement d'une glace "classique" et de confronter ces résultats à nos études "spécifiques" d'analogues de glaces interstellaires ( $\text{H}_2\text{CO} : \text{NH}_3/\text{HCOOH}$  et  $\text{CH}_2\text{NH}/\text{HCOOH}$ ). Ainsi, par cette approche comparative, nous avons montré que le HMT était bien formé après photolyse de l'analogue "classique" suivi du réchauffement de la glace à 300 K. L'étude des photoproduits de la glace à 25 K, après 56 h d'irradiation, révèle en effet la formation du formaldéhyde et de l'acide formique qui sont le lien entre l'expérience "classique" et les expériences "spécifiques". Les intermédiaires réactionnels conduisant à la formation du HMT, tels l'aminométhanol et  $\text{TMTH}^+$ , ont bien été identifiés au cours du réchauffement de l'analogue "classique". De plus, nous montrons que le résidu de l'analogue de glace "classique", contient du PMI, le polymère de la méthylèneimine identifié pour la première fois dans un résidu d'analogue de glace "classique". Finalement, le mécanisme de formation du HMT élaboré au cours de cette thèse (chapitre 5) est le même que celui conduisant à la formation du HMT dans les expériences de photolyse et réchauffement d'analogues de glace "classiques". L'étape d'irradiation à basse température des analogues "classiques" permet la formation des précurseurs clés : le formaldéhyde et l'acide formique. Le mécanisme global est présenté ci-dessous.

**Chimie à basse température induite par les photons UV:**

**Processus chimique durant le réchauffement:**


(8.1)

## 8.1. IMPORTANCE DE LA RÉACTIVITÉ THERMIQUE DANS UN ANALOGUE DE GLACE INTERSTELLAIRE "CLASSIQUE", LE HMT

Par ailleurs, Bernstein et al. (1995) mentionnaient dans leurs études que la réaction avait besoin d'être activée par les photons UV pour former le HMT et que celui-ci pouvait donc se former à basse température. Nous venons de voir qu'en effet les photons UV sont nécessaires à partir d'un analogue de glace  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$  pour former HMT, puisqu'ils induisent la formation des molécules clés : le formaldéhyde et l'acide formique. Mais, nous avons montré que la formation du HMT est observée à 290 K et non à basse température.

Cette étude montre l'importance d'étudier séparément les processus énergétiques (photons vs température) si nous voulons comprendre pleinement l'origine des molécules réfractaires ainsi que les processus énergétiques qui mènent à leur formation. Cette étude montre également à nouveau l'importance de la réactivité chimique initiée par le réchauffement d'analogues de glace pour expliquer la formation de molécules complexes sur les grains. En effet, nous montrons que HMT n'est pas produit directement après la photolyse, mais que c'est tout une succession d'étapes, de formation et de réaction de molécules qui permettent sa formation et son observation dans les résidus d'analogues de glaces interstellaires "classiques".

Le profil énergétique global menant à la formation du HMT est présenté sur la figure 8.8. Les barrières d'activations des étapes successives menant à la formation du HMT à partir du formaldéhyde sont les barrières calculées au cours de cette thèse (chapitre 5). Alors que le HMT est depuis longtemps observé dans les résidus de laboratoire, il n'a jamais été détecté dans les milieux astrophysiques. Dans le MIS, où les réactions se passent sur des échelles de temps beaucoup plus longues, nous pouvons supposer que le HMT pourrait être formé à plus basse température. Ainsi l'extrapolation sur des échelles de temps astrophysique des taux de formation obtenus en laboratoire et des différents intermédiaires menant à la formation du HMT a été réalisée à partir des relations suivantes :

$$k(T) = \frac{1}{\tau(T)} = Ae^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (8.2)$$

$$\frac{k(T1)}{k(T2)} = \frac{\tau(T2)}{\tau(T1)} = e^{\frac{-Ea}{R}(\frac{1}{T1} - \frac{1}{T2})} \quad (8.3)$$

avec  $Ea$  l'énergie d'activation de la réaction considérée,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T1$  la température de laboratoire,  $T2$  la température extrapolée et  $\tau$  le temps de formation. A partir de la barrière d'activation de chaque intermédiaire et de sa température de formation en laboratoire (équation 8.3), nous sommes en mesure de calculer un temps approximatif de formation pour chaque molécule à une température choisie (donnée dans la figure 8.8). Les températures ont été choisies en fonction des différents environnements possibles du MIS : 20 K pour les nuages moléculaires, environ 130 K dans l'environnement proche d'une proto-étoile, et 200 K pour les disques protoplanétaires ou les comètes/astéroïdes dans l'environnement interne du système planétaire. Les extrapolations des temps de formation sont reportées dans la figure 8.8.

Dans ces conditions, nous estimons que HMT peut être formé après  $5 \cdot 10^4$  ans à 200 K, et que  $\text{TMTH}^+$  peut être formé dans un environnement plus froid (130 K) en  $6 \cdot 10^3$  ans. L'aminométhanol serait formé après  $8 \cdot 10^4$  ans dans un nuage moléculaire à 20 K. Tous ces

temps sont cohérents avec les environnements astrophysiques où une telle température est observée.

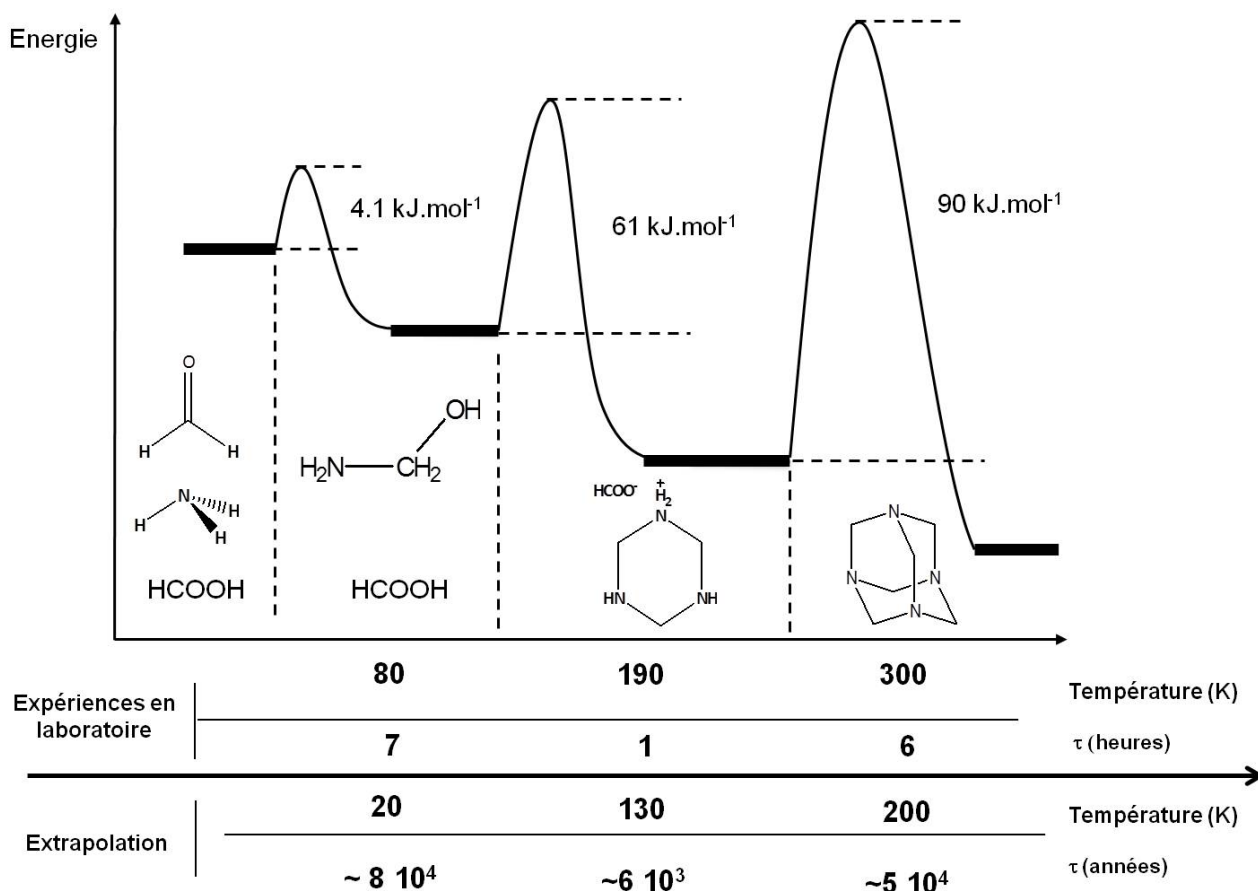


FIGURE 8.8 – Résumé de la formation du HMT : représentation schématisée du profil énergétique de la formation du HMT en corrélation avec les températures et le temps de formation des intermédiaires dans le laboratoire à une température fixe donnée. Les valeurs de températures et de temps ont été extrapolées avec une loi d'Arrhénius (équations 8.2, 8.3).

L'extrapolation permet de donner un ordre de grandeur sur la cinétique de formation dans le MIS du HMT et de ses précurseurs, si nous négligeons l'influence que pourraient avoir la présence d'autres molécules, d'autres processus énergétiques ainsi que les processus de désorption. Néanmoins, cette extrapolation montre que le HMT pourrait être détecté dans des objets dont la température n'a pas été aussi élevée que dans nos expériences. Pour expliquer sa non-détection dans le MIS, nous pouvons proposer deux raisons :

- des conditions de température trop basses ;
- une dégradation du HMT mais aussi de ses précurseurs sous l'influence de photons UV.

Sa non-détection dans les météorites pourrait elle, être due à la transformation du HMT en acides aminés durant l'étape d'hydrolyse acide sur les échantillons météorites (Wolman et al., 1971). Nous verrons ce point dans le chapitre 9.2.

Néanmoins si le HMT est un jour détecté dans un environnement astrophysique, et particulièrement dans les comètes et météorites avant hydrolyse acide, celui-ci serait un indicateur de

## 8.1. IMPORTANCE DE LA RÉACTIVITÉ THERMIQUE DANS UN ANALOGUE DE GLACE INTERSTELLAIRE "CLASSIQUE", LE HMT

---

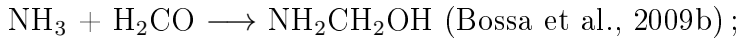
l'évolution chimique et thermique des grains. Ces précurseurs devraient également être recherchés dans les milieux astrophysiques, pouvant eux aussi donner des indications sur l'histoire thermique de cet environnement. En effet, à ce jour aucune autre étude n'a montré la formation de ces précurseurs (aminométhanol et TMT) à partir de processus énergétiques non-thermiques.

Nous allons voir dans la partie suivante comment les aminoalcools, que nous avons mis en évidence pourraient contribuer à certaines bandes IR observées sur les spectres astrophysiques de glaces interstellaires enregistrés dans le domaine du moyen infrarouge dans la ligne de visée de jeunes étoiles.

## 8.2 Tentatives de détection IR (5-8 micron) des aminoalcools dans les glaces interstellaires

Plusieurs aminoalcools ont été identifiés dans nos expériences et ont servi d'intermédiaires dans les réactions conduisant au HMT (et TMT), AAT et FMT, à partir du formaldéhyde de l'ammoniac de l'acétaldéhyde et de la méthylamine respectivement.

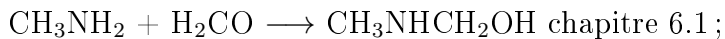
L'aminométhanol :



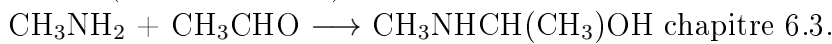
l' $\alpha$ -aminoéthanol :



le N-méthylaminométhanol :



et le  $\alpha$ -(N-méthylamino)éthanol :



Ces quatre molécules proviennent donc seulement de réactions induites par le réchauffement d'analogues de glace et leur formation à basse température s'explique par la faible barrière d'énergie d'activation mise en jeu.

### 8.2.1 L'observation Infrarouge

L'identification des molécules de la phase solide du MIS à partir des spectres IR enregistrés par les télescopes spatiaux est une tâche difficile. En effet, certaines régions du spectre IR sont masquées par les fortes bandes d'absorption des silicates et de l'eau contenus dans les glaces interstellaires, qui diminuent d'autant plus la possibilité de caractériser des molécules. De plus les molécules présentes en faible abondance par rapport à l'eau (1%) sont difficilement caractérisées en phase solide du fait de la faible sensibilité de la technique d'observation mais également du fait de l'élargissement des signaux IR en phase solide.

### La détection des précurseurs des aminoalcools

Nous prendrons le spectre IR de l'objet W33A comme référence pour rechercher ces précurseurs. Cet objet est un lieu de formation d'étoiles, et il est classé dans la catégorie des objets stellaires jeunes (YSO) à haute masse. Il comprend de nombreuses bandes IR associées à une dizaine d'espèces (Gibb et al., 2000; Dartois et al., 1999; Keane et al., 2001; Gibb et al., 2004). Une des molécules les plus abondantes est le méthanol, qui contribue pour la bande à 6.8  $\mu\text{m}$  et qui est considérée comme la signature d'une chimie en phase solide déjà évoluée.

Gibb et al. (2004) ont estimé dans W33A que le formaldéhyde contribuait pour environ 4%/H<sub>2</sub>O, l'acétaldéhyde est lui estimé à 10 %/H<sub>2</sub>O et l'acide formique à environ 4 à 8%/H<sub>2</sub>O. L'ammoniac est caractérisé par sa bande IR à 9  $\mu\text{m}$  et contribuerait quand à lui pour environ 17%/H<sub>2</sub>O. La méthylamine n'a par contre pas été détecté dans les glaces interstellaires de W33A. Néanmoins, dans la revue de Gibb et al. (2004), la méthylamine n'a pas été prise en considération dans les mélanges de laboratoire et n'a donc pas été recherchée comme molécule potentielle composante des glaces interstellaires des différents objets observés. Nous pouvons tout de même suspecter sa présence, particulièrement due à sa formation possible par hydrogénation sur la surface du grain à partir de HCN (Theule et al., 2011a).

## 8.2. TENTATIVES DE DÉTECTION IR (5-8 MICRON) DES AMINOALCOOLS DANS LES GLACES INTERSTELLAIRES

Finalement dans W33A, les précurseurs des aminoalcools tels l'ammoniac, le formaldéhyde, et l'acétaldéhyde ont été détectés. Ainsi, les précurseurs et réactifs pour la formation des aminoalcools sont donc bien présents dans les glaces interstellaires (en considérant la méthylamine présente). Nous allons donc établir une comparaison de nos spectres IR des aminoalcools avec celui de W33A.

### 8.2.2 Contribution des aminoalcools

Sur la figure 8.9 nous avons hachuré les zones IR des silicates et de l'eau montrant les fréquences qu'elles masquent pour les aminoalcools. Ces zones sont les zones des modes de vibrations des élongations C-H, N-H ou O-H, mais également la région des modes de vibrations des élongations C-O, C-N, C-C. Pour les aminoalcools et le méthanol présentés sur cette figure, ces zones auraient pu être importantes pour la caractérisation des modes d'élongation C-N et C-O et de déformation NH de ces molécules. Nous voyons cependant que les aminoalcools ont

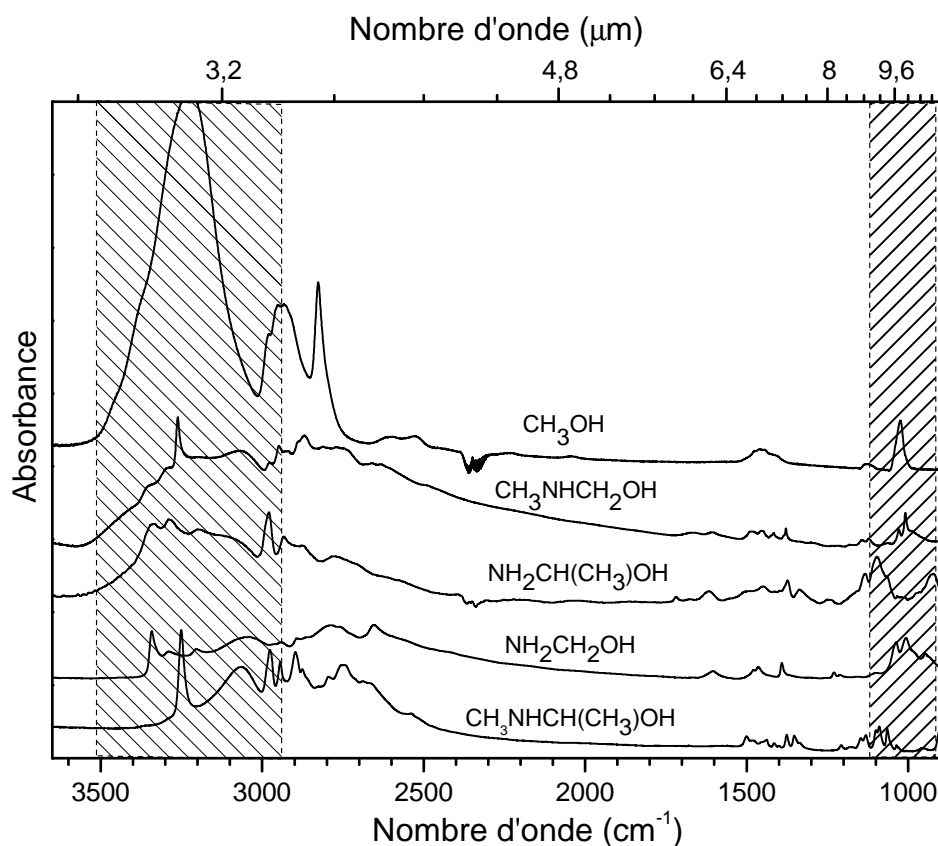


FIGURE 8.9 – Spectres Infrarouge de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ , et  $\text{CH}_3\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ , à 10 K. Les zones hachurées indiquent les régions de l'absorption forte des silicates et de l'eau.

des bandes d'absorption dans une zone non masquée par les bandes de l'eau et des silicates entre 5.6 et 7  $\mu\text{m}$ . Des bandes d'absorptions IR sont observées dans cette zone sur de nombreux spectres astrophysiques de différents objets et particulièrement dans les objets où la matière a été soumise à des processus de réchauffement et irradiation dus à une étoile en formation (Gibb et al., 2004).

Dans la figure 8.10, nous présentons une comparaison entre le spectre IR enregistré dans la ligne de visée de la source protostellaire W33A entre 5.5 et 7.7  $\mu\text{m}$  avec les spectres IR des différents aminoalcools et le méthanol.

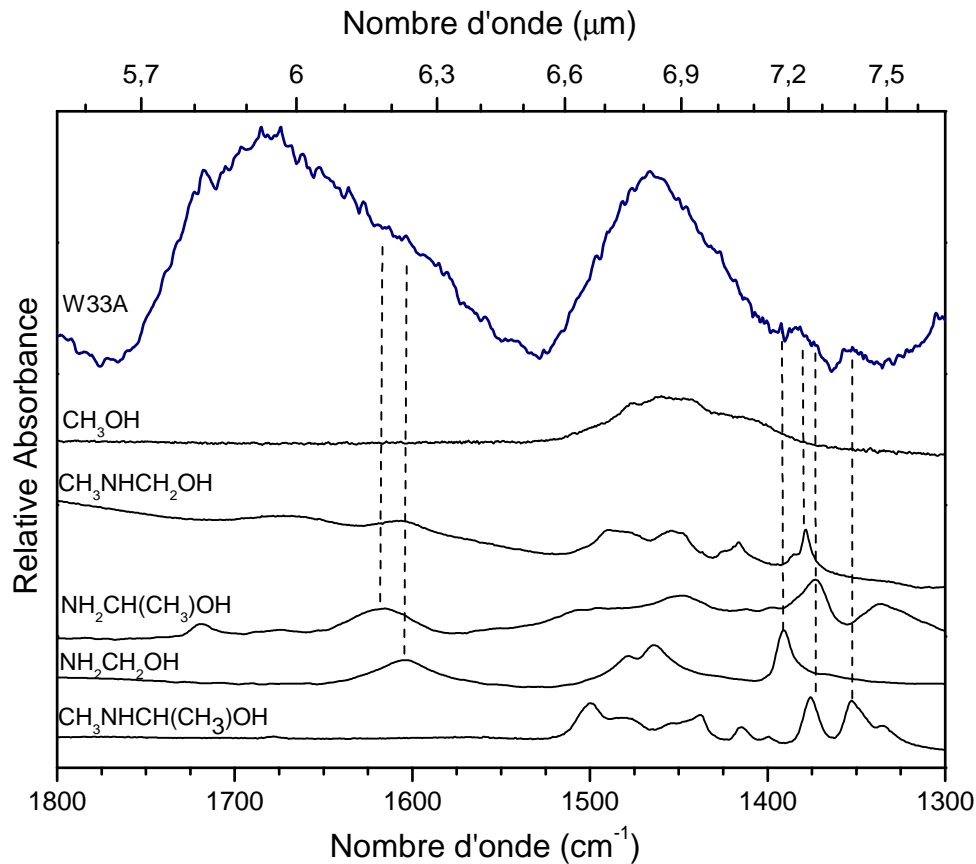


FIGURE 8.10 – Spectre Infrarouge de W33A comparé aux spectres IR de  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  et  $\text{CH}_3\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{OH}$  à 10 K dans la région de 5.5  $\mu\text{m}$  à 7.7  $\mu\text{m}$ .

Sur le spectre de W33A, le méthanol contribue seulement pour la bande IR à 6.8  $\mu\text{m}$  et l'eau fait partie de la contribution de la bande large à 5.9  $\mu\text{m}$  (Gibb et al., 2000). L'aminométhanol,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  a été proposé comme une molécule pouvant contribuer à la bande large à 6.5 et 5.7  $\mu\text{m}$  (figure 8.10), à 6.24  $\mu\text{m}$  et également pour la bande large à 6.85  $\mu\text{m}$  (Bossa et al., 2009b). La région de 7  $\mu\text{m}$  à 7.5  $\mu\text{m}$  pourrait également être mieux expliquée si l'aminométhanol était pris en compte.

Les mêmes arguments sont avancés pour l' $\alpha$ -aminométhanol, le N-méthylaminométhanol et le  $\alpha$ -(N-méthylamino)éthanol. Les bandes observées à environ 7.3  $\mu\text{m}$  pour ces trois aminoalcools pourraient donc contribuer à la bande large à 7.2  $\mu\text{m}$  observée sur le spectre IR de W33A. L' $\alpha$ -(N-méthylamino)éthanol pourrait également participer à la bande à 7.4  $\mu\text{m}$ , et l' $\alpha$ -aminoéthanol contribuerait à l'épaule observé à 6.2  $\mu\text{m}$  sur le spectre de W33A, comme nous pouvons le remarquer sur la figure 8.10. De plus, tous les aminoalcools présentent des bandes IR dans la zone de 6.6 à 7.1  $\mu\text{m}$  et pourraient donc se superposer pour contribuer au massif à 6.8  $\mu\text{m}$  observée sur le spectre de W33A.



### Conclusion

En comparant les spectres des aminoalcools avec le spectre de W33A, il apparaît que leur présence dans les glaces interstellaires, qui ont subi différents processus énergétiques, est possible. Ces observations sont cohérentes avec le fait que les glaces dans W33A sont à des températures moyennes de 20-50 K et que dans certaines zones des températures pouvant aller jusqu'à 120 K ont été observées. Ces températures accentuent la probabilité de formation des aminoalcools, puisqu'à ces températures leurs barrières énergétiques de formation sont plus facilement franchissables.

Cependant il n'est pas possible à partir des spectres IR astrophysiques de quantifier les abondances trop faibles de ces aminoalcools, en raison du recouvrement et de la faible intensité de leurs bandes IR dans la région située autour de  $7 \mu\text{m}$ . Nous pouvons donc seulement proposer que les aminoalcools doivent être pris en compte pour expliquer les bandes larges entre 5.5-7.7  $\mu\text{m}$ . Leur détection par radioastronomie, dans la phase gazeuse après désorption de la glace devrait par contre être possible et devrait être envisagée dans ce type d'environnements. La non-détection jusqu'à maintenant de ces molécules est seulement due au manque de données concernant leurs spectres de rotation.

Nous avons basé notre comparaison seulement sur la source protostellaire W33A, mais de nombreux autres objets présentent ces bandes larges dans la région 5.5 à 7.7 micron (Gibb et al., 2004). Les variations d'intensité observées pour les deux bandes larges suivant la nature des différents objets étudiés, témoignent de l'influence des processus énergétiques (thermique, photochimique) pour la formation de molécules organiques complexes. La détection des aminoalcools que nous avons étudiés serait par exemple une preuve directe de l'effet thermique induisant la formation de molécules complexes, puisque à ce jour nous ne connaissons pas d'autres voies non-thermiques pour leurs formations.



# Implications Exobiologiques

---

Nos études sur les analogues de glace interstellaire ont également des implications exobiologiques. La recherche de l'origine de la vie commence en effet dans le milieu interstellaire avec la recherche des "briques de la vie", des molécules organiques complexes telles que les acides aminés, les sucres, les bases azotées, ainsi que leur mécanisme de formation. Jusqu'à maintenant les molécules organiques les plus complexes ont principalement été détectées dans les échantillons de météorites, et de comètes après extraction par hydrolyse acide. Sans l'étape d'hydrolyse acide, les abondances des acides aminés, des sucres ou des bases azotées sont beaucoup plus faibles. Il est tout de même à noter que la quantité de ces molécules organiques complexes détectées est relativement faible par rapport aux autres composants détectés dans les météorites.

## 9.1 Voies de formation des acides aminés

Plusieurs voies de formation pour les acides aminés détectés dans les météorites et comètes sont proposées. Dans la figure 9.1 sont résumées ces voies de formation menant respectivement aux  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  acides aminés. La voie de formation la plus connue est la réaction de Strecker, à partir d'un aldéhyde et de l'ammoniac en phase aqueuse conduisant à la formation des acides aminés  $\alpha$ .

Dans les conditions du MIS, sans eau liquide, la formation des acides aminés est néanmoins difficile. Toutefois une voie de formation directe dans les grains a été rapportée par Bossa et al. (2009a). Il s'agit de la réaction du dioxyde de carbone avec la méthylamine conduisant à un carbamate ( $T > 50$  K) qui après irradiation UV conduit à un sel de glycine  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+, \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$  qui peut être converti à température ambiante en glycine et méthylamine.

Les acides aminés sont néanmoins détectés dans les grains de poussières cométaires et météorites après extraction (hydrolyse acide (voir annexe B) et chauffage). Une partie de ces acides aminés détectés pourrait alors avoir été "synthétisée" lors de l'extraction à partir de précurseurs présents dans la matrice organique.

### 9.1.1 La réaction de Strecker

La réaction de Strecker mise au point en 1850 (Strecker, 1850, 1854), est présentée dans le schéma 9.1. Cette réaction est susceptible de se produire dans les conditions de la Terre primitive par hydrolyse acide, mais aussi dans les corps parents de météorites et comètes.

La première étape est la réaction de l'ammoniac, ou d'une amine avec un aldéhyde menant à l'aminoalcool correspondant. Puis en milieu acide aqueux, l'aminoalcool se déshydrate et donne l'imine correspondante. En présence de HCN, alors sous forme de sel avec l'ammoniac,  $\text{CN}^-$  (très

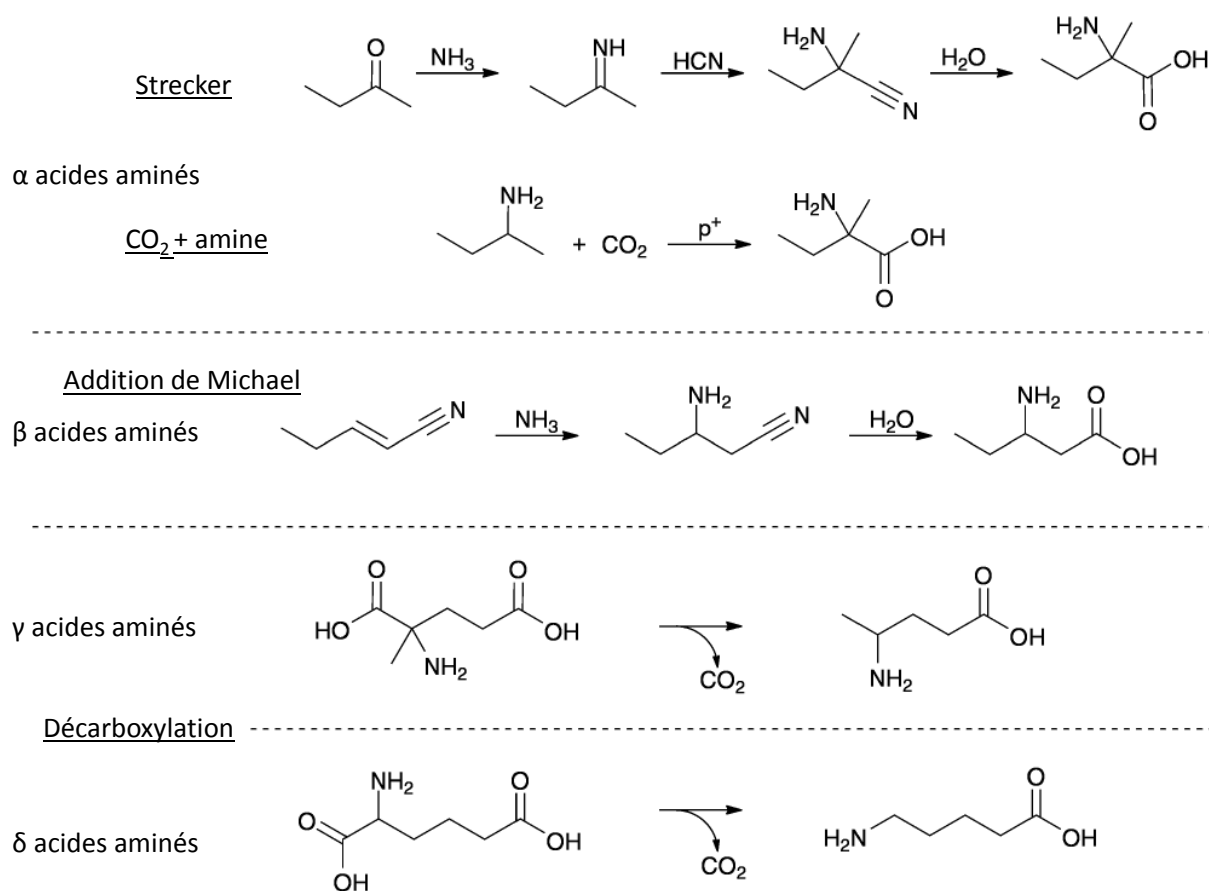


FIGURE 9.1 – Schéma des voies de formation envisagées pour expliquer la détection des acides aminés dans les comètes et météorites. Adapté de Burton et al. (2012).

bon nucléophile) réagit avec l'imine menant à la formation de l'aminonitrile correspondant. En milieu acide, l'aminonitrile conduit à la formation de l'acide aminé correspondant. Le cyanure d'hydrogène (HCN) qui est une molécule clé dans la réaction de Strecker a été détecté dans plusieurs comètes à ce jour ainsi que dans la météorite de Murchison (Mumma and Charnley, 2011).

Cependant, la dernière étape (l'hydrolyse de l'aminonitrile) est la plus difficile à réaliser dans le MIS du fait de la barrière énergétique élevée à franchir. Danger et al. (2011) ont montré que l'aminonitrile (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN) peut être formé dans les conditions du MIS à partir de CH<sub>2</sub>NH et un sel NH<sub>4</sub><sup>+</sup>CN<sup>-</sup>, mais la réaction d'hydrolyse de l'aminonitrile sur une gamme de température (50-300 K) ne donna aucun résultat (Borget et al., 2012). Néanmoins, l'aminonitrile est une molécule plus réfractaire que l'eau, qui fut détectée dans le MIS en phase gazeuse et qui pourrait alors être incorporée *via* le processus d'agglomération des grains dans des objets tels que les comètes ou les astéroïdes. Dans ces objets, elle pourrait alors conduire à la glycine suite à un processus d'altération aqueuse et thermique.

### 9.1.2 Formation d'acides aminés *via* la réaction de Strecker pour les molécules étudiées dans cette thèse.

Toutes les molécules dont nous avons montré la formation dans les conditions du MIS dans la partie III, sont de bons précurseurs permettant d'induire la formation d'acides aminés *via* la réaction de Strecker.

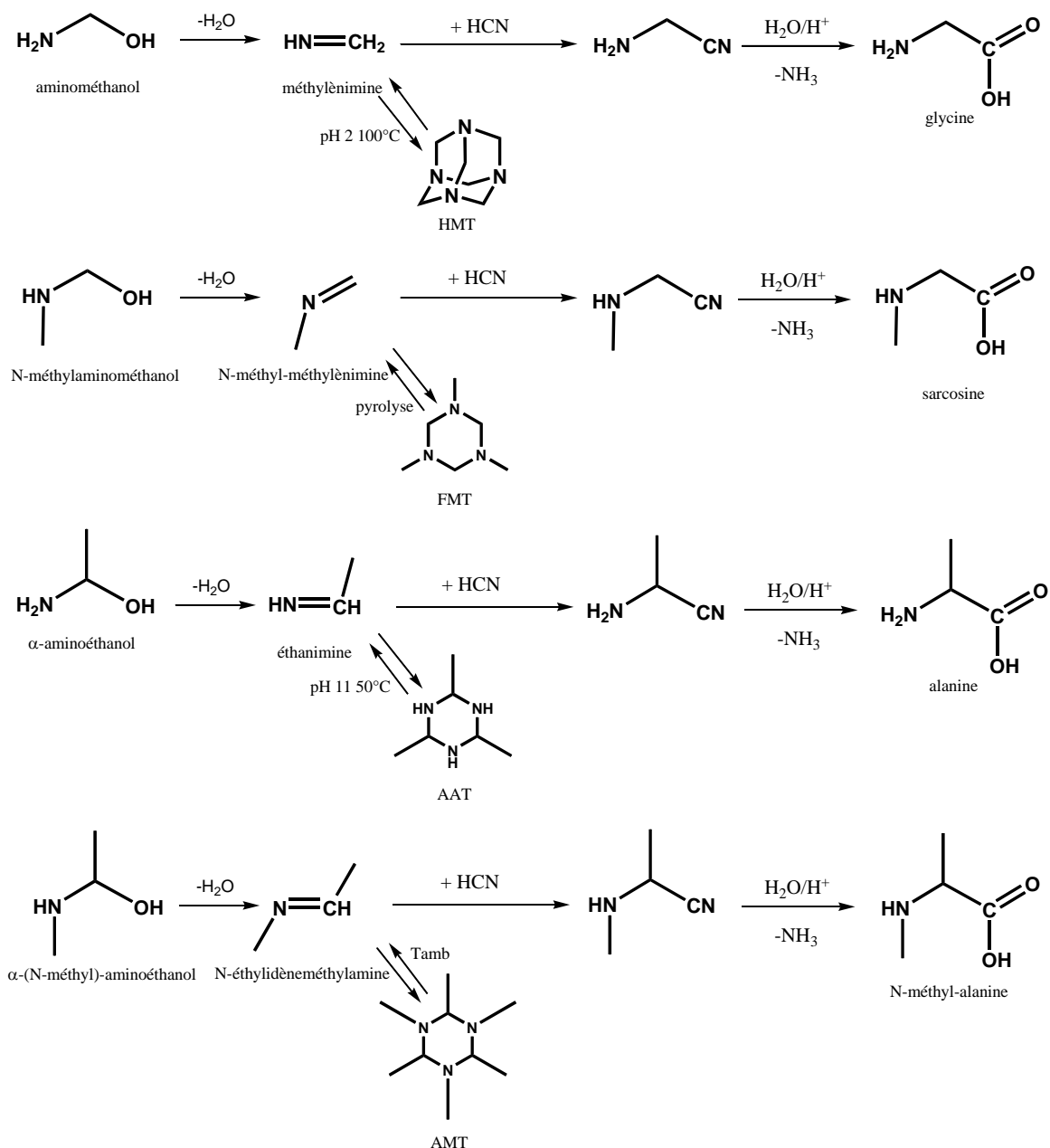


FIGURE 9.2 – Schéma de réaction pour la formation des acides aminés *via* la réaction Strecker à partir des molécules étudiées au cours de cette thèse.

Chaque aminoalcool pourrait conduire à un acide aminé différent selon le schéma 9.2 suivant. A partir de l'aminométhanol, de l' $\alpha$ -aminoéthanol, du N-méthylaminométhanol et de l' $\alpha$ -(N-méthylamino)éthanol, il est possible de former l'aminonitrile correspondant en phase solide puis

en phase aqueuse la glycine, l'alanine, la sarcosine et la N-méthyl-alanine respectivement.

Tous ces acides aminés ont déjà été détectés dans les échantillons de météorites après hydrolyse acide (Burton et al., 2012).

Les trimères que nous avons formés dans nos réactions, le FMT, le AAT, le AMT mais aussi le HMT, peuvent être aussi des molécules précurseurs d'acides aminés, puisqu'en se dégradant à plus haute température, ou simplement en milieu aqueux acide ou basique, ils se décomposent en imine à partir de laquelle ils ont été formés. Ainsi ils peuvent être considérés comme des réservoirs d'imine, stables à plus hautes températures (250-260 K).

L'identification de précurseurs formés dans les conditions du MIS pouvant mener à la formation de molécules complexes tels les acides aminés dans un milieu liquide, ainsi que l'apport d'une telle matière exogène sur la Terre primitive, peuvent constituer un point de départ pour la chimie prébiotique.

Le HMT, qui est une molécule plus réfractaire que les trimères (300 K), est en effet connu pour redonner son imine  $\text{CH}_2\text{NH}$  par chauffage ou l'action des UV (Bernstein et al., 1995). De plus, il a été montré que son hydrolyse en milieu acide conduit à la formation d'acides aminés (Wolman et al., 1971). Nous présentons dans la partie suivante les résultats préliminaires relatifs à l'étude de l'hydrolyse acide du HMT.

## 9.2 Perspective : l'hydrolyse acide du HMT

Nous avons montré l'importance des réactions chimiques activées par le chauffage pour expliquer la formation du HMT, à partir d'analogues de glace "spécifiques" et "classiques" et nous suspectons que cette molécule puisse être introduite dans des objets comme les comètes ou les météorites. Dans les corps parents de météorites ou à la surface de la Terre primitive, le HMT pourrait subir une hydrolyse acide et nous souhaitons ici étudier son influence.

Des expériences réalisées par Wolman et al. (1971) ont montré que des acides aminés étaient détectés après l'hydrolyse acide d'un mélange formaldéhyde-ammoniac, ou de HMT pur. Nous avons envisagé de refaire l'expérience, car elle n'a jamais été vérifiée jusqu'ici et aucune indication sur les précautions anti-contaminations n'était reportée. Cette étude est actuellement en cours.

### 9.2.1 Préparation des échantillons

Tout le matériel de chimie qui a servi dans cette étude a été au préalable lavé à l'éthanol et séché à l'étuve à 90°C pendant quelques heures. Les tubes utilisés pour les échantillons sont en Pyrex, fermés avec un bouchon hermétique. L'eau utilisée est de l'eau distillée, normalement exempte de toute trace de contamination organique.

Plusieurs solutions ont été étudiées à partir du HMT en solution aqueuse avec ou sans acide (HCl), et une solution à partir de la glycine qui sert de référence.

Tout d'abord une solution d'acide chlorhydrique a été préparée avec une concentration de 6 mol L<sup>-1</sup> pour être dans les mêmes conditions que les hydrolyses acides réalisées sur les échantillons de météorites. Pour le HMT et la glycine, nous avons choisi une concentration de 0.5 mol L<sup>-1</sup> (abréviation M). De plus, pour étudier l'effet de la température sur les solutions, nous avons soumis nos échantillons de HMT à trois températures différentes.

Les échantillons sont alors préparés et mis dans des tubes fermés pendant 24 h :

- échantillon A : HMT 0.5 M dans de l'eau distillée, température ambiante, sous agitation ;
- échantillon B : HMT 0.5 M dans de l'eau distillée, 80°C, sous agitation ;
- échantillon C : HMT 0.5 M dans de l'eau distillée, 100°C, sous agitation ;
- échantillon 1 : HMT 0.5 M dans 6M d'HCl, température ambiante, sous agitation ;
- échantillon 2 : HMT 0.5 M dans 6M d'HCl, 80°C, sous agitation ;
- échantillon 3 : HMT 0.5 M dans 6M d'HCl, 100°C, sous agitation ;
- échantillon 4 : Glycine 0.5 M dans 6M d'HCl, 100°C, sous agitation.

Une référence pour chaque solution à t=0 a été enregistrée juste après la préparation de la solution.

### 9.2.2 Analyse par infrarouge

Nous avons choisi de suivre l'évolution de nos solutions par spectrométrie infrarouge en utilisant le module de réflexion totale atténuée, ATR. Cette technique permet d'obtenir des spectres IR de liquide et de solide directement en simple réflexion sur un cristal de ZnSe.

Pour étudier les solides, il est appliqué une pression sur l'échantillon au moyen d'une enclume (montré sur la figure 9.3), de manière à obtenir un contact intime entre le cristal et l'échantillon. Pour un échantillon liquide il est inutile d'appliquer l'enclume.

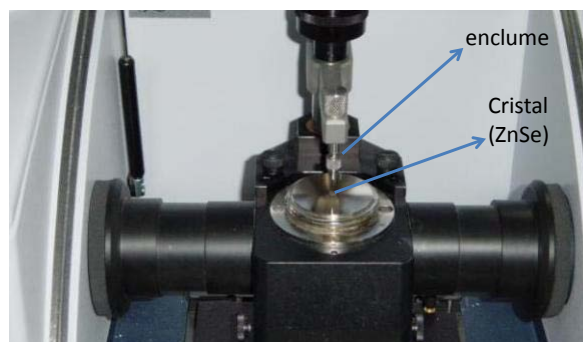
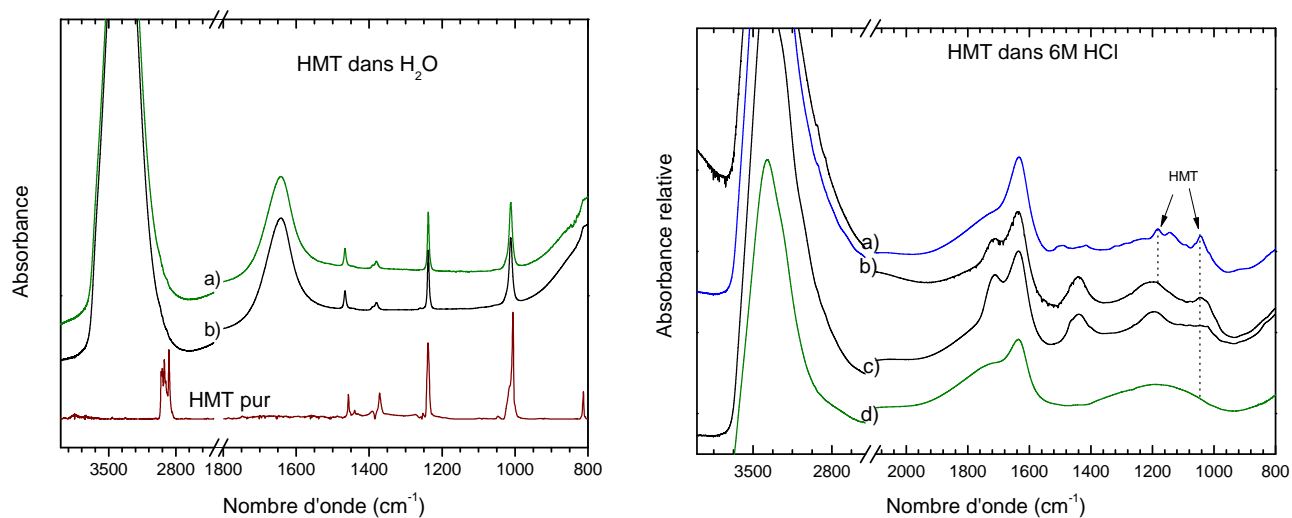


FIGURE 9.3 – Module ATR, présentant l'enclume et l'emplacement du cristal (ZnSe).

### En solution

Dans la figure 9.4 sont présentés les spectres IR des solutions du HMT, 9.4i dans une solution aqueuse (à  $t=0$  et tube C) et 9.4ii dans une solution aqueuse acide (à  $t=0$  et tube 2 et 3).



(i) Spectres ATR du HMT de concentration 0.5 M en solution aqueuse a) à  $t=0$ , b) à  $t= 24h$  à  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (tube C), comparé au spectre pure du HMT.

(ii) Spectres ATR du HMT de concentration 0.5 M en solution acide a) à  $t=0$  dans 6M HCl, b) à  $t= 24h$  à  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  (tube 2), c) à  $t= 24h$  à  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (tube 3) et d) le spectre ATR de la solution de HCl pur.

FIGURE 9.4 – Spectres ATR des solutions avec HMT 0.5 M dans l'eau et dans HCl 6M, après 24 h à différentes températures.

Le spectre du HMT dans l'eau à  $t=0$  est l'addition du spectre du HMT pur et de l'eau, aucune réaction n'est observée (figure 9.4i). Après 24 h à différentes températures, un échantillon de chaque tube est prélevé et analysé en ATR. Nous avons alors observé que pour la solution



## 9.2. PERSPECTIVE : L'HYDROLYSE ACIDE DU HMT

TABLEAU 9.1 – Nombres d'onde et attributions pour les modes de vibration observés dans les solutions de HMT avec 6M d'HCl à t=0 et après 24h à 100°C (tube 3).

	Nombre d'onde	espèce
t=0	1693	HCl/H <sub>2</sub> O
	1635	HCl/H <sub>2</sub> O
	1494	HMT
	1417	HMT
	1190	HMT
	1183	HMT
	1144	HMT
	1042	HMT
	Nombre d'onde	attribution possible
24h, 100°C	1717	$\nu$ C=O
	1637	HCl/H <sub>2</sub> O
	1461	$\delta$ NH
	1441	$\delta$ NH
	1197	$\nu$ CO/CN
	1028	$\nu$ CO/CN

de HMT dans l'eau, à température ambiante (tube A), à 80 °C (tube B) et à 100 °C (tube C), aucun changement n'est observé sur le spectre IR et le HMT ne semble pas avoir réagi (voir le spectre à 100 °C du tube C sur la figure 9.4i b)).

Dans une solution d'acide chlorhydrique (6M), le HMT est caractérisé à t=0 par des bandes larges à 1494, 1417, 1183, 1144, et 1042 cm<sup>-1</sup> sur le spectre ATR (figure 9.4ii a), tableau 9.1). Après 24h, un échantillon de chaque tube est prélevé et analysé en IR par ATR. Les spectres des tubes 2 et 3 sont comparés sur la figure 9.4ii au spectre de référence à t=0 de la solution 6M d'HCl. Le spectre IR du tube 1 (après 24 h à température ambiante) n'est pas présenté car aucun changement n'est observé par rapport au spectre à t=0. Par contre, les spectres IR des tubes 2 (24 h à 80 °C) et 3 (24 h à 100 °C) présentent des différences avec de nouvelles bandes qui apparaissent vers 1700 et 1200 cm<sup>-1</sup> (voir tableau 9.1).

Il semble également que pour le tube 3 (100°C 24 h), la transformation ait été plus rapide car les bandes du HMT ne sont plus observables. Nous avons alors continué l'étude exclusivement sur cet échantillon (tube 3).

### Caractérisation des produits de la réaction

Afin de caractériser plus facilement les produit de la réaction, il est nécessaire d'éliminer l'eau dont les bandes IR masquent celles des produits. Cela est réalisé par un processus de lyophilisation. Ainsi, après prélèvement de 2 mL dans le tube 3 (24 h à 100°C), celui-ci est refroidi et mis sous vide primaire de 2.5 10<sup>-2</sup> mbar pendant environ 24 h afin d'évaporer l'eau.

Après lyophilisation, il apparaît que l'échantillon est bi-phasique (liquide-solide), ainsi pour l'analyser en IR, nous avons enregistré deux spectres dans deux conditions différentes, le pre-

mier en appliquant l'enclume sur l'échantillon (nommé AE=avec enclume) et le second sans l'application de cette enclume (nommé SE=sans enclume). Les spectres AE et SE du tube 3 évaporé sont montrés sur la figure 9.5.

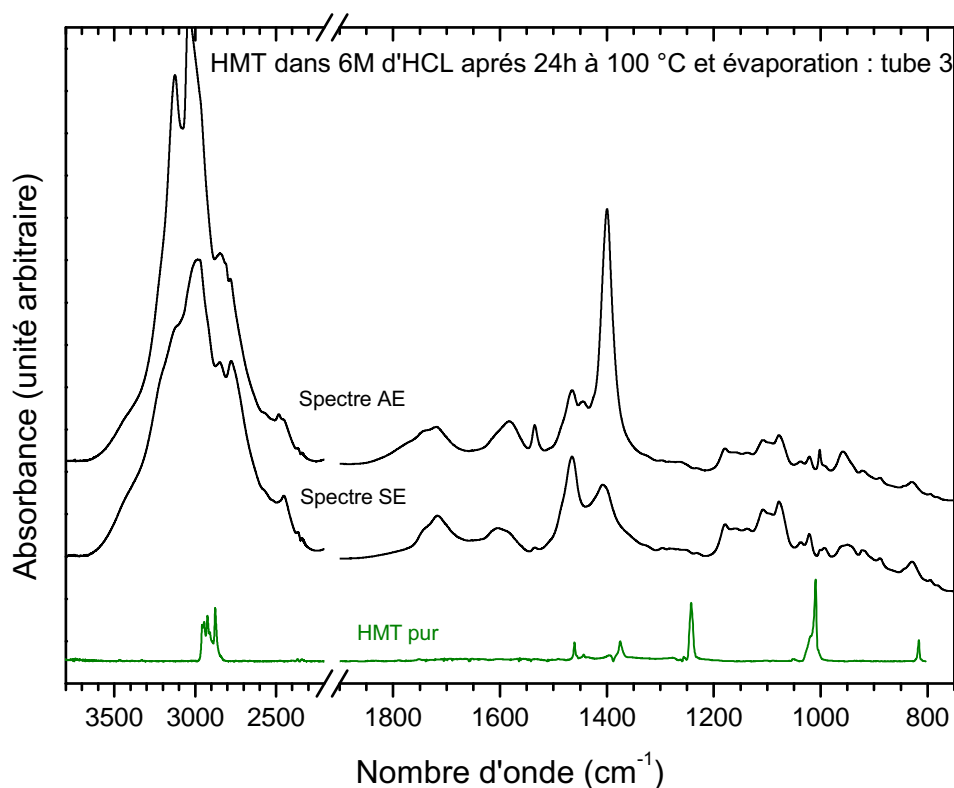


FIGURE 9.5 – Spectres ATR de l'échantillon de HMT+HCl après 24h à 100°C (tube 3), évaporé sous pression réduite pendant 24 h, le spectre AE est celui enregistré en appliquant l'enclume, et le spectre SE est celui sans application de l'enclume. Les spectres sont comparés avec celui du HMT pur.

Des bandes intenses sont dans les deux cas observées dans la région 1600-1300  $\text{cm}^{-1}$  et de nombreuses petites bandes sont observables au delà de 1200 jusqu'à 800  $\text{cm}^{-1}$  (voir la figure 9.5 et le tableau 9.2). Le spectre IR AE (avec l'enclume) montre des bandes intenses localisées à 3130, 3037, 1399 et 1079  $\text{cm}^{-1}$  principalement.

Sur les spectres AE du résidu nous remarquons alors que la bande IR à 1003  $\text{cm}^{-1}$  pourrait correspondre au mode de vibration de l'élongation C-N du HMT. Mais nous ne retrouvons pas la bande à 1235  $\text{cm}^{-1}$  comme nous pouvons le voir sur la figure 9.5. Le HMT pourrait être encore présent dans le résidu mais en quantité tellement faible qu'il en serait indétectable par IR. Sa transformation quasi complète en produits durant les 24h à 100°C est alors plus probable.

Parmi les produits, l'ammoniac et le formaldéhyde apparaissent comme de bons candidats, surtout que plusieurs études relatent en effet leur formation à partir du chauffage de HMT (200-250°C) (Blazevic et al., 1979).

Afin de mieux caractériser les espèces produites, nous avons tenté de séparer les bandes IR de la partie "solide" de notre résidu et celles de la partie "liquide". Pour faire cela nous avons soustrait le spectre AE, du spectre SE et ajusté à zéro les bandes en négatifs (donc celles

obtenues en appliquant l'enclume), obtenant ainsi le spectre de la phase "liquide". Nous faisons de même en inversant l'ordre de soustraction et nous obtenons le spectre de la phase "solide". Dans la figure 9.6 est montré le spectre de la phase "solide" du résidu et celui de la phase "liquide" du résidu.

### Identification de l'ammoniac

Le formaldéhyde n'est malheureusement pas un produit solide ou liquide à température ambiante et ne peut donc plus être présent dans nos échantillons après lyophilisation. Il a pu par contre réagir dans le tube fermé au cours des 24h à 100 °C. L'ammoniac est lui également un gaz à température et pression ambiante mais en présence de HCl dans la solution, il réagit en formant le chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$ , qui est un solide blanc à température et pression ambiante.

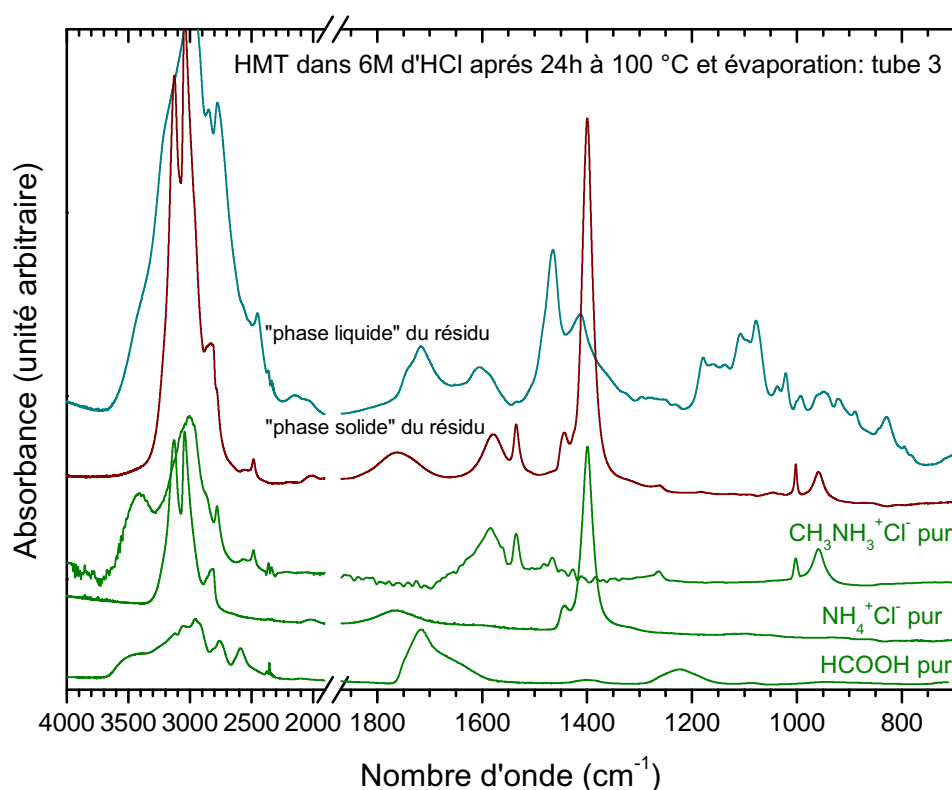


FIGURE 9.6 – Spectres IR des soustractions de spectre IR de l'échantillon 3 avec presse et sans presse afin d'obtenir la "phase solide" du résidu et la "phase liquide" du résidu, comparés au spectre de  $\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$  pur, de  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ , et de  $\text{HCOOH}$  pur.

Pour vérifier la transformation du HMT en ammoniac, nous avons enregistré le spectre de  $\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$  dans les mêmes conditions que nos échantillons avec le module ATR et en appliquant l'enclume (solide). Le spectre du chlorure d'ammonium pur est alors présenté en comparaison avec l'échantillon sur la figure 9.6. Nous observons un parfait accord entre la bande la plus intense caractéristique du chlorure d'ammonium à  $1400\text{ cm}^{-1}$  et l'une des bandes les plus intenses du résidu solide de l'échantillon 3 (figure 9.6, tableau 9.2). De plus, cette bande à  $1400\text{ cm}^{-1}$  et celle à  $1445\text{ cm}^{-1}$  font partie des bandes IR de la "phase solide" du résidu observé

sur le spectre de la figure 9.6 (voir aussi le tableau 9.2).  $\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$  est donc bien un produit de la dégradation du HMT. Puisque l'ammoniac s'est formé, ceci implique que le formaldéhyde aurait dû se former dans la solution et sa non détection indique qu'il a peut être pu réagir ou sublimer lors de l'étape de lyophilisation.

### Identifications de la méthylamine et de l'acide formique

Au cours du siècle dernier, plusieurs études ont montré que le HMT était un précurseur permettant de former de la méthylamine ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) (Werner, 1917; Jones and Wheatley, 1918; Vogel, 1956; Blazevic et al., 1979). Selon les auteurs, la méthylamine serait formée comme présenté dans la figure 9.7, à partir de HMT en solution dans HCl (100 °C 2h).

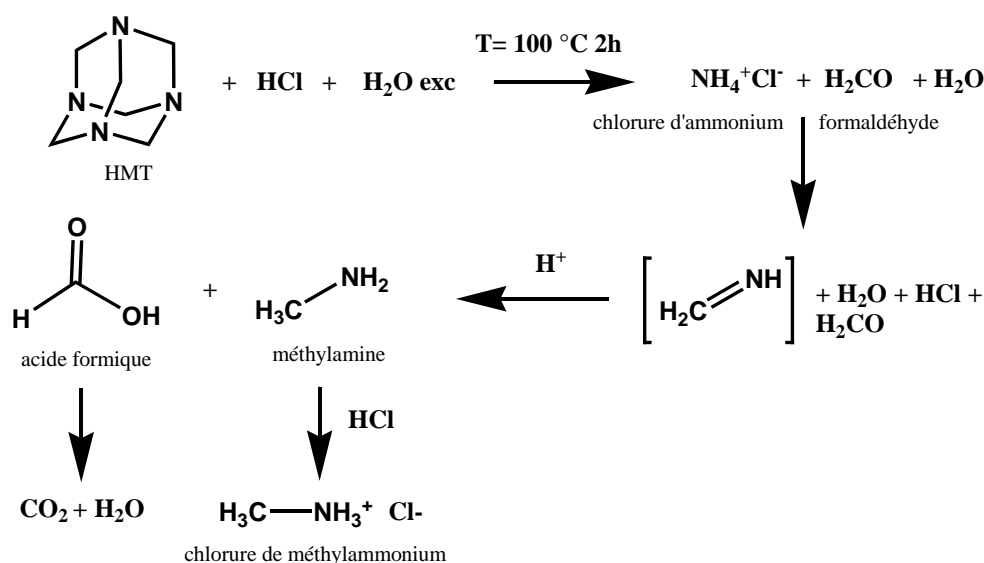


FIGURE 9.7 – Schéma de réaction du HMT en milieu acide aqueux pour la formation de la méthylamine (Werner, 1917; Jones and Wheatley, 1918; Vogel, 1956; Blazevic et al., 1979).

La réaction montre que le HMT en solution acide à 100 °C donne le chlorure d'ammonium (que nous venons de caractériser dans notre échantillon) et le formaldéhyde. Puis, en milieu acide la réaction n'étant pas réversible, le formaldéhyde et le chlorure d'ammonium réagissent pour former la méthylèneimine  $\text{CH}_2\text{NH}$  et de l'eau. Cette imine n'est pas une molécule stable en solution (comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents) et en milieu aqueux-acide elle est rapidement réduite pour donner la méthylamine,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  pendant que le formaldéhyde est oxydé en acide formique. Puis,  $\text{HCOOH}$  peut être partiellement réduit en dioxyde de carbone et en eau au cours de la réaction à 100°C (figure 9.7). Puisque dans la solution, HCl est en forte concentration, la méthylamine est alors complexée sous forme de chlorure de méthylammonium,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$  (solide). Finalement, la réaction menant à la méthylamine est complètement irréversible à partir du HMT.

Ainsi, afin de déterminer si les étapes présentées sur la figure 9.7 ont eu lieu dans notre tube 3 à partir du HMT, nous avons comparé notre spectre IR avec celui du chlorure de méthylammonium et celui de l'acide formique enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales.

## 9.2. PERSPECTIVE : L'HYDROLYSE ACIDE DU HMT

TABLEAU 9.2 – Fréquences et attributions pour l'échantillon 3 de HMT hydrolysé avec HCl et évaporé

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tentative d'attribution	espèce	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tentative d'attribution	espèce
3350	$\nu\text{OH}?$		1274w		
3205	$\nu\text{OH}?$		1266w*	$\delta\text{CH}$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$
3127*	$\nu\text{NH}$	$\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$	1250w		
3042*	$\nu\text{NH}$	$\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$	1184*	$\delta\text{CH}$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$
2985	$\nu\text{CH}$		1179		
2852	$\nu\text{CH}$		1156		
2826*	$\nu\text{CH}$	$\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$	1138		
2790*	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$		1107		
2779	$\nu\text{CH}$		1096		
2485*		$\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$	1079	$\nu\text{C-O/C-N}$	
2450			1038	$\nu\text{C-O/C-N}$	
1767*		$\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$	1018	$\nu\text{C-O/C-N}$	
1719	$\nu\text{COO}$	$\text{HCOOH}$	1001*	$\delta\text{CH}$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$
1604	$\delta\text{NH}_2$		992		
1579*		$\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$	964		
1535*		$\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$	960*	$\delta\text{CH}$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$
1480	$\delta\text{NH/OH}?$		950		
1466	$\delta\text{NH/OH}?$		921		
1445*	$\delta\text{NH}$	$\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$	917		
1416	$\delta\text{NH/OH}?$		888		
1400*	$\delta\text{NH}$	$\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$	843		
1326w			828		
1295w			795		
1284w			782w		

\* : nombre d'onde de la phase "solide". Modes de vibration :  $\nu$  élongations,  $\delta$  cisaillement, w : bandes IR de faibles intensités.

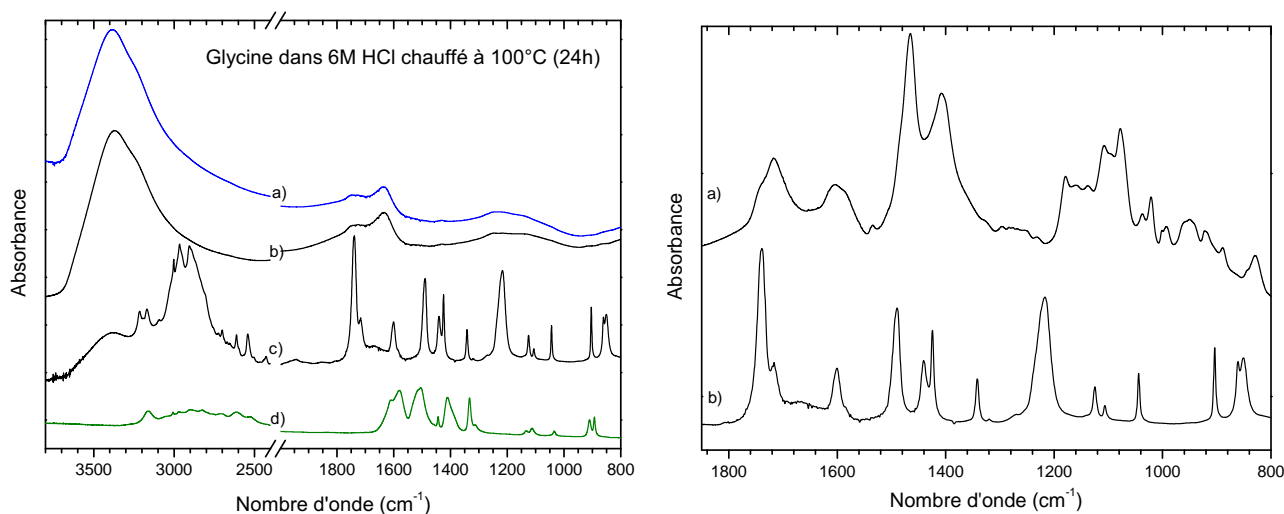
Nous observons alors que les bandes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$  à 1579, 1535, 1045 et 960  $\text{cm}^{-1}$  correspondent parfaitement avec celles de notre échantillon (figure 9.6). Ces bandes IR sont d'ailleurs des composantes de la phase "solide" de l'échantillon (figure 9.6 tableau 9.2). De plus, sur la figure 9.6, nous voyons que l'acide formique pourrait contribuer à la bande large à 1718  $\text{cm}^{-1}$  (tableau 9.2). Nous remarquons également que cette bande est dans la phase "liquide" du résidu (l'acide formique étant un liquide à pression et température ambiante). Par ailleurs, lors de l'évaporation,  $\text{HCOOH}$  étant un composé volatil, une partie s'est certainement évaporée. En effet, sur le spectre avant évaporation, figure 9.4ii,  $\text{HCOOH}$  pourrait être à l'origine des bandes observées à 1717 et 1200  $\text{cm}^{-1}$ . La bande large à 1200  $\text{cm}^{-1}$  n'est d'ailleurs plus observée après évaporation de l'échantillon. Le produit de la dégradation de l'acide formique, le dioxyde de carbone n'a par contre pas pu être identifié. Le  $\text{CO}_2$  a en effet pu s'évaporer dès l'ouverture du tube, ou alors l'acide formique ne s'est pas dégradé.

### Recherche de la glycine

Pour tenter de valider l'étude de Wolman et al. (1971), nous avons cherché des traces de glycine dans notre échantillon. Pour cela nous avons d'abord testé l'influence de la glycine en milieu acide aqueux (6M HCl) chauffé à 100 °C, tube 4. Après 24h, 2 mL de solution de glycine sont prélevés pour lyophilisation tandis que le spectre ATR en solution est enregistré. Le résidu obtenu du tube 4 est un solide blanc, sec. La figure 9.8i montre les spectres IR obtenus en solution (a) à t=0 et b) après 24h à 100°C) et celui après évaporation de l'eau c). Le spectre d) est celui de la glycine (Aldrich) qui est sous sa forme neutre zwitterionique  $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ . Le spectre enregistrée après 24h à 100 °C de la solution de glycine est nettement différent du spectre enregistré à t=0, attestant d'une réactivité de la glycine en solution acide. En effet en présence de HCl en solution, la glycine se complexe, formant le chlorure de glycinate  $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}.\text{Cl}^-$  dont les fréquences observées sont reportées dans le tableau 9.3 (Rosado et al., 1998).

Nous comparons alors le chlorure de glycinate obtenu avec le spectre du résidu obtenu à partir de l'hydrolyse acide du HMT (figure 9.8ii) entre 1850 et 800  $\text{cm}^{-1}$ . Nous observons alors que les bandes les plus intenses de  $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}.\text{Cl}^-$  ne sont pas bien reproduites, et de plus sur le spectre IR de la phase "solide" du résidu (figure 9.6) aucune de ces bandes n'est observée.

Par ailleurs, dans leurs études Wolman et al. (1971) montraient que le total d'acides aminés détectés représentait entre 0.02 et 0.005% en masse d'azote initial. Ainsi si la glycine s'est formée dans le résidu et malgré une grande quantité de HMT initial dans notre échantillon, nous aurons sûrement des difficultés à la détecter en infrarouge, il faudrait utiliser des techniques analytiques plus sensibles.



(i) Spectres IR en ATR de 0.5 M de glycine dans 6M de HCl a) à  $t=0$  en solution b)  $t=24$  h à  $100$  °C en solution c)  $t=24$ h  $100$  °C après évaporation et récupération d'un solide blanc, d) comparaison avec le spectre ATR de la glycine neutre sous forme zwitterionique,  $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$

(ii) Spectre IR entre  $1850$  et  $800$   $\text{cm}^{-1}$  du résidu a) obtenu de la solution d'HMT dans 6M d'HCl après chauffage à  $100$  °C (24h) et évaporation, b) obtenu de la solution de glycine dans 6M d'HCl chauffé à  $100$  °C (24h) et évaporé.

FIGURE 9.8 – Spectre ATR de la solution avec la glycine (0.5 M) dans HCl 6M, recuit durant 24 h à  $100$ °C puis évaporé et comparé avec le spectre du résidu obtenu du tube 3 (HMT dans 6M HCl).

TABLEAU 9.3 – Fréquences IR et attributions pour l'échantillon de glycine avec HCl, évaporé, tube 4,  $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}.\text{Cl}^-$

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution
3384	$\nu(\text{OH})$	1601	$\delta_{as}\text{NH}$
3214	$\nu(\text{NH}_3)$	1490	$\delta_s\text{NH}$
3173	$\nu(\text{NH}_3)$	1441	$\nu\text{C-O}$
2968	$\nu(\text{NH}_3)$	1422	$\delta_s\text{CH}_2$
2899	$\nu(\text{NH}_3)$	1343	$\omega\text{CH}_2$
2704	$\nu(\text{NH}_3)$	1218	$\delta\text{COH}$
2616	$\nu(\text{NH}_3)$	1128/1104	$\rho\text{NH}_3$
2540	$\nu(\text{NH}_3)$	1041	$\nu\text{C-N}$
1739	$\nu\text{C=O}$	905	$\rho\text{CH}_2$
1718	$\nu\text{C=O}$	851-862	$\nu\text{C-C/C-O}$

Référence : Rosado et al. (1998). Modes de vibration :  $\nu$  élongation,  $\delta$  cisaillement,  $\rho$  balancement,  $\omega$  déformation, as : anti-symétrique, s : symétrique.

### 9.2.3 Discussion/Perspective

Ce préambule sur l'étude de l'hydrolyse acide du HMT nous montre qu'un certain nombre de molécules est formé à partir du HMT. Il s'agit du chlorure d'ammonium, du chlorure de méthylammonium, de l'acide formique, et indirectement du formaldéhyde. Cependant, toutes les bandes IR du spectre n'ont pas pu être attribuées et particulièrement pour la phase "liquide" du résidu (voir les figures 9.5, 9.6 et le tableau 9.2), et nous avons donc d'autres produits dans notre échantillon que nous ne pouvons pas actuellement identifier. Nous sommes finalement limités par notre technique d'analyse pour déterminer la nature des autres produits. Afin de mener à son terme cette étude sur l'hydrolyse acide (HCl) du HMT, une analyse par la technique de chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) serait beaucoup plus efficace pour identifier les produits présents en faibles quantités.

Néanmoins il est intéressant de montrer que le HMT, après hydrolyse acide (tels l'extraction subie par les échantillons de météorites et comètes), se dégrade (presque) complètement et forme plusieurs molécules, autres que les acides aminés (que nous n'avons cependant pas pu prouver ici), et que ces précurseurs pourront sans doute par la suite conduire à des acides aminés. Cette dégradation implique que le HMT ne pourra pas être détecté dans les échantillons de comètes ou météorites analysés après une hydrolyse acide.

Des études portant sur l'hydrolyse acide des trimères FMT et AAT seraient également intéressantes afin de déterminer si la réactivité que nous avons pu déterminer pour HMT est identique. En effet, le AAT pourrait en s'hydrolysant former le chlorure d'éthylammonium, et l'acide acétique, alors que le FMT pourrait former le chlorure de diméthylammonium et l'acide formique.

Il est de plus à noter que la méthylamine et l'éthylamine sont des amines qui ont été détectées dans les échantillons de la comète Wild 2 avec et sans hydrolyse acide (Glavin et al., 2008).

A partir du HMT, la formation d'acides aminés (comme l'ont montré Wolman et al. (1971)) ne se réaliserait peut être pas *via* la réaction de Strecker puisque le HCN n'est pas détecté dans notre expérience. Une voie alternative pourrait être la réaction des amines avec le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), qui est le produit de la dégradation de l'acide formique et de l'acide acétique. Ainsi puisqu'en solution acide la dégradation du HMT forme de la méthylamine et potentiellement du CO<sub>2</sub>, la formation de la glycine, *via* l'acide méthylcarbamique (CH<sub>3</sub>NHCOOH) et l'isomérisation de ce dernier, formant la glycine, pourrait être possible à 100 °C dans un milieu fortement acide. Une analyse par GC-MS pourrait confirmer la présence de la glycine et autres acides aminés dans notre échantillon s'ils sont formés à partir du HMT.







# Conclusions générales et perspectives

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié l'influence de l'irradiation par des photons VUV à basse température (10 K) et du réchauffement (entre 10 et 300 K) sur des analogues de glace interstellaire, dans le but de comprendre le rôle que joue chacun de ces processus dans la transformation de la matière (glace vers résidu réfractaire) qui accompagne l'évolution stellaire. En effet, durant la phase de réchauffement qui conduit un nuage moléculaire dense à la formation d'une protoétoile, le manteau de glace va être altéré sous l'effet de différents processus énergétiques (chauffage de 10 à 200-300 K, rayons VUV, rayons cosmiques). Il en résulte que la composition de la phase solide va être modifiée et que la désorption thermique va entraîner un enrichissement de la phase gazeuse en molécules qui pourraient être détectées en radioastronomie.

Notre étude montre que le manteau de glace est loin d'être inerte chimiquement et que de nouvelles molécules peuvent être induites par des réactions initiées par un réchauffement des glaces sur une gamme de température de 10 à 300 K. Ce type de réactions a été jusqu'à présent fort peu étudié et c'est pourquoi nous lui avons consacré une grande partie de ce manuscrit.

Notre première étude a porté sur la formation de la molécule d'héxaméthylènetétramine (HMT,  $C_6H_{12}N_4$ , *chapitre 5*), qui est un des composants majoritaires des résidus de laboratoire formés à partir d'analogues de glace composés de  $H_2O : CH_3OH : NH_3$ , irradiés à basse température par des photons UV et réchauffés. Nous nous sommes intéressés à son mécanisme de formation. Partant du postulat que le formaldéhyde était la molécule clé pour la formation du HMT, Bernstein et al. (1995), nous avons montré que l'irradiation UV du système  $H_2CO : NH_3$  en proportions 3 :1 ou 1 :3 mène après irradiation UV à basse température puis réchauffement à température ambiante au POM (polyoxyméthylène) ou au HMT, respectivement. En étudiant les spectres IR après irradiation à 25 K, dans le système  $H_2CO : NH_3$  1 :3 en particulier, nous avons notamment remarqué la formation de l'acide formique (formé également dans le système  $H_2CO : NH_3$  3 :1 mais en plus faible quantité). Le HMT n'étant pas observé après irradiation à 25 K nous en avons déduit que son processus de formation devait être lié au réchauffement de l'analogue de glace entre 25 K et 300 K. Nous avons ainsi montré qu'en partant d'un analogue de glace contenant du formaldéhyde, de l'ammoniac et de l'acide formique, réchauffé entre 20 K et 330 K, le HMT était observé dans le résidu à 330 K. A partir de là, nous avons déterminé son mécanisme de formation avec précision à l'aide d'analyses par spectrométrie infrarouge et spectrométrie de masse ainsi que des calculs quantiques. Les intermédiaires successifs sont l'aminométhanol ( $NH_2CH_2OH$ ), la méthylènimine ( $CH_2NH$ ), et la triméthylènetriamine (TMT), qui est alors le dernier intermédiaire avant la formation du HMT. L'acide formique fut identifié comme catalyseur indispensable pour toutes les étapes de la formation du HMT (déshydratation de l'aminométhanol, activateur de la méthylènimine qui n'est alors pas observé et du TMT). La formation du HMT n'est observée qu'à une température de 290 K, dans nos conditions expérimentales, et cela en raison de la haute barrière énergétique nécessaire à la décomposition du TMT ( $90 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Un co-produit de la réaction a également été identifié pour la première fois, il s'agit d'un polymère de la méthylènimine, le polyméthylènimine PMI, présent dans le résidu à 330 K. Le rôle de ce polymère PMI est important car il permet de piéger le HMT dans le résidu à une température supérieure à sa température de

sublimation en phase solide à l'état pur (260 K).

Nous avons ensuite poursuivi cette étude, qui montrait l'importance de l'effet thermique dans les glaces interstellaires pour la formation de HMT, en étudiant d'autres systèmes contenant des molécules détectées dans les glaces du MIS (*Chapitre 6*).

- Nous avons tout d'abord étudié le système formaldéhyde/méthylamine, dans un analogue de glace réchauffé. La réaction initiée par un chauffage de cet analogue conduit à la formation d'un aminoalcool, le N-méthylaminométhanol. Une molécule plus réfractaire que l'eau, et formée pour la première fois dans un analogue de glace, avec une faible barrière d'activation ( $1.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). La photolyse UV de cette molécule mène à la formation du N-méthylformamide. Nous avons alors montré à l'aide d'un modèle numérique que le N-méthylaminométhanol peut être facilement formé dans des glaces interstellaires après seulement  $10^3$  années à 30 K et en présence d'un faible flux de photons ( $10^3 \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  et en prenant en compte la diffusion des espèces). Une photodégradation est observée après  $10^7$  années à 30 K et il en résulte la formation du N-méthylformamide. La méthylamine est alors complètement consommée après  $10^5$  ans. Cette forte réactivité pourrait expliquer sa non-détection dans les glaces interstellaires du MIS. De plus, par analogie avec notre étude sur le HMT, nous avons réalisé un analogue de glace contenant du formaldéhyde, de la méthylamine et de l'acide formique. Il est apparu qu'au cours du réchauffement de cette glace entre 20 K et 300 K, le N-méthylaminométhanol se déshydratait en présence de l'acide formique pour conduire à l'imine, la N-méthyl-méthylènimine, qui ne fut pas observée (tout comme la méthylènimine). Cette imine polymérise en fait très rapidement en présence d'acide formique conduisant à la formation d'un trimère, le FMT (formaldéhyde-méthylamine trimère,  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$ ) et également à un polymère de la N-méthyl-méthylènimine, le polyméthyl-méthylènimine PMMI. Ces deux molécules sont plus réfractaires que l'eau ( $T_{\text{sublimation}}$  260 K pour FMT et 370 K pour le PMMI). Cet aminoalcool et ce trimère sont formés pour la première fois dans des analogues de glace interstellaire et ils pourraient être incorporés dans les corps parents de météorites, où il serait intéressant de les chercher.
- Puis nous avons étudié le système acétaldéhyde/ammoniac, dans un analogue de glace réchauffé. En 2010, Duvernay et al. (2010) ont montré que la réaction conduisait à la formation d'un aminoalcool chiral, l' $\alpha$ -aminoéthanol. Nous avons montré qu'en présence d'acide formique, l'aminométhanol se déshydratait pour mener à l'éthanimine ( $\text{CH}_3\text{CHNH}$ ). L'éthanimine a été détectée récemment en phase gazeuse et nous montrons ici une nouvelle voie de formation possible dans les glaces du MIS. Au cours du réchauffement, cette imine polymérise en présence d'acide pour aboutir à la formation du trimère de l'acétaldéhyde-ammoniac (AAT,  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$ ). Nous n'avons pas observé de polymère issus de l'imine ou de l'acétaldéhyde. AAT est également une molécule réfractaire, formée pour la première fois dans un analogue de glace. Il est l'isomère de position du FMT et pourrait également être recherché dans des comètes ou dans les corps parents de météorites.
- Nous avons conclu par l'étude du système méthylamine/acétaldéhyde qui est encore en cours d'investigation dans le laboratoire. Cette étude a montré que suivant le rapport méthylamine/acétaldéhyde, différents produits peuvent être formés. Un nouvel aminoalcool le  $\alpha$ -(N-méthyl)aminoéthanol est mis en évidence à partir d'un mélange avec excès de

méthylamine, résultant d'un mécanisme d'addition nucléophile. En présence d'un excès d'acétaldéhyde dans le mélange, celui-ci polymérise et cyclise en son trimère, le paraldéhyde ( $C_6H_{12}O_3$ ) mais aussi en un polymère linéaire qui pourrait être le polyacétaldéhyde. Cette réactivité à nouveau forte de la méthylamine avec l'acétaldéhyde pourrait contribuer à la raison de sa non-détection dans les glaces IS.

Toutes les réactions que nous avons étudiées au cours de cette thèse montrent l'influence de l'effet thermique sur la composition chimique d'un analogue de glace interstellaire et en particulier pour la formation de molécules organiques complexes. Nous pouvons déduire de ces études que l'orientation vers l'un ou l'autre de ces produits dépend de la composition chimique initiale du mélange. Il est en effet important de considérer les différentes propriétés chimiques d'une molécule (électrophile, nucléophile, base, acide) qui peuvent entraîner une réactivité thermique en phase solide.

Plusieurs implications astrophysiques et exobiologiques découlent de nos études (*Partie IV*), dont nous présentons les résultats dans les quatre points suivants.

- Nous avons montré que le mécanisme de formation du HMT dans des glaces "spécifiques" simplement chauffées (chapitre 5) est identique à celui se déroulant dans un analogue de glace "classique" composé de  $CH_3OH : H_2O : NH_3$ , irradié à 25 K par des photons UV et réchauffé jusqu'à 300 K. L'étape d'irradiation dans l'analogue de glace "classique" s'est révélée seulement nécessaire pour la formation du formaldéhyde et de l'acide formique, provenant de la photolyse du méthanol. Cette étude comparative met en avant l'importance de bien différencier les transformations chimiques induites par les processus d'irradiation UV par rapport aux processus de réchauffement. Nous montrons alors que le HMT pourrait être formé dans un environnement astrophysique où la température est d'environ 200 K, alors que le TMT pourrait être formé dans un environnement à une température de 130 K, et l'aminométhanol à une température de 20 K. HMT pourrait donc être considéré comme un bon indicateur de l'évolution chimique des glaces et sa détection, ainsi que celle de ses précurseurs (TMT, aminométhanol) pourront donner des informations précieuses sur les conditions de température (maximum et minimum) que subissent ces grains.
- Dans nos études nous avons caractérisé plusieurs aminoalcools, formés par réaction thermique entre  $NH_3$  ou  $CH_3NH_2$  et  $H_2CO$  ou  $CH_3CHO$ , qui pourraient contribuer aux bandes d'absorption IR dans la zone de 5 à 8 micron des spectres IR astrophysiques, collectés dans la ligne de visée de protoétoiles, tel W33A. La contribution des aminoalcools devrait être prise en considération dans des objets où les gammes de températures rencontrées peuvent être comprises entre 20 et 120 K.
- Les acides aminés sont des molécules très recherchées dans le MIS et plusieurs mécanismes sont proposés pour expliquer leur formation. Une des voies les plus connues est la réaction de Strecker, entre un aldéhyde, l'ammoniac et le cyanure d'hydrogène menant successivement à une imine, puis à l'aminonitrile qui par hydrolyse forme l'acide aminé correspondant. Nous proposons alors les aminoalcools et les trimères cycliques, que nous avons étudiés au cours de cette thèse, comme de possibles précurseurs qui en présence de HCN conduiraient à la formation des acides aminés correspondant (la glycine, la sarcosine, l'alanine et la N-méthyl-alanine). Ces quatre acides aminés font partie des

molécules organiques détectées dans les météorites et comètes ainsi que dans les résidus de laboratoire après extraction par hydrolyse acide.

- HMT étant une molécule commune dans tous les résidus de laboratoire, elle pourrait être incorporée dans des objets tels que les comètes/astéroïdes mais aussi les météorites pour être ensuite délivrée sur la Terre primitive. Dans ces conditions, l'étude de son hydrolyse acide a été envisagée et a permis de montrer que le HMT était complètement dégradé en  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{HCOOH}$ , qui peuvent en présence de  $\text{HCN}$  ou de  $\text{CO}_2$  être une source potentielle d'acides aminés. Ainsi la détection du HMT dans des échantillons cométaires ou météoritiques après extraction par hydrolyse acide semble très compromise.

En résumé, tous nos travaux ont montré l'importance de considérer les effets thermiques sur les glaces interstellaires comme initiateurs de réactivités chimiques pour la formation de molécules organiques complexes. Ces dernières pouvant alors être des précurseurs des "briques de la vie".

En perspective, il serait donc très intéressant de poursuivre ces études mécanistiques sur l'effet thermique en couplage avec des irradiations par des photons UV.

De plus, l'implantation des réactions thermiques dans les codes de simulations gaz-grains, qui ont pour but de décrire l'évolution chimique de la matière du MIS, viendrait compléter les différentes voies de formation de molécules et les différents processus qui oeuvrent dans le MIS. En effet très peu de données concernant les effets thermiques pour la formation de molécules sont prises en compte dans les simulations numériques et le développement du code Marseille ICe Code (MICCO) par le docteur Patrice Theulé au sein de l'équipe SDM du PIIM a été conçu dans cette optique. Il est donc nécessaire de déterminer pour cela les énergies d'activation, de formation et de désorption des réactifs et des produits.

Par ailleurs, les missions spatiales futures concernant l'étude des noyaux cométaires vont certainement apporter de nouvelles informations sur la composition des glaces cométaires et la complexité atteinte, ainsi que les températures atteintes en surface ou en profondeur du noyau. La mission Rosetta est l'une d'elles et arrivera en 2014 sur la comète Churyumov-Gerasimenko. Elle a pour mission de déterminer la composition de l'atmosphère cométaire à l'aide de l'orbiteur Rosetta mais aussi de la composition chimique du noyau grâce à l'atterrisseur Philae. Nos résultats devront alors être comparés avec les données qui seront collectées par cette mission en particulier pour la recherche des molécules telles que les polymères (POM, PMI, PMMI) mais aussi les acides aminés, le HMT et ses précurseurs.

Une autre mission spatiale, appelée Vitrine, apportera des données sur la photochimie de molécules en orbite (au niveau de la station spatiale internationale) et sera surtout l'occasion de pouvoir étudier dans des conditions d'irradiation UV plus réalistes, le comportement de ces analogues de glace ainsi que la dégradation des polymères (comme par exemple le PMI) ou des structures cycliques comme le HMT et les trimères (AAT, FMT). Nous pourrons alors comparer les études de laboratoire sur des analogues de glace photolysés avec celles réalisées en orbite. Le projet Vitrine est en cours de développement par le Centre National des Études Spatiales (CNES).

Toutes ces études en laboratoire ou dans l'espace ont le même objectif qui est de mieux connaître et comprendre l'origine de la matière exogène, pouvant avoir été apportée sur la Terre primitive par les comètes et météorites.

# Annexes





# Sections efficaces d'absorption intégrée.

Les sections efficaces d'absorption intégrée utilisées dans le cadre de cette thèse sont reportées dans le tableau suivant. Les forces de bande sont calculées grâce à la relation suivante (voir partie expérimentale) :

$$N_x = \frac{2.3 \times \int A \bar{\nu} d\bar{\nu}}{2 \times \mathcal{A}_x}$$

Molécule	Mode de vibration	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	$\mathcal{A}$ cm molécule <sup>-1</sup>	Réf.
CO	$\nu\text{C}\equiv\text{O}$	2139	$1.1 \cdot 10^{-17}$	Gerakines et al. (1995)
CO <sub>2</sub>	$\nu\text{CO}_2$	2343	$7.6 \cdot 10^{-17}$	Gerakines et al. (1995)
NH <sub>3</sub>	mode parapluie	1110	$1.3 \cdot 10^{-17}$	Kerkhof et al. (1999)
CH <sub>3</sub> OH	$\nu\text{CO}$	1031	$1.8 \cdot 10^{-17}$	Hudgins et al. (1993)
HNCO	$\nu\text{NCO}$	2234	$7.8 \cdot 10^{-17}$	Van Broekhuizen et al. (2004)
OCN <sup>-</sup>	$\nu\text{NCO}$	2160	$1.3 \cdot 10^{-16}$	Van Broekhuizen et al. (2004)
NH <sub>2</sub> COOH	$\nu\text{CO}$	1688	$5 \cdot 10^{-18}$	Bossa et al. (2008a)
HCOOH	$\nu\text{CO}$	1715/1632	$6.7 \cdot 10^{-17}$	Bisschop et al. (2007b)
CH <sub>4</sub>		1302	$3.8 \cdot 10^{-18}$	Hudgins et al. (1993)
POM	$\nu\text{CO}$	944	$3 \cdot 10^{-17}$	Schutte et al. (1993)
H <sub>2</sub> CO	$\nu\text{CO}$	1722	$9.6 \cdot 10^{-18}$	Schutte et al. (1993)
	$\delta\text{CH}_2$	1495	$3.9 \cdot 10^{-18}$	Schutte et al. (1993)
HCOO <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$\nu\text{COO}^-$	1585	$1 \cdot 10^{-16}$	Schutte et al. (1999)
	$\delta\text{CH}$	1389	$8 \cdot 10^{-18}$	Schutte et al. (1999)
	$\delta\text{CH}$	1350	$1.7 \cdot 10^{-17}$	Schutte et al. (1999)
HMT	$\nu\text{CN}$	1007	$5 \cdot 10^{-18}$	Bernstein et al. (1995)
	$\nu\text{CN}$	1237	$3.4 \cdot 10^{-18}$	Bernstein et al. (1995)
	$\delta\text{CH}$	1458	$7 \cdot 10^{-19}$	Bernstein et al. (1995)
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	$\nu\text{CO}/\text{CN}$	1012	$3.5 \cdot 10^{-17}$	Bossa et al. (2009b)
	$\delta\text{CH}_2/\text{OH}$	1482	$7 \cdot 10^{-18}$	Bossa et al. (2009b)
	$\delta\text{NH}_2$	1620	$4.6 \cdot 10^{-18}$	Bossa et al. (2009b)
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	$\omega\text{NH}_2$	896	$1.1 \cdot 10^{-17}$	Holtom et al. (2005)
	$\rho\text{CH}_3$	1156	$1.5 \cdot 10^{-18}$	Holtom et al. (2005)
	$\delta\text{NH}_2$	1615	$4.3 \cdot 10^{-18}$	Holtom et al. (2005)



# Qu'est ce qu'une hydrolyse acide ?

---

L'extraction des molécules organiques développée pour la détection d'acides aminés, à partir d'un fragment de comète ou de météorite, consiste en une hydrolyse acide et est commune pour l'ensemble de ces études. Cette procédure fut mise en place lors du retour des échantillons provenant de la lune en 1970, pour l'analyse d'acides aminés (Hare et al., 1970) et remise à jour par Glavin et al. (2006).

L'extraction se déroule en plusieurs étapes :

- i. les échantillons sont broyés pour former une poudre, utilisant du matériel stérile ( chauffé à 500°C pendant 24 h) pour éviter toute contamination terrestre ;
- ii. la poudre est ensuite diluée dans de l'eau avec un ratio allant de 2 :1 jusqu'à 4 :1 en masse, puis placée dans une ampoule scellée pour une extraction à 100°C à reflux pendant 24h ;
- iii. la partie soluble est ensuite extraite de la partie insoluble et lavée plusieurs fois ;
- iv. cette partie soluble est ensuite séchée puis soumise à des vapeurs d'acide chlorhydrique à une concentration de 6 mol L<sup>-1</sup> dans une ampoule scellée pendant 24h ;
- v. la dernière étape est un lavage de la partie soluble pour enlever toute trace d'acide chlorhydrique, et redilution dans différents solvants pour une analyse par GCMS, LCMS, HPLC et autre types. Pour certaines analyses une dérivatisation est nécessaire pour détecter les acides aminés. Elle consiste à greffer un groupement chimique aux molécules d'acide aminé pour être détectable.

Les techniques d'analyses et de purifications ont bien évolué depuis 40 ans, tandis que la technique d'extraction n'a pas changé. De nombreuses études ont montré que sans l'étape d'hydrolyse acide iv, la quantité d'acides aminés détectée était faible et que le composé majoritaire était la glycine.

Néanmoins, si l'hydrolyse acide n'a pas lieu, de nombreuses molécules organiques sont détectées, comme des amines, des alcools, des acides carboxyliques et pourraient être les précurseurs des acides aminés détectés après hydrolyse.

L'étape d'hydrolyse acide pour l'analyse des échantillons est donc suspectée pour transformer les molécules organiques présentes.



# Calculs quantiques complémentaires pour l'étude sur le mécanisme de formation du HMT (chapitre 5)

Les deux figures C.1 et C.2 sont les profils d'énergie potentielle de la formation de l'aminométhanol ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) et de l'imine ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ) en phase gazeuse, sans acide formique.

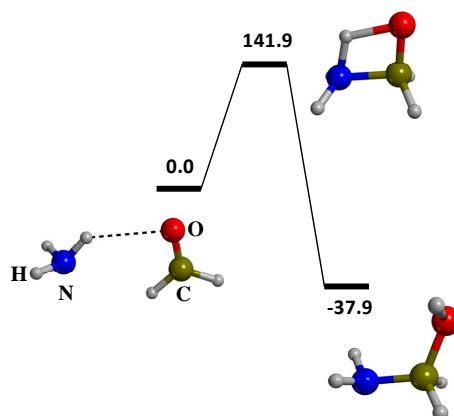


FIGURE C.1 – Calcul B3LYP/6-311++G(d,p) des surfaces d'énergie potentielle à 0 K pour la formation en phase gazeuse de l'aminométhanol à partir de la réaction  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Unité en  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

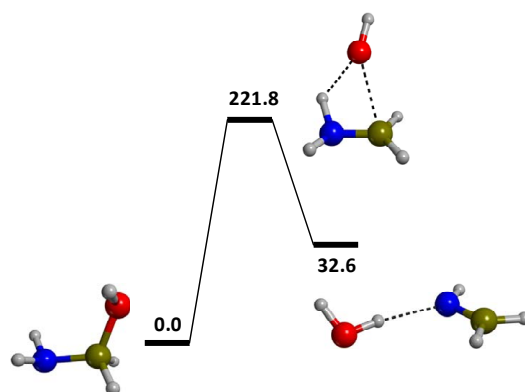


FIGURE C.2 – Calcul B3LYP/6-311++G(d,p) des surfaces d'énergie potentielle à 0 K pour la déshydratation en phase gazeuse de l'aminométhanol menant à la méthylèneimine, à partir de la réaction  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$ . Unité en  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

## ANNEXE C. CALCULS QUANTIQUES COMPLÉMENTAIRES POUR L'ÉTUDE SUR LE MÉCANISME DE FORMATION DU HMT (CHAPITRE 5)

Les spectres IR présentés sur la figure C.3 sont calculés à partir des structures données sur chaque spectre. Ces calculs avaient pour but de déterminer la structure possible du dernier intermédiaire avant le HMT. Cet intermédiaire fut finalement déterminé comme étant  $\text{TMTH}^+$  dont le spectre IR est présenté dans le chapitre 5. Les spectres IR sur les figures suivantes sont ceux d'espèces avec des groupements  $\text{CH}_2\text{NH}$  additionnels sur  $\text{TMTH}^+$ , donc le but de confirmer à nouveau que le TMT est bien le dernier intermédiaire stable avant HMT.

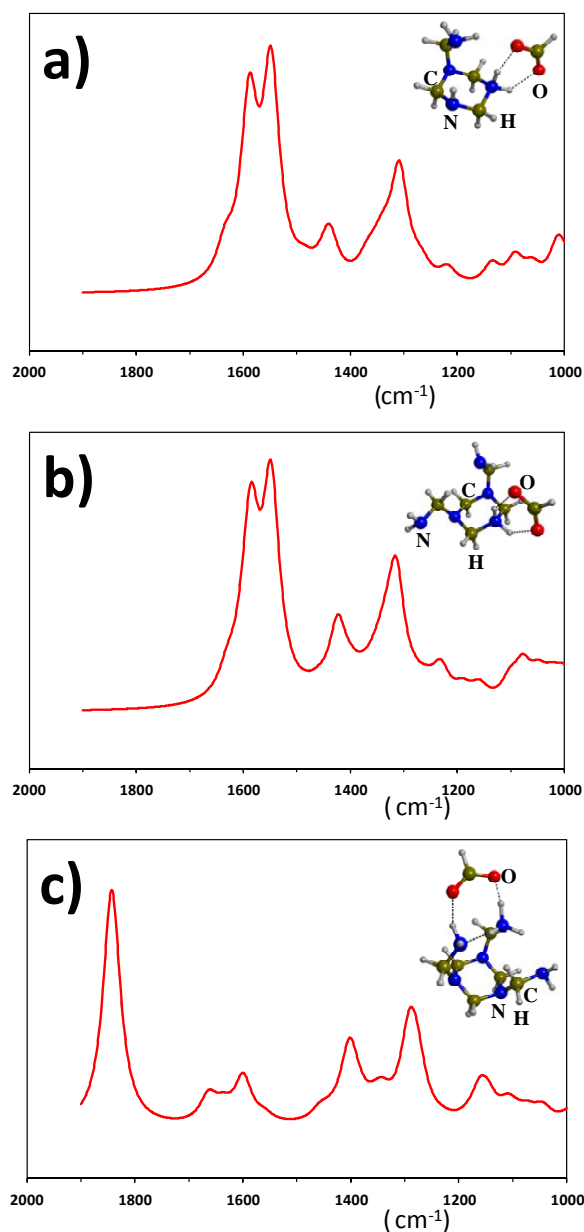


FIGURE C.3 – Calculs B3LYP de spectre IR des candidats possibles pour l'identification du sel  $\text{HCOO}^- \text{XH}^+$  observé expérimentalement : a), b) et c) sont l'addition successive d'une, deux ou trois molécules de  $\text{CH}_2\text{NH}$  sur  $\text{TMTH}^+$  respectivement.

La figure C.4 montre les calculs B3LYP pour la réaction de condensation de l'imine menant à  $\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{NH}_2$  en phase gazeuse, sans et avec acide formique, puis la formation du TMT à partir de la condensation de trois molécules de  $\text{CH}_2\text{NH}$ .

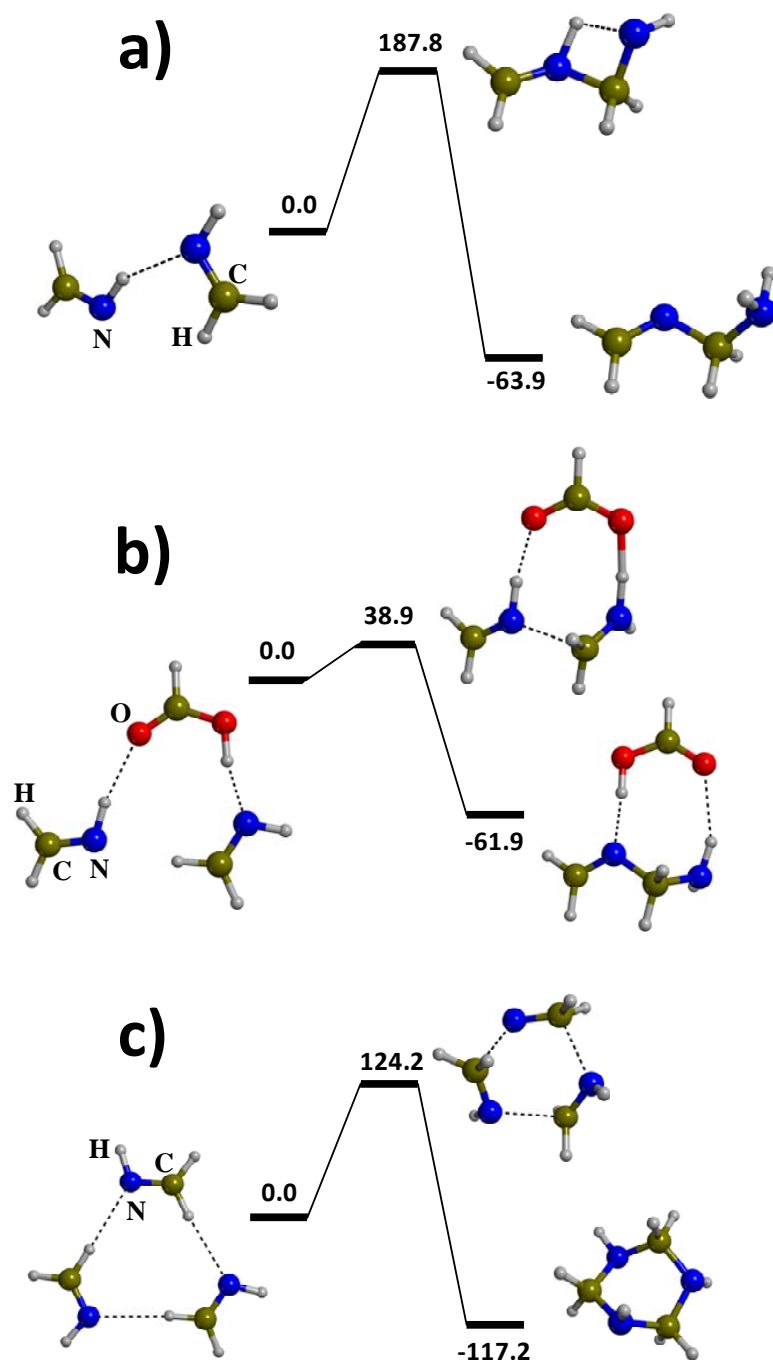


FIGURE C.4 – Calculs B3LYP des surfaces d'énergie potentielle à 0 K de la réaction entre deux  $\text{CH}_2\text{NH}$  en phase gazeuse a) et en présence d'acide formique b). Formation de la triméthylènetriamine par la condensation de trois molécules de  $\text{CH}_2\text{NH}$  c). Unité en  $\text{kJ mol}^{-1}$ .





# Principe de la spectroscopie infrarouge

---

La méthode utilisée dans ces études pour exciter et détecter les transitions vibrationnelles d'une molécule est la spectroscopie d'absorption dans le moyen infrarouge. Cette méthode est rapide et non destructrice et permet de réaliser des analyses *in situ* de l'échantillon. Le principe est l'irradiation de l'échantillon par un continuum de radiation infrarouge (13000 -40  $\text{cm}^{-1}$ ), région qui comprend la zone du moyen infrarouge de 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , provoquant des transitions entre les différents niveaux vibrationnels d'une molécule. Nous obtenons alors les bandes d'absorption propres à une espèce suivant la longueur d'onde ( $\lambda$ ,  $\mu\text{m}$ ) ou le nombre d'onde ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ).

## Modes de Vibration

Le nombre de modes de vibration d'une molécule de N atomes peut être déterminé grâce à ses degrés de liberté. Chacun des atomes a trois déplacements possibles et le total de 3N mouvement de liberté d'une molécule inclut les mouvements de vibration, de translation et de rotation. Cependant, chaque translation dans un espace tridimensionnel implique trois modes indépendants et distincts de translation. Et de plus, la rotation d'une molécule linéaire entraîne deux modes de rotation distincts suivant l'axe de rotation et trois modes de rotation distincts pour une molécule non linéaire. Ainsi nous définissons 3N-5 modes de vibration possibles pour un molécule linéaire, et 3N-6 modes de vibration pour une molécule non linéaire. Dans ces modes de vibrations sont comptés les modes d'élongation et les modes de déformation. La figure D.1 illustre les principaux modes de vibration possibles pour une molécule, qui ont été utilisés dans les attributions vibrationnelles au cours de cette thèse.

Le nombre théorique de modes de vibration est néanmoins rarement observé en raison soit de la présence de bandes d'harmoniques, qui sont des multiples d'une fréquences fondamentales, ou encore des bandes de combinaison. D'autres phénomènes par contre peuvent le réduire comme plusieurs modes de vibration dont les fréquences sont trop proches et se superposent, ou alors plusieurs modes de vibration de même fréquences.

De plus, les transitions entre les niveaux de vibration sont des transitions dipolaires électriques et l'intensité d'une bande est alors directement proportionnelle à la variation du moment dipolaire de la molécule au cours de la vibration. Ainsi certains modes de vibration peuvent ne pas être actifs en IR et donc ne présentent pas de bande d'absorption infrarouge.

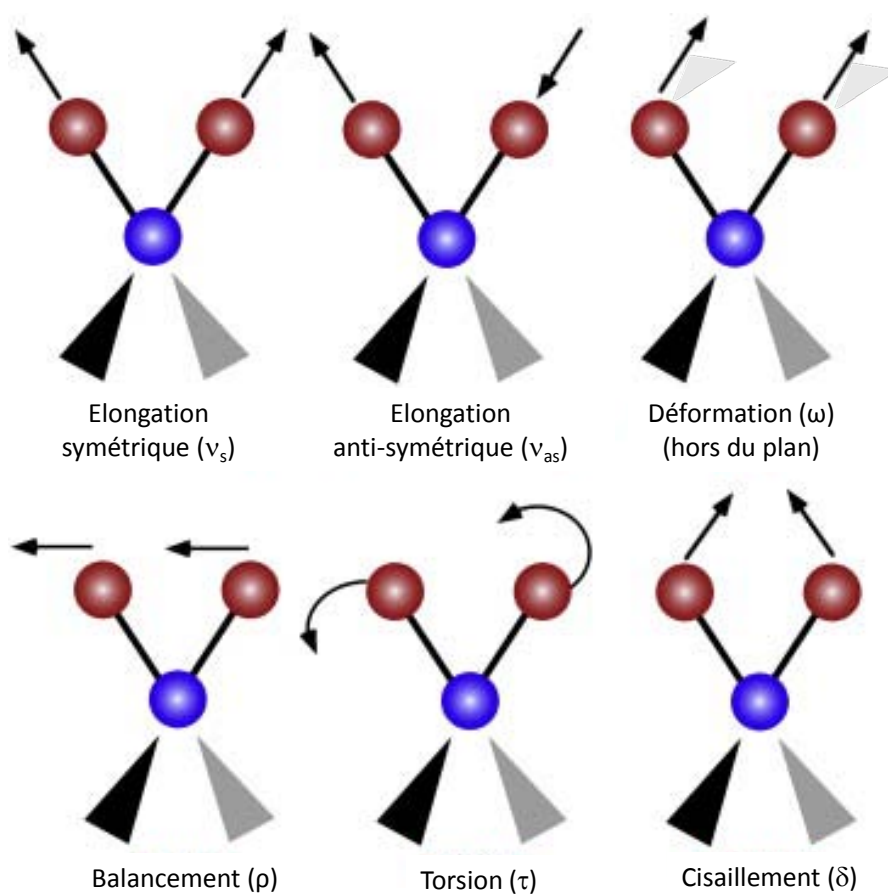


FIGURE D.1 – Les différents modes de vibration.

# Liste des publications liées à cette thèse

---

- Theulé P., Duvernay F., Danger G., Borget F., Bossa J. B., Vinogradoff V., Mispelaer F., and Chiavassa T. Thermal reactions in interstellar ice : a step towards molecular complexity in the interstellar medium, *Advanced Space Research*, accepté, 2013.
- Vinogradoff V., Fray N., Duvernay F., Briani G., Danger G., Cottin H., Theulé P. and Chiavassa T. Importance of thermal activation for hexamethylenetetramine (HMT) formation from simulated interstellar ices, *Astronomy and Astrophysics*, 551, A128, 2013
- Vinogradoff V., Duvernay F., Danger G., Theulé P., Borget F. and Chiavassa T., Formaldehyde and Methylamine reactivity in interstellar ice analogs, *Astronomy and Astrophysics*, 549, A40, 2013
- Vinogradoff V., Rimola A. Duvernay F., Danger G., Theulé P., Chiavassa T. Mechanism of Hexamethylentetramine (HMT) formation in interstellar conditions, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, pp12309, 2012
- Borget F., Danger G., Duvernay F., Chomat M., Vinogradoff V., Theulé P., and Chiavassa T., Aminoacetonitrile characterization in astrophysical-like conditions, *Astronomy and Astrophysics* 541, A114, 2012
- Vinogradoff V., Duvernay F., Farabet M., Danger G., Theulé P., Borget F., Guillemin J.C. and Chiavassa T., Acetaldehyde Solid State Reactivity at Low Temperature : Formation of the Acetaldehyde Ammonia Trimer, *Journal of Physical Chemistry A*, 116 (9), pp 2225 - 2233, 2012
- Vinogradoff V., Duvernay F., Danger G., Theulé P., and Chiavassa T., New insight into the formation of Hexamethylenetetramine (HMT) in interstellar and cometary ice analogs. *Astronomy and Astrophysics* 530, A128, 2011



# Bibliographie

- SS Hong and JM Greenberg. A unified model of interstellar grains-A connection between alignment efficiency, grain model size, and cosmic abundance. *Astronomy and Astrophysics*, 88 :194–202, 1980. (Cité en page 3.)
- D.H. Wooden, S.B. Charnley, and P. Ehrenfreund. Composition and evolution of interstellar clouds. *Comets II*, 1 :33–66, 2004. (Cité en pages 4 et 6.)
- J.P. Williams, L. Blitz, and C.F. McKee. The structure and evolution of molecular clouds : from clumps to cores to the IMF. *Arxiv preprint astro-ph/9902246*, 1999. (Cité en page 5.)
- NZ Scoville and PM Solomon. Radiative transfer, excitation, and cooling of molecular emission lines (CO and CS). *The Astrophysical Journal*, 187 :L67, 1974. (Cité en page 5.)
- S. Bontemps, P. André, S. Terebey, and S. Cabrit. Evolution of outflow activity around low mass embedded young stellar objects. *Disks and Outflows Around Young Stars*, pages 270–275, 1996. (Cité en page 5.)
- P. Andre, D. Ward-Thompson, and M. Barsony. Submillimeter continuum observations of Rho Ophiuchi A-The candidate protostar VLA 1623 and prestellar clumps. *The Astrophysical Journal*, 406 :122–141, 1993. (Cité en page 5.)
- T. Greene. Stellar embryology takes a step forward with the first detailed look at the youngest Sun-like stars. *American Scientist*, 89 :316, 2001. (Cité en page 7.)
- M.G. Burton, JS Lawrence, MCB Ashley, JA Bailey, C. Blake, TR Bedding, J. Bland-Hawthorn, IA Bond, K. Glazebrook, M.G. Hidas, et al. Science programs for a 2-m class telescope at Dome C, Antarctica : PILOT, the Pathfinder for an International Large Optical Telescope. *Publications of the Astronomical Society of Australia*, 22(3) :199–235, 2005. (Cité en page 7.)
- L.E. Snyder. The search for interstellar glycine. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 27(1) :115–133, 1997. (Cité en page 8.)
- Y.J. Kuan, S.B. Charnley, H.C. Huang, W.L. Tseng, and Z. Kisiel. Interstellar glycine. *The Astrophysical Journal*, 593 :848, 2003. (Cité en page 8.)
- LE Snyder, FJ Lovas, JM Hollis, DN Friedel, PR Jewell, A. Remijan, VV Ilyushin, EA Alekseev, and SF Dyubko. A rigorous attempt to verify interstellar glycine. *The Astrophysical Journal*, 619(2) :914, 2005. (Cité en page 8.)
- J.M. Hollis, F.J. Lovas, and P.R. Jewell. Interstellar glycolaldehyde : The first sugar. *The Astrophysical Journal Letters*, 540(2) :L107, 2000. (Cité en page 8.)
- R.J. Trumpler. Spectrophotometric measures of interstellar light absorption. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 42 :267, 1930. (Cité en page 10.)

## BIBLIOGRAPHIE

- T. Kozasa, H. Hasegawa, and K. Nomoto. Formation of dust grains in the ejecta of SN 1987A. II. *Astronomy and Astrophysics*, 249 :474–482, 1991. (Cité en page 10.)
- A.C.A. Boogert and P. Ehrenfreund. Interstellar ices. *arXiv preprint astro-ph/0311163*, 2003. (Cité en page 11.)
- EL Gibb, DCB Whittet, ACA Boogert, and A. Tielens. Interstellar ice : The infrared space observatory legacy. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 151(1) :35, 2004. (Cité en pages 11, 14, 67, 147, 196, 197 et 199.)
- D. Bockelée-Morvan, J. Crovisier, MJ Mumma, and HA Weaver. The composition of cometary volatiles. *Comets II*, 1 :391–423, 2004. (Cité en pages 11 et 32.)
- FC Gillett and WJ Forrest. Spectra of the Becklin-Neugebauer point source and the Kleinmann-Low nebula from 2.8 to 13.5 microns. *The Astrophysical Journal*, 179 :483–491, 1973. (Cité en page 11.)
- A. Leger, J. Klein, S. De Cheveigne, C. Guinet, D. Defourneau, and M. Belin. The 3.1 micron absorption in molecular clouds is probably due to amorphous H<sub>2</sub>O ice. *Astronomy and Astrophysics*, 79 :256–259, 1979. (Cité en page 11.)
- LB d’Hendecourt and M. Jourdain de Muizon. The discovery of interstellar carbon dioxide. *Astronomy and Astrophysics*, 223 :L5–L8, 1989. (Cité en page 11.)
- JH Lacy, F. Baas, LJ Allamandola, CEP Van De Bult, SE Persson, PJ McGregor, CJ Lonsdale, and TR Geballe. 4.6 micron absorption features due to solid phase CO and cyano group molecules toward compact infrared sources. *The Astrophysical Journal*, 276 :533–543, 1984. (Cité en page 11.)
- JH Lacy, JS Carr, N.J. Evans, F. Baas, JM Achtermann, and JF Arens. Discovery of interstellar methane—Observations of gaseous and solid CH<sub>4</sub> absorption toward young stars in molecular clouds. *The Astrophysical Journal*, 376 :556–560, 1991. (Cité en page 11.)
- RJA Grim, F. Baas, JM Greenberg, TR Geballe, and W. Schutte. Detection of solid methanol toward W33A. *Astronomy and Astrophysics*, 243 :473–477, 1991. (Cité en page 11.)
- K.M. Pontoppidan, C. Salyk, G.A. Blake, R. Meijerink, J.S. Carr, and J. Najita. A Spitzer Survey of Mid-infrared Molecular Emission from Protoplanetary Disks. I. Detection Rates. *The Astrophysical Journal*, 720(1) :887, 2010. (Cité en pages 11 et 29.)
- D.C.B. Whittet, W.A. Schutte, A. Tielens, A.C.A. Boogert, T. de Graauw, P. Ehrenfreund, P.A. Gerakines, F.P. Helmich, T. Prusti, and E.F. Van Dishoeck. An ISO SWS view of interstellar ices : first results. *Astronomy and Astrophysics*, 315 :L357–L360, 1996. (Cité en page 13.)
- EL Gibb, DCB Whittet, WA Schutte, ACA Boogert, JE Chiar, P. Ehrenfreund, PA Gerakines, JV Keane, A. Tielens, EF van Dishoeck, et al. An inventory of interstellar ices toward the embedded protostar W33A. *The Astrophysical Journal*, 536(1) :347, 2000. (Cité en pages 13, 196 et 198.)

- ACA Boogert, A. Tielens, C. Ceccarelli, AMS Boonman, EF van Dishoeck, JV Keane, DCB Whittet, and T. de Graauw. Infrared observations of hot gas and cold ice toward the low mass protostar Elias 29. *Astronomy and Astrophysics*, 360 :683–698, 2000. (Cit  en page 13.)
- ACA Boogert, KM Pontoppidan, C. Knez, F. Lahuis, J. Kessler-Silacci, EF Van Dishoeck, GA Blake, J.C. Augereau, SE Bisschop, S. Bottinelli, et al. The c2d Spitzer Spectroscopic Survey of Ices around Low-Mass Young Stellar Objects. I. H<sub>2</sub>O and the 5-8  $\mu$ m Bands. *The Astrophysical Journal*, 678(2) :985, 2008a. (Cit  en page 14.)
- MP Redman, JMC Rawlings, DJ Nutter, D. Ward-Thompson, and DA Williams. Molecular gas freeze-out in the pre-stellar core L1689B. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 337(3) :L17–L21, 2002. (Cit  en page 14.)
- RJ Gould, T. Gold, and EE Salpeter. The Interstellar Abundance of the Hydrogen Molecule. II. Galactic Abundance and Distribution. *The Astrophysical Journal*, 138 :408, 1963. (Cit  en page 15.)
- P. Theule, F. Borget, F. Mispelaer, G. Danger, F. Duvernay, JC Guillemin, and T. Chiavassa. Hydrogenation of solid hydrogen cyanide HCN and methanimine CH<sub>2</sub>NH at low temperature. *Astronomy & Astrophysics*, 534, 2011a. (Cit  en pages 15, 121 et 196.)
- E. Congiu, G. Fedoseev, S. Ioppolo, F. Dulieu, H. Chaabouni, S. Baouche, J.L. Lemaire, C. Lafon, P. Parent, T. Lamberts, et al. No Ice Hydrogenation : A Solid Pathway to NH<sub>2</sub>OH Formation in Space. *The Astrophysical Journal Letters*, 750(1) :L12, 2012. (Cit  en page 15.)
- A. Tielens and W. Hagen. Model calculations of the molecular composition of interstellar grain mantles. *Astronomy and Astrophysics*, 114 :245–260, 1982. (Cit  en page 15.)
- K. Hiraoka, T. Miyagoshi, T. Takayama, K. Yamamoto, and Y. Kihara. Gas-grain processes for the formation of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O : reactions of H atoms with C, O, and CO in the solid phase at 12 K. *The Astrophysical Journal*, 498(2) :710, 1998. (Cit  en page 15.)
- RL Hudson and MH Moore. Laboratory studies of the formation of methanol and other organic molecules by water+ carbon monoxide radiolysis : Relevance to comets, icy satellites, and interstellar ices. *Icarus*, 140(2) :451–461, 1999. (Cit  en pages 15, 22 et 76.)
- N. Watanabe, A. Nagaoka, H. Hidaka, T. Shiraki, T. Chigai, and A. Kouchi. Dependence of the effective rate constants for the hydrogenation of CO on the temperature and composition of the surface. *Planetary and Space Science*, 54(11) :1107–1114, 2006. (Cit  en page 15.)
- N. Watanabe and A. Kouchi. Ice surface reactions : A key to chemical evolution in space. *Progress in surface Science*, 83(10) :439–489, 2008a. (Cit  en page 15.)
- GW Fuchs, HM Cuppen, S. Ioppolo, C. Romanzin, SE Bisschop, S. Andersson, EF Van Dishoeck, and H. Linnartz. Hydrogenation reactions in interstellar CO ice analogues. *Astronomy and Astrophysics*, 505(2) :629–639, 2009. (Cit  en page 15.)
- SE Bisschop, GW Fuchs, EF Van Dishoeck, and H. Linnartz. H-atom bombardment of CO, HCOOH, and CHCHO containing ices. *Astronomy and Astrophysics*, 474(3) :1061–1071, 2007a. (Cit  en pages 15 et 152.)

## BIBLIOGRAPHIE

- E. Herbst and E.F. van Dishoeck. Complex Organic Interstellar Molecules. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 47 :427–80, 2009. (Cité en page 15.)
- S. Ioppolo, HM Cuppen, EF van Dishoeck, and H. Linnartz. Surface formation of HCOOH at low temperature. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 410(2) :1089–1095, 2011. (Cité en pages 15, 76 et 183.)
- H. Hidaka, N. Watanabe, T. Shiraki, A. Nagaoka, and A. Kouchi. Conversion of H<sub>2</sub>CO to CH<sub>3</sub>OH by reactions of cold atomic hydrogen on ice surfaces below 20 K. *The Astrophysical Journal*, 614(2) :1124, 2004. (Cité en pages 15 et 67.)
- A. Dalgarno and S. Lepp. Deuterium fractionation mechanisms in interstellar clouds. *the Astrophysical Journal*, 287 :L47–L50, 1984. (Cité en page 15.)
- N. Crimier, C. Ceccarelli, S. Maret, S. Bottinelli, E. Caux, C. Kahane, D.C. Lis, and J. Olofsson. The solar type protostar IRAS16293-2422 : new constraints on the physical structure. *Astronomy and Astrophysics*, 519, 2010. (Cité en page 17.)
- P. Caselli and C. Ceccarelli. Our astrochemical heritage. *Astronomy and Astrophysics Review*, 20 :56, 2012. (Cité en pages 17, 18, 29 et 30.)
- A.M. Mandell, J. Bast, E.F. van Dishoeck, G.A. Blake, C. Salyk, M.J. Mumma, and G. Villanueva. First Detection of Near-infrared Line Emission from Organics in Young Circumstellar Disks. *The Astrophysical Journal*, 747(2) :92, 2012. (Cité en page 17.)
- A. Natta, T. Prusti, R. Neri, D. Wooden, VP Grinin, and V. Mannings. A reconsideration of disk properties in Herbig Ae stars. *Astronomy and Astrophysics*, 371(1) :186–197, 2001. (Cité en page 17.)
- Y. Aikawa and E. Herbst. Molecular evolution in protoplanetary disks. Two-dimensional distributions and column densities of gaseous molecules. *Astronomy and Astrophysics*, 351 : 233–246, 1999. (Cité en page 18.)
- R.T. Garrod, S.L.W. Weaver, and E. Herbst. Complex chemistry in star-forming regions : An expanded gas-grain warm-up chemical model. *The Astrophysical Journal*, 682(1) :283, 2008. (Cité en page 20.)
- E.A. Bergin and W.D. Langer. Chemical evolution in preprotostellar and protostellar cores. *The Astrophysical Journal*, 486(1) :316, 1997. (Cité en page 20.)
- E. Herbst and W. Klemperer. The formation and depletion of molecules in dense interstellar clouds. *The Astrophysical Journal*, 185 :505–534, 1973. (Cité en page 20.)
- E.A. Bergin. The Chemical Evolution of Protoplanetary Disks. *In book of Physical Processes in Circumstellar Disks Around Young Stars*, ed. P. Garcia, 2011. (Cité en page 20.)
- C. Ceccarelli, A. Castets, E. Caux, D. Hollenbach, L. Loinard, S. Molinari, and A. Tielens. The structure of the collapsing envelope around the low-mass protostar IRAS 16293-2422. *Astronomy and Astrophysics*, 355 :1129–1137, 2000a. (Cité en page 21.)



- S. Bottinelli, C. Ceccarelli, B. Lefloch, J.P. Williams, A. Castets, E. Caux, S. Cazaux, S. Maret, B. Parise, and A.G.G.M. Tielens. Complex molecules in the hot core of the low-mass protostar NGC 1333 IRAS 4A. *The Astrophysical Journal*, 615(1) :354, 2004. (Cité en page 21.)
- KI Öberg, E.F. Van Dishoeck, and H. Linnartz. Photodesorption of ices I : CO, and. *Astronomy and Astrophysics*, 496(1) :281–293, 2009a. (Cité en page 21.)
- GM Muñoz Caro, A. Jiménez-Escobar, JÁ Martín-Gago, C. Rogero, C. Atienza, S. Puertas, JM Sobrado, and J. Torres-Redondo. New results on thermal and photodesorption of CO ice using the novel InterStellar Astrochemistry Chamber (ISAC). *Astronomy & Astrophysics*, 522, 2010. (Cité en page 21.)
- A. Léger, M. Jura, and A. Omont. Desorption from interstellar grains. *Astronomy and Astrophysics*, 144 :147–160, 1985. (Cité en page 21.)
- P. Caselli, E. Keto, E.A. Bergin, M. Tafalla, Y. Aikawa, T. Douglas, L. Pagani, U.A. Yildiz, F.F.S. van der Tak, C.M. Walmsley, et al. First detection of water vapor in a pre-stellar core. *Astrophysical Journal Letters*, 759, 2012. (Cité en page 21.)
- A. Tielens, CF McKee, CG Seab, and DJ Hollenbach. The physics of grain-grain collisions and gas-grain sputtering in interstellar shocks. *The Astrophysical Journal*, 431 :321–340, 1994. (Cité en page 21.)
- G. Pineau des Forêts, DR Flower, and J.P. Chieze. The physical and chemical effects of C-shocks in molecular outflows. In *Herbig-Haro Flows and the Birth of Stars*, volume 182, pages 199–212, 1997. (Cité en page 21.)
- RI Kaiser and K. Roessler. Theoretical and Laboratory Studies on the Interaction of Cosmic-Ray Particles with Interstellar Ices. III. Suprathermal Chemistry-Induced Formation of Hydrocarbon Molecules in Solid Methane (CH<sub>4</sub>), Ethylene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), and Acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). *The Astrophysical Journal*, 503(2) :959, 1998. (Cité en page 21.)
- ME Palumbo, YJ Pendleton, and G. Strazzulla. Hydrogen Isotopic Substitution Studies of the 2165 Wavenumber (4.62 Micron). *The Astrophysical Journal*, 542(2) :890, 2000. (Cité en page 22.)
- RL Hudson, MH Moore, and PA Gerakines. The formation of cyanate ion (OCN<sup>-</sup>) in interstellar ice analogs. *The Astrophysical Journal*, 550(2) :1140, 2001. (Cité en pages 22 et 27.)
- S. Ioppolo, ME Palumbo, GA Baratta, and V. Mennella. Formation of interstellar solid CO after energetic processing of icy grain mantles. *Astronomy and Astrophysics*, 493(3) :1017–1028, 2009. (Cité en page 22.)
- P. Modica and ME Palumbo. Formation of methyl formate after cosmic ion irradiation of icy grain mantles. *Astronomy and Astrophysics*, 519, 2010. (Cité en pages 22, 23 et 25.)
- MH Moore, R. Khanna, and B. Donn. Studies of proton irradiated H<sub>2</sub>O+ CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O+CO ices and analysis of synthesized molecules. *J. Geophys. Res.*, 96 :17–541, 1991. (Cité en page 22.)

## BIBLIOGRAPHIE

- MH Moore, RF Ferrante, and JA Nuth. Infrared spectra of proton irradiated ices containing methanol. *Planetary and space science*, 44(9) :927–935, 1996. (Cité en page 22.)
- MH Moore and RL Hudson. Infrared study of ion-irradiated water-ice mixtures with hydrocarbons relevant to comets. *Icarus*, 135(2) :518–527, 1998. (Cité en page 22.)
- C.J. Bennett, S.H. Chen, B.J. Sun, A.H.H. Chang, and R.I. Kaiser. Mechanical studies on the irradiation of methanol in extraterrestrial ices. *The Astrophysical Journal*, 660(2) :1588, 2007. (Cité en pages 23 et 25.)
- C.J. Bennett and R.I. Kaiser. On the formation of glycolaldehyde (HCOCH<sub>2</sub>OH) and methyl formate (HCOOCH<sub>3</sub>) in interstellar ice analogs. *The Astrophysical Journal*, 661(2) :899, 2007. (Cité en page 23.)
- 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. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11(11) :1838–1845, 2009. (Cité en pages 23 et 152.)
- PA Gerakines, WA Schutte, and P. Ehrenfreund. Ultraviolet processing of interstellar ice analogs. I. Pure ices. *Astronomy and Astrophysics*, 312 :289–305, 1996. (Cité en pages 24, 25, 38, 75, 76 et 85.)
- H. Cottin, M.H. Moore, and Y. Bénéilan. Photodestruction of relevant interstellar molecules in ice mixtures. *The Astrophysical Journal*, 590(2) :874, 2003. (Cité en pages 24, 25, 50, 74, 76 et 134.)
- KI Öberg, R.T. Garrod, E.F. van Dishoeck, and H. Linnartz. Formation rates of complex organics in UV irradiated CH<sub>3</sub>OH-rich ices. *Astronomy and Astrophysics*, 504(3) :891–913, 2009b. (Cité en pages 24, 25, 26, 63, 67, 131 et 182.)
- GA Baratta, G. Leto, and ME Palumbo. A comparison of ion irradiation and UV photolysis of CH<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>OH. *Astronomy and Astrophysics*, 384(1) :343–349, 2002. (Cité en page 25.)
- LJ Allamandola, SA Sandford, and GJ Valero. Photochemical and thermal evolution of interstellar/precometary ice analogs. *Icarus*, 76(2) :225–252, 1988. (Cité en pages 25, 38 et 182.)
- WA Schutte, LJ Allamandola, and SA Sandford. An experimental study of the organic molecules produced in cometary and interstellar ice analogs by thermal formaldehyde reactions. *Icarus*, 104(1) :118–137, 1993. (Cité en pages 26, 38, 42, 69, 70, 71, 75, 78, 80, 85, 86, 93, 94, 134, 167, 182, 184 et 223.)
- M.P. Bernstein, S.A. Sandford, L.J. Allamandola, S. Chang, and M.A. Scharberg. Organic compounds produced by photolysis of realistic interstellar and cometary ice analogs containing methanol. *The Astrophysical Journal*, 454 :327, 1995. (Cité en pages 26, 38, 41, 42, 63, 64, 65, 72, 86, 87, 90, 97, 115, 120, 181, 185, 191, 193, 204, 217 et 223.)
- MP Bernstein, LJ Allamandola, and SA Sandford. Complex organics in laboratory simulations of interstellar/cometary ices. *Advances in Space Research*, 19(7) :991–998, 1997. (Cité en pages 26, 38, 42, 120 et 185.)

- WA Schutte. Production of organic molecules in interstellar ices. *Advances in Space Research*, 30(6) :1409–1417, 2002. (Cité en pages 26, 38, 39 et 185.)
- M. Nuevo, UJ Meierhenrich, L. d’Hendecourt, GM Muñoz Caro, E. Dartois, D. Deboffe, W.H.P. Thiemann, J.H. Bredehöft, and L. Nahon. Enantiomeric separation of complex organic molecules produced from irradiation of interstellar/circumstellar ice analogs. *Advances in space research*, 39(3) :400–404, 2007. (Cité en pages 26 et 39.)
- M. Nuevo, G. Auger, D. Blanot, and L. d’Hendecourt. A detailed study of the amino acids produced from the vacuum UV irradiation of interstellar ice analogs. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 38(1) :37–56, 2008. (Cité en pages 26 et 39.)
- GM. Muñoz Caro and WA. Schutte. UV-photoprocessing of interstellar ice analogs : New infrared spectroscopic results. *Astronomy and Astrophysics*, 412(1) :121–132, 2003. (Cité en pages 26, 38, 41, 42, 64, 87, 94, 120 et 185.)
- 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. *Astronomy & Astrophysics*, 525, 2010. (Cité en page 26.)
- J.B. Bossa, F. Borget, F. Duvernay, G. Danger, P. Theulé, and T. Chiavassa. Solid-State Methylamine VUV Irradiation Study Using Carbon Monoxide as an H Radical Scavenger. *Australian Journal of Chemistry*, 65(2) :129–137, 2012. (Cité en page 26.)
- S. Raunier, T. Chiavassa, F. Marinelli, A. Allouche, and JP Aycard. Reactivity of HNCO with NH<sub>3</sub> at low temperature monitored by FTIR spectroscopy : formation of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> OCN<sup>-</sup>. *Chemical physics letters*, 368(5) :594–600, 2003. (Cité en pages 27, 75, 80, 85 et 86.)
- F. Mispelaer, P. Theule, F. Duvernay, P. Roubin, and T. Chiavassa. Kinetics of OCN<sup>-</sup> formation from the HNCO + NH<sub>3</sub> solid-state thermal reaction. *Astronomy & Astrophysics*, 540, 2012. (Cité en page 27.)
- P. Theule, F. Duvernay, A. Ilmane, T. Hasegawa, O. Morata, S. Coussan, G. Danger, and T. Chiavassa. Kinetics of the OCN<sup>-</sup> and HOCN formation from the HNCO + H<sub>2</sub>O thermal reaction in interstellar ice analogs. *Astronomy & Astrophysics*, 530, 2011b. (Cité en page 27.)
- WA Schutte, ACA Boogert, A. Tielens, DCB Whittet, PA Gerakines, JE Chiar, P. Ehrenfreund, JM Greenberg, EF Van Dishoeck, and TH De Graauw. Weak ice absorption features at 7.24 and 7.41  $\mu$ m in the spectrum of the obscured young stellar object W 33A. *Astronomy and Astrophysics*, 343 :966–976, 1999. (Cité en pages 27, 76, 94, 105, 138, 147, 149, 182, 184, 187, 191 et 223.)
- JA Noble, P Theule, F Borget, G Danger, M Chomat, F Duvernay, F Mispelaer, and T Chiavassa. The thermal reactivity of HCN and NH<sub>3</sub> in interstellar ice analogues. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 428(4) :3262–3273, 2013. (Cité en page 27.)

## BIBLIOGRAPHIE

- J.B. Bossa, P. Theulé, F. Duvernay, F. Borget, and T. Chiavassa. Carbamic acid and carbamate formation in NH : CO ices—UV irradiation versus thermal processes. *Astronomy and Astrophysics*, 492(3) :719–724, 2008a. (Cité en pages 27, 76, 191 et 223.)
- J.B. Bossa, F. Duvernay, P. Theulé, F. Borget, L. d’Hendecourt, and T. Chiavassa. Methylammonium methylcarbamate thermal formation in interstellar ice analogs : a glycine salt precursor in protostellar environments. *Astronomy and Astrophysics*, 506(2) :601–608, 2009a. (Cité en pages 27, 36, 122, 134, 145 et 201.)
- PA Gerakines, MH Moore, and RL Hudson. Carbonic acid production in H<sub>2</sub>O : CO<sub>2</sub> ices. UV photolysis vs. proton bombardment. *Astronomy and Astrophysics*, 357 :793–800, 2000. (Cité en page 28.)
- J.P. Williams and L.A. Cieza. Protoplanetary Disks and Their Evolution. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 49 :67–117, 2011. (Cité en page 29.)
- R. van Boekel, M. Min, C. Leinert, L. Waters, A. Richichi, O. Chesneau, C. Dominik, W. Jaffe, A. Dutrey, U. Graser, et al. The building blocks of planets within the "terrestrial" region of protoplanetary disks. *Nature*, 432(7016) :479–482, 2004. (Cité en page 29.)
- M.J. Mumma and S.B. Charnley. The Chemical Composition of Comets ?Emerging Taxonomies and Natal Heritage. *Astronomy and Astrophysics*, 49(1) :471, 2011. (Cité en pages 29, 33, 67 et 202.)
- D. Bockelée-Morvan. An Overview of Comet Composition. *Proceedings of the International Astronomical Union*, 7(S280) :261–274, 2011. (Cité en page 29.)
- J.S. Carr and J.R. Najita. Organic molecules and water in the planet formation region of young circumstellar disks. *Science*, 319(5869) :1504–1506, 2008. (Cité en page 29.)
- N. Biver, D. Bockelee-Morvan, J. Crovisier, P. Colom, F. Henry, R. Moreno, G. Paubert, D. Despois, and D.C. Lis. Chemical composition diversity among 24 comets observed at radio wavelengths. *Earth, Moon, and Planets*, 90(1) :323–333, 2002. (Cité en page 32.)
- J.M. Greenberg. Making a comet nucleus. *Astronomy and Astrophysics*, 330 :375–380, 1998. (Cité en page 32.)
- O. Groussin, MF A’Hearn, J.Y. Li, PC Thomas, JM Sunshine, CM Lisse, KJ Meech, TL Farnham, LM Feaga, and WA Delamere. Surface temperature of the nucleus of Comet 9P/Tempel 1. *Icarus*, 191(2) :63–72, 2007. (Cité en page 32.)
- S.A. Sandford, J. Aléon, C.M.O.D. Alexander, T. Araki, S. Bajt, G.A. Baratta, J. Borg, J.P. Bradley, D.E. Brownlee, J.R. Brucato, et al. Organics captured from comet 81P/Wild 2 by the Stardust spacecraft. *Science*, 314(5806) :1720–1724, 2006. (Cité en page 33.)
- J.E. Elsila, D.P. Glavin, and J.P. Dworkin. Cometary glycine detected in samples returned by Stardust. *Meteoritics & planetary science*, 44(9) :1323, 2009. (Cité en pages 33, 36 et 121.)

- D.P. Glavin, J.P. Dworkin, and S.A. Sandford. Detection of cometary amines in samples returned by Stardust. *Meteoritics & Planetary Science*, 43(1-2) :399–413, 2008. (Cité en pages 33, 36, 146 et 214.)
- H. Cottin. *Chimie organique de l'environnement cométaire : étude expérimentale de la contribution de la composante organique réfractaire à la phase gazeuse*. PhD thesis, Université Paris XII Val de Marne, 1999. (Cité en page 33.)
- A.J. Brearley. The action of water. *Meteorites and the early solar system II*, 1 :584–624, 2006. (Cité en page 34.)
- J. Oro, J. Gibert, H. Lichtenstein, S. Wikstrom, and DA Flory. Amino-acids, aliphatic and aromatic hydrocarbons in the Murchison meteorite. 1971. (Cité en page 35.)
- A.S. Burton, J.C. Stern, J.E. Elsila, D.P. Glavin, and J.P. Dworkin. Understanding prebiotic chemistry through the analysis of extraterrestrial amino acids and nucleobases in meteorites. *Chemical Society Reviews*, 2012. (Cité en pages 35, 202 et 204.)
- W. Hagen, LJ Allamandola, and JM Greenberg. Interstellar molecule formation in grain mantles : The laboratory analog experiments, results and implications. *Astrophysics and Space Science*, 65(1) :215–240, 1979. (Cité en page 37.)
- VK Agarwal, W. Schutte, JM Greenberg, JP Ferris, R. Briggs, S. Connor, C. Van de Bult, and F. Baas. Photochemical reactions in interstellar grains photolysis of CO, NH<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>O. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 16(1) :21–40, 1985. (Cité en page 37.)
- R. Briggs, G. Ertem, JP Ferris, JM Greenberg, PJ McCain, CX Mendoza-Gomez, and W. Schutte. Comet Halley as an aggregate of interstellar dust and further evidence for the photochemical formation of organics in the interstellar medium. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 22(5) :287–307, 1992. (Cité en pages 38 et 120.)
- J.M. Greenberg and C.X. Mendoza-Gomez. *Interstellar dust evolution : a reservoir of prebiotic molecules*, volume 416. Kluwer Academic Pub, 1993. (Cité en page 38.)
- M.P. Bernstein, J.P. Dworkin, S.A. Sandford, G.W. Cooper, L.J. Allamandola, et al. Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues. *Nature*, 416(6879) : 401–403, 2002. (Cité en page 39.)
- G.M. Muñoz Caro, UJ Meierhenrich, WA Schutte, B. Barbier, A.A. Segovia, H. Rosenbauer, W.H.P. Thiemann, A. Brack, and JM Greenberg. Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues. *Nature*, 416(6879) :403–406, 2002. (Cité en pages 39 et 40.)
- K. Kobayashi, T. Kasamatsu, T. Kaneko, J. Koike, T. Oshima, T. Saito, T. Yamamoto, and H. Yanagawa. Formation of amino acid precursors in cometary ice environments by cosmic radiation. *Advances in Space Research*, 16(2) :21–26, 1995. (Cité en page 39.)
- G Danger, FR Orthous-Daunay, P de Marcellus, P Modica, V Vuitton, F Duvernay, L Flandinet, L Le Sergeant d'Hendecourt, R Thissen, and T Chiavassa. Characterization of laboratory analogs of interstellar/cometary organic residues using very high resolution mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013. (Cité en page 40.)

## BIBLIOGRAPHIE

- Y. Wolman, SL Miller, J. IBAEZ, and J. Oro. Formaldehyde and ammonia as precursors to prebiotic amino acids (Interstellar formaldehyde and ammonia molecules effects on prebiological amino acids evolution). *Science*, 174 :1038, 1971. (Cité en pages 41, 65, 194, 204, 205, 212 et 214.)
- JE Bowey, AJ Adamson, and DCB Whittet. The 10- $\mu$ m profile of molecular-cloud and diffuse ISM silicate dust. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 298(1) :131–138, 2002. (Cité en page 42.)
- M.P. Bernstein, S.A. Sandford, L.J. Allamandola, and S. Chang. Infrared spectrum of matrix-isolated hexamethylenetetramine in Ar and H<sub>2</sub>O at cryogenic temperatures. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(47) :12206–12210, 1994. (Cité en pages 42, 64, 94, 105 et 191.)
- JA Noble, P. Theule, F. Mispelaer, F. Duvernay, G. Danger, E. Congiu, F. Dulieu, and T. Chia-vassa. The desorption of H<sub>2</sub>CO from interstellar grains analogues. *Astronomy & Astrophysics*, 543, 2012. (Cité en pages 42 et 134.)
- L. Le Roy, G. Briani, C. Briois, H. Cottin, N. Fray, L. Thirkell, G. Poulet, and M. Hilchenbach. On the prospective detection of polyoxymethylene in comet 67P/Churyumov–Gerasimenko with the COSIMA instrument onboard Rosetta. *Planetary and Space Science*, 65 :83–92, 2012. (Cité en pages 42 et 78.)
- MH Moore, RL Hudson, and PA Gerakines. Mid-and far-infrared spectroscopic studies of the influence of temperature, ultraviolet photolysis and ion irradiation on cosmic-type ices. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57(4) :843–858, 2001. (Cité en page 51.)
- KJR Rosman and PDP Taylor. Isotopic compositions of the elements 1997. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 27 :1275, 1998. (Cité en page 57.)
- E Hoffmann and V Stroobant. *Mass Spectrometry : Principles and Applications, (2005) Ed.* John Wiley & Sons. (Cité en page 58.)
- MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR Cheeseman, JA Montgomery Jr, T Vreven, KN Kudin, JC Burant, et al. Gaussian 03, revision D. 01. *Gaussian, Inc., Wallingford, CT*, 2004. (Cité en page 58.)
- A.P. Scott and L. Radom. Harmonic vibrational frequencies : An evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(41) :16502–16513, 1996. (Cité en pages 58 et 59.)
- A.D. Becke. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *The Journal of chemical physics*, 98 :1372, 1993. (Cité en page 58.)
- C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2) :785–789, 1988. (Cité en page 58.)

- DA McQuarrie. *Statistical Mechanics*. New York. : Harper and Row, 1976. (Cit  en page 58.)
- J.C. Guillemin and J.M. Denis. Synth se d'imines lineaires non-stabilis es par reactions gaz-solide sous vide (1). *Tetrahedron*, 44(14) :4431–4446, 1988. (Cit  en pages 59, 153 et 154.)
- H. Cottin, C. Szopa, and MH Moore. Production of hexamethylenetetramine in photolyzed and irradiated interstellar cometary ice analogs. *The Astrophysical Journal*, 561 :L139–L142, 2001a. (Cit  en pages 63, 87, 120 et 185.)
- N. Fray, Y. B nilan, H. Cottin, M.C. Gazeau, and J. Crovisier. The origin of the CN radical in comets : A review from observations and models. *Planetary and Space Science*, 53(12) : 1243–1262, 2005. (Cit  en page 65.)
- K. Hiraoka, N. Ohashi, Y. Kihara, K. Yamamoto, T. Sato, and A. Yamashita. Formation of formaldehyde and methanol from the reactions of H atoms with solid CO at 10–20 K. *Chemical physics letters*, 229(4) :408–414, 1994. (Cit  en page 67.)
- N. Watanabe and A. Kouchi. Efficient formation of formaldehyde and methanol by the addition of hydrogen atoms to CO in H<sub>2</sub>O-CO ice at 10 K. *The Astrophysical Journal Letters*, 571 (2) :L173, 2008b. (Cit  en page 67.)
- L.E. Snyder, D. Buhl, B. Zuckerman, and P. Palmer. Microwave detection of interstellar formaldehyde. *Physical Review Letters*, 22(13) :679–681, 1969. (Cit  en page 67.)
- B. Zuckerman, D. Buhl, P. Palmer, and L.E. Snyder. Observations of interstellar formaldehyde. *The Astrophysical Journal*, 160 :485, 1970. (Cit  en page 67.)
- SR Federman and M. Allen. Formaldehyde in envelopes of interstellar dark clouds. *The Astrophysical Journal*, 375 :157–162, 1991. (Cit  en page 67.)
- C. Ceccarelli, L. Loinard, A. Castets, A. Tielens, and E. Caux. The hot core of the solar-type protostar IRAS 16293-2422 : H<sub>2</sub>CO emission. *Astronomy and Astrophysics*, 357 :L9–L12, 2000b. (Cit  en page 67.)
- ACA Boogert, KM Pontoppidan, C. Knez, F. Lahuis, J. Kessler-Silacci, EF Van Dishoeck, GA Blake, J.C. Augereau, SE Bisschop, S. Bottinelli, et al. The c2d Spitzer Spectroscopic Survey of Ices around Low-Mass Young Stellar Objects. I. H<sub>2</sub>O and the 5–8  $\mu$ m Bands. *The Astrophysical Journal*, 678 :985, 2008b. (Cit  en page 67.)
- H. Cottin, MC Gazeau, Y. Benilan, and F. Raulin. Polyoxymethylene as parent molecule for the formaldehyde extended source in comet Halley. *The Astrophysical Journal*, 556(1) :417, 2001b. (Cit  en page 67.)
- H. Cottin, Y. B nilan, M.C. Gazeau, and F. Raulin. Origin of cometary extended sources from degradation of refractory organics on grains : polyoxymethylene as formaldehyde parent molecule. *Icarus*, 167(2) :397–416, 2004. (Cit  en page 67.)
- R. Meier, P. Eberhardt, D. Krankowsky, and RR Hodges. The extended formaldehyde source in comet P/Halley. *Astronomy and Astrophysics*, 277 :677, 1993. (Cit  en page 67.)

## BIBLIOGRAPHIE

- JB Bossa, P. Theule, F. Duvernay, and T. Chiavassa. NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH thermal formation in interstellar ices contribution to the 5-8 micron region toward embedded protostars. *The Astrophysical Journal*, 707 :1524, 2009b. (Cité en pages 69, 70, 71, 75, 78, 80, 85, 86, 91, 94, 96, 123, 124, 130, 131, 134, 165, 173, 175, 185, 187, 196, 198 et 223.)
- G. Danger, F. Duvernay, P. Theulé, F. Borget, and T. Chiavassa. Hydroxyacetonitrile (HOCH<sub>2</sub>CN) Formation in Astrophysical Conditions. Competition with the Aminomethanol, a Glycine precursor. *The Astrophysical Journal*, 756(1) :11, 2012. (Cité en page 70.)
- DM Hudgins, SA Sandford, LJ Allamandola, and AGGM Tielens. Mid-and far-infrared spectroscopy of ices-Optical constants and integrated absorbances. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 86 :713–870, 1993. (Cité en pages 75, 85 et 223.)
- O Kerkhof, WA Schutte, and P Ehrenfreund. The infrared band strengths of CH<sub>3</sub>OH, NH<sub>3</sub> and CH<sub>4</sub> in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures. *Astronomy and Astrophysics*, 346 :990–994, 1999. (Cité en pages 75, 85, 94, 184 et 223.)
- SE Bisschop, GW Fuchs, ACA Boogert, EF van Dishoeck, and H Linnartz. Infrared spectroscopy of HCOOH in interstellar ice analogues. *Astronomy and Astrophysics*, 470(2) :749–759, 2007b. (Cité en pages 75, 80, 85, 93, 94, 101, 105 et 223.)
- Hideo Okabe. *Photochemistry of small molecules*. Wiley New York, 1978. (Cité en page 76.)
- J.A. Noble, F. Dulieu, E. Congiu, and H.J. Fraser. CO<sub>2</sub> Formation in Quiescent Clouds : An Experimental Study of the CO+ OH Pathway. *The Astrophysical Journal*, 735(2) :121, 2011. (Cité en page 76.)
- Stephen P Walch, Charles W Bauschlicher, Alessandra Ricca, and ELO Bakes. On the reaction CH<sub>2</sub>O+ NH<sub>3</sub>-> CH<sub>2</sub>NH+ H<sub>2</sub>O. *Chemical Physics Letters*, 333(1-2) :6–11, 2001. (Cité en pages 87, 89 et 97.)
- 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 (CH<sub>2</sub>NH), ammonia (NH<sub>3</sub>), and hydrogen cyanide (HCN). *Astronomy & Astrophysics*, 535, 2011. (Cité en pages 93, 118 et 202.)
- D.E. Woon. Ab Initio Quantum Chemical Studies of Reactions in Astrophysical Ices 3. Reactions of HOCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> Formed in H<sub>2</sub>CO/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O Ices. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(41) :9478–9481, 2001. (Cité en page 97.)
- D. Courmier, F. Gardebien, C. Minot, and A. St-Amant. A computational study of the water-catalyzed formation of NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH. *Chemical physics letters*, 405(4-6) :357–363, 2005. (Cité en page 97.)
- A. Rimola, M. Sodupe, and P. Ugliengo. Deep-space glycine formation via Strecker-type reactions activated by ice water dust mantles. A computational approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12(20) :5285–5294, 2010. (Cité en page 97.)



- L. Chen and D.E. Woon. A Theoretical Investigation of the Plausibility of Reactions between Ammonia and Carbonyl Species (Formaldehyde, Acetaldehyde, and Acetone) in Interstellar Ice Analogs at Ultracold Temperatures. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011. (Cité en page 97.)
- B. Braillon, M.C. Lasne, J.L. Ripoll, and J.M. Denis. Methanimine. *Nouveau Journal de Chimie*, 6(3) :121–122, 1982. ISSN 0398-9836. (Cité en page 101.)
- Y. Hamada, K. Hashiguchi, M. Tsuboi, Y. Koga, and S. Kondo. Pyrolysis of amines : Infrared spectrum of methyleneimine. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 105(1) :70–80, 1984. (Cité en pages 101 et 105.)
- GM Muñoz Caro, U. Meierhenrich, WA Schutte, W.H.P. Thiemann, and JM Greenberg. UV-photoprocessing of interstellar ice analogs : Detection of hexamethylenetetramine-based species. *Astronomy and astrophysics*, 413(1) :209–216, 2004. ISSN 0004-6361. (Cité en pages 120 et 185.)
- N. Fourikis, K. Takagi, and M. Morimoto. Detection of Interstellar Methylamine by its  $2(0_2) \rightarrow 1(1_0)$  A(a-) State Transition. *The Astrophysical Journal*, 191 :L139, 1974a. (Cité en page 121.)
- RDJ Godfrey, RD Brown, BJ Robinson, and MW Sinclair. Discovery of interstellar methanimine (formaldimine). Technical report, Monash Univ., Melbourne, 1973. (Cité en pages 121 et 146.)
- K. Ogura, CT Migita, and T. Yamada. Photolysis of CH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O mixture : formation of methylamine and ethylenediamine. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 49(1-2) :53–61, 1989. (Cité en page 121.)
- E. Herbst. The rate of the radiative association reaction between CH<sub>3</sub> (+) and NH<sub>3</sub> and its implications for interstellar chemistry. *The Astrophysical Journal*, 292 :484–486, 1985. (Cité en page 121.)
- E.P. Gardner and J.R. McNesby. Vacuum-ultraviolet photolysis of methylamine. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(14) :2646–2651, 1982. (Cité en page 121.)
- Jean-Baptiste Bossa, Fabien Borget, Fabrice Duvernay, Patrice Theule, and Thierry Chiavassa. Formation of Neutral Methylcarbamic Acid (CH<sub>3</sub>NHCOOH) and Methylammonium Methylcarbamate [CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>NHCO<sub>2</sub><sup>-</sup>] at Low Temperature. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(23) :5113–5120, 2008b. (Cité en pages 122 et 138.)
- P.D. Holtom, C.J. Bennett, Y. Osamura, N.J. Mason, and R.I. Kaiser. A combined experimental and theoretical study on the formation of the amino acid glycine (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH) and its isomer (CH<sub>3</sub>NHCOOH) in extraterrestrial ices. *The Astrophysical Journal*, 626 :940, 2005. (Cité en pages 122 et 223.)
- S. Shin, A. Kurawaki, Y. Hamada, K. Shinya, K. Ohno, A. Tohara, and M. Sato. Conformational behavior of N-methylformamide in the gas, matrix, and solution states as revealed by IR and NMR spectroscopic measurements and by theoretical calculations. *Journal of molecular structure*, 791(1) :30–40, 2006. (Cité en page 130.)

## BIBLIOGRAPHIE

- J. Woodall, M. Agúndez, AJ Markwick-Kemper, and TJ Millar. The UMIST database for astrochemistry 2006. *Astronomy & Astrophysics*, 466(3) :1197–1204, 2007. (Cité en pages 134 et 135.)
- T.I. Hasegawa, E. Herbst, and C.M. Leung. Models of gas-grain chemistry in dense interstellar clouds with complex organic molecules. *the Astrophysical Journal Supplement Series*, 82 : 167–195, 1992. (Cité en pages 134 et 136.)
- AC Fantoni and Walther Caminati. Rotational spectrum and ab initio calculations of N-methylformamide. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92(3) :343–346, 1996. (Cité en page 136.)
- Jurgen Hinze and RF Curl. Infrared Spectrum of N-Methylenemethylamine. *Journal of the American Chemical Society*, 86(23) :5068–5070, 1964. (Cité en page 140.)
- BG Gowenlock and KE Thomas. The gaseous equilibrium of 1, 3, 5-trimethylhexahydro-1, 3, 5-triazine and N-methylenemethylamine. *Journal of the Chemical Society B : Physical Organic*, pages 409–410, 1966. (Cité en page 140.)
- KVLN Sastry and RF Curl Jr. Microwave Spectrum of N-Methyl Methylenimine. *The Journal of Chemical Physics*, 41 :77, 1964. (Cité en page 146.)
- Carl A Gottlieb. Detection of Acetaldehyde in Sagittarius. In *Molecules in the Galactic Environment*, volume 1, page 181, 1973. (Cité en page 147.)
- N Fourikis, MW Sinclair, BJ Robinson, PD Godfrey, and RD Brown. Microwave Emission of the 2(11)-2(12) Rotational Transition in Interstellar Acetaldehyde. *Australian Journal of Physics*, 27(3) :425–430, 1974b. (Cité en page 147.)
- Paul F Goldsmith, Dariusz C Lis, Richard Hills, and Joan Lasenby. High angular resolution submillimeter observations of Sagittarius B2. *The Astrophysical Journal*, 350 :186–194, 1990. (Cité en page 147.)
- D Smith and NG Adams. Molecular synthesis in interstellar clouds-Some relevant laboratory measurements. *The Astrophysical Journal*, 217 :741–748, 1977. (Cité en page 147.)
- Chun Ming Leung, E Herbst, and WF Huebner. Synthesis of complex molecules in dense interstellar clouds via gas-phase chemistry-A pseudo time-dependent calculation. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 56 :231–256, 1984. (Cité en page 147.)
- Chris J Bennett, Corey S Jamieson, Yoshihiro Osamura, and Ralf I Kaiser. A combined experimental and computational investigation on the synthesis of acetaldehyde [CH<sub>3</sub>CHO (X 1A')] in interstellar ices. *The Astrophysical Journal*, 624(2) :1097, 2005. (Cité en page 147.)
- A.S. Wexler. *Integrated intensities of absorption bands in infrared spectroscopy*. Taylor and Francis, 1967. (Cité en pages 148 et 152.)
- F. Duvernay, V. Dufaut, G. Danger, P. Theulé, F. Borget, and T. Chiavassa. Chiral molecule formation in interstellar ice analogs : alpha-aminoethanol NH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)OH. *Astronomy & Astrophysics*, 523, 2010. (Cité en pages 148, 151, 152, 165, 168, 175, 196 et 218.)

- I Stolkin, T-K Ha, and Hs H Günthard. N-methylmethyleimine and ethylideneimine : Gas- and matrix-infrared spectra, AB initio calculations and thermodynamic properties. *Chemical Physics*, 21(3) :327–347, 1977. (Cité en page 153.)
- Kazuko Hashiguchi, Yoshiaki Hamada, Masamichi Tsuboi, Yoshinori Koga, and Shigeo Kondo. Pyrolysis of amines : infrared spectrum of ethylideneimine. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 105(1) :81–92, 1984. (Cité en page 153.)
- W.E. Hull, B.D. Sykes, and B.M. Babior. Nuclear magnetic resonance proton study of the aqueous chemistry of acetaldehyde and ammonia. Formation of 2, 4, 6-trimethyl-hexahydro-S-triazine. *The Journal of Organic Chemistry*, 38(17) :2931–2939, 1973. (Cité en pages 154, 156 et 157.)
- A. Novak. Infra-red spectra of acetaldehyde-ammonia. *Spectrochimica Acta*, 16 :1001–1009, 1960. (Cité en pages 156 et 157.)
- Ryan A Loomis, Daniel P Zaleski, Amanda L Steber, Justin L Neill, Matthew T Muckle, Brent J Harris, Jan M Hollis, Philip R Jewell, Valerio Lattanzi, Frank J Lovas, et al. The Detection of Interstellar Ethanimine (CH<sub>3</sub>CHNH) from Observations taken during the GBT PRIMOS Survey. *The Astrophysical Journal Letters*, 765(1) :L9, 2013. (Cité en page 163.)
- S. Gunasekaran, R. Arunbalaji, S. Kumaresan, S. Seshadri, and S. Muthu. Vibrational spectral assignments of paraldehyde by ab initio and density functional methods. *Journal of Molecular Modeling*, 14(5) :375–383, 2008. (Cité en page 168.)
- WR Ward. The vibrational spectra of s-trioxane and paraldehyde-I. *Spectrochimica Acta*, 21 (7) :1311–1331, 1965. (Cité en page 168.)
- A Novak and E Whalley. Infrared spectra and structure of polyaldehyde : III. Polyacetaldehyde et polypropionaldehyde. *Canadian Journal of Chemistry*, 37(10) :1710–1717, 1959. (Cité en page 169.)
- R Kewley. Microwave spectrum of paraldehyde. *Canadian Journal of Chemistry*, 48(5) :852–855, 1970. (Cité en page 173.)
- GB Carter, MC McIvor, and RGJ Miller. Evidence for the formation of a hexahydrotriazine in the condensation of acetaldehyde with methylamine. *Journal of the Chemical Society C : Organic*, pages 2591–2592, 1968. (Cité en page 173.)
- J.R. Brucato, G.A. Baratta, and G. Strazzulla. An infrared study of pure and ion irradiated frozen formamide. *Astronomy and Astrophysics*, 455(2) :395–399, 2006. (Cité en page 184.)
- M.E. Palumbo. The morphology of interstellar water ice. *Journal of Physics : Conference Series*, 6 :211, 2005. (Cité en page 184.)
- Brant M Jones, Christopher J Bennett, and Ralf I Kaiser. Mechanistical Studies on the Production of Formamide (H<sub>2</sub>NCHO) within Interstellar Ice Analogs. *The Astrophysical Journal*, 734(2) :78, 2011. (Cité en page 183.)

## BIBLIOGRAPHIE

- E. Dartois, W. Schutte, TR Geballe, K. Demyk, P. Ehrenfreund, and L. d'Hendecourt. Methanol : The second most abundant ice species towards the high-mass protostars RAFGL7009S and W 33A. *Astronomy & Astrophysics*, 342 :L32–L35, 1999. (Cité en page 196.)
- JV Keane, A. Tielens, ACA Boogert, WA Schutte, and DCB Whittet. Ice absorption features in the 5-8 m region toward embedded protostars. *Astronomy & Astrophysics*, 376(1) :254–270, 2001. (Cité en page 196.)
- A. Strecker. Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper. *Annalen der Chemie und Pharmazie*, 75 :27–45, 1850. (Cité en page 201.)
- A. Strecker. Ueber einen neuen aus Aldehyd - Ammoniak und Blausäure entstehenden Körper (p). *Annalen der Chemie und Pharmazie*, 91 :349–351, 1854. (Cité en page 201.)
- F Borget, G Danger, F Duvernay, M Chomat, V Vinogradoff, P Theulé, and T Chiavassa. Acetonitrile characterization in astrophysical-like conditions. *Astronomy & Astrophysics*, 541, 2012. (Cité en page 202.)
- N. Blazevic, D Kolbah, B. Belim, V. ÔUNJIC, and F. Kajfez. Hexamethylenetetramine, a versatile reagent in organic synthesis. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*, 17 : 1185, 1979. (Cité en pages 208 et 210.)
- Emil Alphonse Werner. LXXII.Methylation by means of formaldehyde. Part I. The mechanism of the interaction of formaldehyde and ammonium chloride ; the preparation of methylamine and of dimethylamine. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 111 :844–853, 1917. (Cité en page 210.)
- Hilton Ira Jones and Ruth Wheatley. The preparation of methylamine. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9) :1411–1415, 1918. (Cité en page 210.)
- Arthur I Vogel. Practical organic chemistry. *Longmans, London*, page 1070, 1956. (Cité en page 210.)
- Mário T Rosado, Maria Leonor TS Duarte, and Rui Fausto. Vibrational spectra of acid and alkaline glycine salts. *Vibrational Spectroscopy*, 16(1) :35–54, 1998. (Cité en pages 212 et 213.)
- P.A. Gerakines, W.A. Schutte, J.M. Greenberg, and E.F. van Dishoeck. The infrared band strengths of H<sub>2</sub>O, CO and CO<sub>2</sub> in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures. *Astronomy and Astrophysics*, 296 :810, 1995. (Cité en page 223.)
- FA Van Broekhuizen, JV Keane, and WA Schutte. A quantitative analysis of OCN formation in interstellar ice analogs. *Astronomy and Astrophysics*, 415(2) :425–436, 2004. (Cité en page 223.)
- PE Hare, K. Harada, and SW Fox. Analyses for amino acids in lunar fines. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, 1 :1799, 1970. (Cité en page 225.)
- D.P. Glavin, J.P. Dworkin, A. Aubrey, O. Botta, J.H. Doty, Z. Martins, and J.L. Bada. Amino acid analyses of Antarctic CM2 meteorites using liquid chromatography-time of flight-mass spectrometry. *Meteoritics & Planetary Science*, 41(6) :889–902, 2006. (Cité en page 225.)





---

### Résumé :

Dans le milieu interstellaire (MIS) les grains de poussière jouent un rôle très important pour la chimie au sein des nuages moléculaires offrant une surface froide sur laquelle les atomes et molécules de la phase gazeuse vont s'accréter, formant un manteau de glace. Les nuages moléculaires sont caractérisés par des basses températures (10-50 K) et sont le lieu de formation des étoiles. Après effondrement gravitationnel du nuage suite à une trop forte densité en son sein, celui-ci devient le lieu de formation d'une nouvelle étoile. L'enveloppe autour de l'étoile évolue en disque dans lequel pourront se former des planètes, astéroïdes, comètes et autres objets d'un système planétaire. Durant cette formation stellaire, les glaces interstellaires (et les molécules qu'elles contiennent) sont alors soumises à plusieurs processus énergétiques (cycle de réchauffement, irradiations par des photons UV ou des particules chargées) qui vont affecter leurs compositions chimiques et finalement augmenter la complexité moléculaire avant leur incorporation dans les différents objets du futur système planétaire. En laboratoire, afin de mieux comprendre l'évolution des molécules, composantes des glaces, nous avons développé une nouvelle approche qui consiste à réaliser des analogues "spécifiques" auxquels un seul processus énergétique à la fois est appliqué. Grâce à ces études spécifiques, nous avons montré que le mécanisme de formation de l'héxaméthylènetétramine (HMT) de 20 K à 300 K à partir du formaldéhyde/ammoniac/acide formique nécessite seulement un processus thermique. L'étape d'irradiation à basse température partant d'une glace de méthanol/eau/ammoniac est nécessaire à la seule formation des molécules clés : le formaldéhyde et l'acide formique provenant de la photolyse du méthanol. Nous avons alors montré l'importance de l'effet thermique longtemps négligé pour la formation de molécules organiques complexes (HMT, aminoalcools, trimères) qui s'avèrent être des molécules plus réfractaires que l'eau. Nos études permettent une meilleure compréhension des processus chimiques qui ont lieu dans la phase solide du MIS. Les molécules organiques complexes étudiées s'avèrent être de bon précurseurs permettant d'expliquer la formation de molécules intéressantes d'un point de vue exobiologique tels les acides aminés.

**Mots clés :** Astrochimie, réactions thermiques, complexité moléculaire, résidues organiques, mécanisme de formation de l'héxaméthylènetétramine (HMT) en phase solide.

---

---

### Abstract :

Dust grains in the interstellar medium (ISM) play an important role in dense molecular clouds chemistry in providing a surface (catalyst) upon which atoms and molecules can freeze out, forming icy mantles. Dense molecular clouds are characterized by low temperature (10-50 K) and represent the birth sites of stars. After a gravitational breakdown, a part of the dense molecular cloud collapses toward the formation of star and subsequently a protoplanetary disk from which planets, asteroids and comets will appear. During this evolution, interstellar organic material inside ices undergoes different range of chemical alterations (thermal cycling process, ultraviolet photons, cosmic rays irradiation) hence increasing the molecular complexity before their incorporation inside precometary ices. In laboratory, in order to better understand the evolution of molecules in interstellar ices, we developed a new approach by making "specifics" interstellar ices analogues submitted to one energetic process at time. Thank to these specifics ice analogues, we showed that the mechanism formation of hexamethylenetetramine (HMT) between 20 K and 300 K from formaldehyde/ammonia/formic acid require only a thermal processing. The photolysis step at low temperature from a methanol/ammonia/water ice analogue is only useful for the formation of the key molecules : formaldehyde and formic acid coming from methanol photolysis. Consequently we showed the importance of thermal reactivity (neglected effect for long time) for the formation of complexes organics molecules (HMT, trimers, aminoalcohols) which are more refractory compounds than water. Our works have many implications in astrophysics since we gave crucial informations on the chemical processes that are happening in solid phase chemistry of the ISM, and on the formation of news molecules which could be incorporated in parent's body of meteorites/comets. We also show some Exobiological implications particularly for the formations of amino acids in the ISM.

**Keywords :** Astrochemistry, thermal reaction, molecular complexity, organics residues, hexamethylenetetramine (HMT) mechanism formation in solid phase.

---